

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par BOUDOUAIA Nacer
Spécialité : Chimie
Option : Chimie des polymères et environnement

Intitulée

**Modification, caractérisation et valorisation d'un
matériau d'origine naturelle le chitosane pour la
dépollution des eaux.**

Soutenue le 31 Mai 2020

Devant le jury composé de :

Présidente:

Mme ABDI-BOUHADJERA Keltoum Pr, UDL SBA

Examineurs :

MR MAHMOUDI Hacene

MR BOUSALEM Smain

MR MORSLI Amine

MR BELLEBIA Sohbi

Pr, Université Hassiba Benbouali de Chlef

Pr, Centre Universitaire de Ain Temouchent

MCA, USTO- Oran

MCA, UDL-SBA

Directrice de thèse : Mme BENGHAREZ Zohra Pr, UDL SBA

Année universitaire : 2019-2020

REMERCIEMENTS

Dernière touche au manuscrit, les remerciements ne sont pas moins importants, en général, c'est par là que commence la lecture. Bien évidemment, une thèse implique, le laboratoire. Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de recherche Matériaux Avancés Physico-chimie pour l'Environnement et la Santé (MAPES) à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, dirigé par Madame la Professeur Zohra BENGHAREZ.

Madame la professeur Zohra BENGHAREZ a dirigé mon travail de thèse, mes grands remerciements lui sont donc attribués pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour son aide qui m'a permis de mener à bien ce travail et pour m'avoir donné l'opportunité d'étudier un tel domaine de recherche. Je tiens à lui exprimer tout mon respect et ma profonde reconnaissance pour avoir été ma directrice de thèse cela restera un profond honneur pour moi d'avoir eu une telle directrice de thèse.

Je remercie profondément, Madame ABDI-BOUHADJERA Keltoum, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail en étant Présidente.

Je suis très heureux que Monsieur MAHMOUDI Hacene, Professeur à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef ait accepté de participer à ce jury et je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur BOUSALEM Smain Professeur au Centre Universitaire de Ain Temouchent, qui a accepté d'examiner et d'être rapporteur de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur MORSLI Amine, Professeur à l'Université USTO qui m'a fait un grand honneur d'accepter de juger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.

Je souhaite aussi remercier Monsieur BELLEBIA Sohbi Maître de conférences à l'Université de Sidi Bel Abbés, qui m'a honoré d'être rapporteur de ma thèse.

Je désire exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble du personnel du laboratoire MAPES, qui m'ont accompagné durant ces années dans une joie tous les jours, et

qui m'ont apporté une aide précieuse tout au long de mon travail. Je n'oublierai pas de remercier A.A. BENDAOUDI, N. NOREDINE, H. SEHIL et S. FARCH.

Enfin, au-delà du laboratoire, il y a la vraie vie, la famille et les amis qui ont tous, sans en être nécessairement conscients, joué à leur échelle un rôle crucial et rendu cette période forte supportable. Je remercie plus particulièrement le Professeur Mustapha MECHAB et Maître Med BOUDOU.

Il faut reconnaître que je n'en serai pas arrivé à ce point sans le soutien constant de ma mère et de ma femme dans les moments de doutes et de découragement. Qu'elles m'excusent pour tous les désagréments que j'ai pu leur causer. Un grand merci pour mon père, mes enfants, mes frères et sœurs pour leurs encouragements et leur soutien.

Bref, un grand merci à tous....

Tables des matières

Liste des figures.	
Liste des tableaux.	
Liste des symboles	
Liste des acronymes	
Introduction Générale	2
Références de l'introduction générale.....	6
Partie I. Revue bibliographique	
I. Biopolymères et Chitosane.....	9
I.1. Les biopolymères	9
I.2. Généralités sur la Chitine et le Chitosane	12
I.3. Extraction de la chitine.....	13
I.3.1. Etape de déprotéinisation	14
I.3.1.1. Méthode Chimique	14
I.3.1.2. Méthode biologique.....	14
I.3.2. Etape de déminéralisation.....	14
I.3.3. Etape de décoloration (blanchiment).....	15
I.3.4. Etape de désacétylation.....	15
I.3.4.1. Méthode chimique	16
I.3.4.2. Méthode enzymatique	17
I.4. Structure et propriétés du chitosane	20
I.4.1. Degré de désacétylation (DDA) ou degré d'acétylation (DA).	20
I.4.2. Solubilité du chitosane	20
I.4.3. Cristallinité.....	21
I.4.4. Masse molaire (M_M).....	21
I.4.5. Viscosité.....	22
I.5. Domaines d'application du chitosane	22
II. Modification et formulation du chitosane	31
II.1. Introduction.....	31
II.2. Modification du chitosane.....	31
II.3. Formulation du chitosane.....	36
II.3.1 Préparation des films	37
II.3.1.1. Méthode humide.....	37
II.3.1.2. Méthode sèche	38
II.3.2. Préparation des billes	38

III.3.3. Préparation des Composites -----	39
II.4. Références Partie I-Chapitre II -----	41
III. Processus d'adsorption	49
III.1. Les colorants -----	49
III.1.1. Introduction -----	49
III.1.2. Définition et structure -----	49
III.1.3. Nature des colorants-----	50
III.1.4. Classification des colorants-----	50
III.1.5. Choix du colorant -----	52
III.1.6. Procédés d'élimination des colorants -----	54
III.1.6.1. Traitement biologique-----	54
III.1.6.2. Traitement chimique -----	54
III.1.6.3. Traitement physique-----	55
III.1.6.3.1. Filtration membranaire -----	55
III.1.6.3.2. Échangeur d'ions-----	55
III.1.6.3.3. Coagulation-Précipitation -----	56
III.1.6.3.4. Adsorption-----	56
III.2. Description du phénomène d'adsorption -----	56
III.2.1. Introduction -----	56
III.2.2. Modes d'adsorption -----	57
III.2.2.1. Adsorption physique-----	57
III.2.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption -----	57
III.2.3. Cinétique d'adsorption -----	58
III.2.3.1. Modèle de Lagergren - Le modèle pseudo premier ordre -----	58
III.2.3.2. Modèle de Blanchard - Le modèle pseudo second ordre-----	59
III.2.3.3. Modèle de Weber et Morris- Modèle de diffusion intra-particulaire -----	59
III.2.3.4. Modèle de Boyd -----	59
III.2.4. Facteurs d'adsorption-----	60
III.2.4.1. Nature de l'adsorbant -----	60
III.2.4. 2. Surface spécifique -----	60
III.2.4.3. Solubilité de l'adsorbat-----	61
III.2.4.4. Structure de l'adsorbat -----	61
III.2.4.5. Porosité -----	61
III.2.4.6. Polarité-----	61

III.2.4.7. La température -----	61
III.2.4.8. Le pH-----	61
III.2.5. Modèles d'isothermes d'adsorption-----	62
III.2.5.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir-----	62
III.2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption-----	63
III.2.5.3. Isotherme de Freundlich-----	64
III.2.5.4. Isotherme d'adsorption d'Elovich-----	65
III.2.5.5. Isotherme d'adsorption de Temkin-----	65
III.2.6. Thermodynamique d'adsorption-----	66
III.3. Références Partie I-Chapitre III -----	67

Partie II. Aspect Expérimental

I. Matériels et méthodes	74
I.1. Réactifs et échantillons standards -----	74
I.2. Extraction du chitosane -----	74
I.2.1. La déprotéinisation -----	74
I.2.2. La déminéralisation -----	75
I.2.3. La désacétylation chimique -----	76
I.3. Formulation du chitosane-----	76
I.3.1. Préparation des films CS-II-----	76
I.3.2. Préparation des billes CS-II -----	77
I.3.3. Modification par Réticulation-----	78
I.3.3.1. Réticulation covalente (Films : CS- terephthaldehyde)-----	78
I.3.4. Préparation des biocomposites CS/SCB-----	79
I.4. Caractérisation des biomatériaux-----	79
I.4.1. Détermination du DDA par conductimétrie et pH-métrie-----	79
I.4.2. Détermination du poids moléculaire-----	80
I.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)-----	81
I.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)-----	82
I.4.5. Diffraction des rayons X (XRD)-----	82
I.4.6. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)-----	82
I.4.7. Point de charge zéro -----	83
I.5. Étude d'adsorption-----	83
I.5.1. Préparation et analyse de l'Eriochrome noir T(EBT)-----	83
I.5.2. Méthodes d'analyse-----	84

I.5.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage-----	84
I.5.4. Protocole expérimentale-----	85
I.5.5. Etude des paramètres -----	86
I.5.5.1. Effet de la concentration initiale du colorant -----	86
I.5.5.2. Effet du pH-----	86
I.5.5.3. Effet de la température-----	86
I.6. Etude du gonflement des Films -----	87
I.6.1. Etude cinétique du gonflement -----	87
I.6.2. Etude thermodynamiques du gonflement-----	87
I.6.3. Mécanisme de diffusion de l'eau dans le film -----	88
I.7. Isothermes d'adsorption -----	88
I.8. Références Partie II. Chapitre I-----	90

Partie III. Résultats et discussions

I. Résultats de l'extraction.....	94
I.1. Caractérisation du chitosane -----	94
I.1.1. Détermination du DDA par mesure conductimétrique et pH-métrique -----	94
I.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)-----	97
I.1.3. Diffraction des rayons X (XRD)-----	98
I.1.4. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)-----	99
I.2. Etude du gonflement du film CS-II-----	100
I.3. Mécanisme de diffusion de l'eau dans le film CS-II-----	102
I.4. Conclusion-----	103
I.5. Références du Partie III-Chapitre I-----	104
II. Modifications chimiques et physiques du chitosane	106
II.1. Modification par réticulation covalente (CS- terephthaldehyde) -----	106
II.1.1. Caractérisation des films CS-terephthaldéhyde (CS-tere)-----	106
II.1.1.1. Examen FTIR des films CS-tere -----	106
II.1.1.2. Etude MEB des films CS-tere -----	107
II.1.1.3. Analyses DRX des films CS-tere -----	108
II.1.1.4. Analyse DSC des films CS-tere-----	109
II.2. Modification par réticulation ionique (CS-SLF et CS-CITR) -----	110
II.2.1. Caractérisation des films CS-SLF et CS-CITR -----	110
II.2.1.1. Examen FTIR des films CS-SLF et CS-CITR-----	111
II.2.1.2. Analyse MEB des films CS-SLF et CS-CITR -----	112
II.2.1.3. Analyse DRX des films CS-SLF et CS-CITR-----	113

II.2.1.4. Analyse DSC des films CS-SLF et CS-CITR-----	114
II. 3. Modifications physiques du CS-Sciure de bois-----	115
II.3.1. Caractérisation des biocomposites CS-SCB-----	115
II.3.1.1. Examen FTIR des biocomposites CS-SCB -----	115
II.3.1.2. Analyse MEB/EDAX des biocomposites CS-SCB-----	116
II.3.1.3. Analyse DSC des biocomposites CS-SCB-----	118
II.4. Etude du gonflement des films -----	119
II.4.1. Paramètres influençant le gonflement -----	119
II.4.1.1. Effet du temps de contact-----	119
II.4.1.2. Effet de la température-----	119
II.4.1.3. Effet du pH-----	121
II.4.1.4. Effet de la salinité -----	123
II.4.2. Etude cinétique et thermodynamiques du gonflement -----	124
II.5. Références Partie III. Chapitre II-----	126
III. Etude de l'Adsorption d'Eriochrome noir T (EBT)	129
III.1. Etude d'adsorption des Films (CS-II, CS-tere, CS-FLF et CS-CITR)-----	129
III.1.1. Etude des paramètres d'adsorption -----	129
III.1.1.1. Effet du temps de contact et concentration initiale de EBT -----	131
III.1.1.3. Effet du pH -----	136
III.1.1.4. Effet de la température -----	139
III.1.1.5 Etude thermodynamique-----	141
III.2. Les isothermes d'adsorptions -----	143
III.3. Testes d'étude d'adsorption des biocomposites CS/SCB -----	144
III.4. Etude comparative -----	147
III.4.1. Comportement du gonflement des films-----	147
III.4.2 Capacités d'adsorption -----	148
III.5. Références Partie III-Chapitres III-----	149
Conclusion générale.	152

LISTE DES FIGURES.

Partie I. Revue bibliographique

- Figure I-01.** Famille des biopolymères biodégradables.
- Figure I-02.** Composition en chitine des carapaces de crustacés.
- Figure I-03.** (a) Chitine et (b) Chitosane.
- Figure I-04.** Désacétylation chimique de la chitine.
- Figure I-05.** Désacétylation enzymatique de la chitine
- Figure I-06.** Procédé d'Extraction de la chitine et chitosane.
- Figure I-07.** Protonation du chitosane.
- Figure I-08.** Dérivés chimiques du chitosane.
- Figure I-09.** Mécanisme réactionnel entre l'amine du CS et le carbonyle du glutaraldéhyde.
- Figure I-10.** Schéma réactionnel de la réticulation du CS et le terephthalaldéhyde.
- Figure I-11.** Réticulation covalente du chitosane par ouverture de cycle de l'épichlorohydrine.
- Figure I-12.** Réticulation du chitosane avec l'Acide sulfurique.
- Figure I-13.** Réticulation du chitosane avec les ions citrates.
- Figure I-14.** Réticulation ionique entre l'alginate de sodium et chitosane.
- Figure I-15.** Structure chimique de la cellulose et hémicellulose.
- Figure I-16.** Groupes chromophores et auxochromes d'un colorant azoïque .
- Figure I-17.** Classifications des isothermes.

Partie II. Aspect Expérimental

- Figure II-01.** Etape de déprotéinisation.
- Figure II-02.** Etape de déminéralisation.
- Figure II-03.** Etape de désacétylation.
- Figure II-04.** Préparation des films CS-II.
- Figure II-05.** Préparation des billes CS-II.
- Figure II-06.** Protocole expérimental de la Réticulation covalente et ionique.
- Figure II-07.** Préparation des biocomposites de CS/SCB.
- Figure II-08.** Schéma réactionnel de la titration du chitosane.
- Figure II-09.** Structure de l'Erichrome noir T (EBT).
- Figure II-10.** Courbe d'étalonnage du EBT par UV-Vis.

Partie III. Résultats et discussions

Figure III-01. Mécanisme de la désacétylation

Figure III-02. Détermination du DDA de CS-I et CS-II par (a) mesures pH-métriques (b) Courbes dérivées ($T = 30\text{ °C}$; $m_{CS}=135\text{mg}$; $C_{HCl}=0,1\text{N}$; $C_{NaOH}=0,05\text{N}$).

Figure III-03. (a) Détermination du DDA de CS-I et CS-II par mesures conductimétriques (b) Détermination du poids moléculaire de CS-I et CS-II par mesures viscosimétriques ($T=30\text{°C}$; $m_{CS}=135\text{ mg}$; $C_{HCl}=0,1\text{ N}$; $C_{NaOH}=0,05\text{ N}$)

Figure III-04. Spectres FTIR des CS-I et CS-II

Figure III-05. Diffractogrammes des rayons X des CS-I et CS-II

Figure III-06. Thermogrammes DSC des CS-I et CS-II

Figure III-07. Étude des effets des paramètres sur le gonflement du film CS-II. (a) Temps de contact (b) pH

Figure III-08. Etude cinétique du gonflement du CS-II film (a) pseudo-premier (b) second ordre

Figure III-09. Tracés de $\log (M_t/M_{\infty})$ par rapport à $\log (t)$ pour le film CS-II

Figure III-10. Schéma réactionnel de la réticulation covalente des films Chitosane-terephthaldéhyde (CS-tere)

Figure III-11. Spectres FTIR des films (a) CS, (b) CS-tere 0,1% et (c) CS-tere 0,2%

Figure III-12. Photographes MEB des films (a) CS, (b) CS-tere 0,1% et (c) CS-tere 0,2%

Figure III-13. Diffractogramme_DRX du film CS-tere 0,1%.

Figure III-14. Thermogrammes DSC des films (a) CS, (b) CS-tere 0,1% et (c) CS-tere 0,2%

Figure III-15. Proposition du schéma réactionnel de la Réticulation ionique CS-SLF et CS-CITR

Figure III-16. Spectres FTIR des films CS-SLF et CS-CITR

Figure III-17. Photographes MEB des films CS-SLF et CS-CITR (plusieurs résolutions).

Figure III-18. Diffractogrammes DRX des films (a) CS-SLF (b) CS-CITR.

Figure III-19. Les thermogrammes DSC des films (a) CS –SLF (b) CS-CITR

Figure III-20. Spectres FTIR des films CS/SCB

Figure III-21. Photographes MEB des biocomposites CS/SCB (plusieurs résolutions)

Figure III-22. Thermogrammes DSC des films CS/SCB

Figure III-23. Étude du temps de contact sur le gonflement des films CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2%, CS-SLF, CS-CITR

Figure III-24. Étude de la température sur le gonflement des films (a) CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2% (b) : CS-SLF, CS-CITR

Figure III-25. Étude de l'effet du pH sur le gonflement des films. (a) : CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2% (b) : CS-SLF, CS-CITR

Figure III-26. Effet de la salinité de CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2%, CS-SLF, CS-CITR (a) KCl, (b) KBr (c) KI.

Figure III-27. Etude cinétique du pseudo-second ordre du gonflement des films (a) CS, CS-tere 0,1%, CS-tere 0,2% (b) CS-SLF et CS-CITR

Figure III-28. Etude thermodynamique du gonflement des films (a) CS, Cs-tere 0,1%, CS-tere 0,2%, (b) CS-SLF et CS-CITR

Figure III-29. Adsorption du EBT sur le CS-II (a)CS-II bille (0,5g) (b) CS-II film (30mg/cm²) ([EBT] =100mg/L ; V=100ml ; Température ambiante; 300trs/min)

Figure III-30. Etude cinétique (a) adsorption de l'EBT sur le CS/commercial et CS-tere 0,1%. (b) pseudo-premier ordre (c) pseudo-deuxième ordre. ([EBT] = 200 mg/L, pH aqueux)

Figure III-31. Effet du temps de contact et la concentration initiale du EBT sur l'efficacité de l'adsorption du CS-II et CS-tere 0,1%

Figure III-32. Effet du temps de contact et la concentration initiale du EBT sur l'efficacité de l'adsorption du CS-SLF et CS-CITR

Figure III-33. Proposition du mécanisme de rétention de EBT sur les films CS-SLFet CS-CITR

Figure III-34. Etude cinétique de l'adsorption EBT sur des films CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR (a) pseudo-second ordre (b) pseudo-premier ordre.

Figure III-35. Effet du pH sur l'efficacité de l'adsorption du EBT de CS-II, CS-tere 0.1%, CS-SLF et CS-CITR.

Figure III-36. Proposition du mécanisme de rétention de EBT sur les films CS-II et CS-tere 0,1%.

Figure III-37. Détermination du pH_{pzc} des films CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR

Figure III-38. Effet de la température sur l'efficacité de l'adsorption du EBT sur les films (a) CS-II, CS-tere 0,1% (b) CS-SLF et CS-CITR.

Figure III-39. Graphique de $\ln K$ contre $1/T$ Des films CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR.

Figure III-40. Isotherme d'adsorption du EBT sur les films CS-II et CS-tere 0.1% (a) tracé de Langmuir (b) tracé de Freundlich.

Figure III-41. (a) Effet de la composition (CS/SCB) sur l'adsorption du EBT. (b) effet de la concentration initiale du EBT.

Figure III-42. Etude de l'ordre réactionnel de l'adsorption de EBT sur les biocomposite CS/SCB.

Figure III-43. Représentation graphique proposée du biocomposite CS/SCB avec le colorant EBT incorporé dans la matrice.

Figure III-44. Comparaison de la capacité de gonflement des films : (CS-commercial ; CS-II extraction ; CS-tere 0,1% & 0,2%; CS-CITR et CS-SLF).

Figure III-45. Comparaison de la capacité d'adsorption des différents biosorbants.

LISTE DES TABLEAUX.

Partie I. Revue bibliographique

Tableau I-01. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Tableau I-02. Classification chimique des principales familles des colorants.

Tableau I-03. Fiche technique du colorant Noir Ériochrome T (EBT).

Tableau I-04. Capacité d'adsorption des différents matériaux pour l'élimination du EBT.

Tableau I-05. Comparaison entre la physisorption et chimisorption.

Partie II. Aspect Expérimental

Tableau II-01. Modèles utilisés pour les études cinétiques et isothermes.

Partie III. Résultats et discussions

Tableau III-01. Caractéristiques de la matière première extraite de la carapace de crevette.

Tableau III-02. Test de solubilité des deux chitosanes CS-I et CS-II obtenus par extraction à 40°C et 90°C respectivement.

Tableau III-03. Paramètres cinétiques du processus de gonflement du CS-II film.

Tableau III-04. Paramètres cinétiques et thermodynamiques du processus de gonflement des films préparés.

Tableau III-05. Paramètres cinétiques de l'adsorption du EBT sur les films CS-II et CS-tere 0,1%

Tableau III-06. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du EBT sur les films CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR

Tableau III-07. Paramètres isothermes d'adsorption pour l'élimination du EBT sur les films CS-II et CS-tere 0.1%.

LISTE DES SYMBOLES

Symboles	Définitions	Unités
Abs	Absorbance	--
AE	Efficacité d'adsorption	%
C	Concentration	mg.L ⁻¹
ka	Constante d'acidité	--
C ₀	Concentration initiale du soluté	mg.L ⁻¹
C _e	Concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption	mg.L ⁻¹
DA	Degré d'acétylation	mg.g ⁻¹
DO	Densité optique	%
ε	Coefficient d'extinction molaire	L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹
ΔG	Variation de l'énergie libre de Gibbs	kJ.mol ⁻¹
I ₀	Intensité de la radiation incidente.	--
I	Intensité de la radiation transmise.	--
I/I ₀	Transmittance de la solution	--
ΔH	Variation d'enthalpie	kJ.mol ⁻¹
ΔH _f	Enthalpie de fusion	J.g ⁻¹
k ₁	Coefficient cinétique d'adsorption de premier ordre	mg.g ⁻¹
k ₂	Coefficient cinétique d'adsorption de deuxième ordre	g.mg ⁻¹ min ⁻¹
K _f	Constante de Freundlich	mg.g ⁻¹
K _{int}	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire	mg.g ⁻¹
K _L	Constante de Langmuir	L.mg ⁻¹
K _T	Constante de Tempkin	L.mg ⁻¹
K & a	Paramètres viscosimétrie sys. (polymère-solvant) à T _{pt} donnée	--
m	Masse de l'adsorbat	g
M _M	Masse moléculaire	g.mol ⁻¹
M _v	Masse moléculaire viscosimétrique moyenne	g.mol ⁻¹
M _n	Masse moléculaire moyenne en nombre	g.mol ⁻¹
M _w	Masse moléculaire moyenne en poids	g.mol ⁻¹
1/n	Intensité de l'adsorption selon l'isotherme de Freundlich	-
η ₀	Viscosité dynamique du solvant	mPa.s
η _{rel}	Viscosité relative	mPa.s
η _{sp}	Viscosité spécifique	mPa.s
η _{int}	Viscosité intrinsèque	m ³ .Kg
pH _i	pH initial	--
pH _f	pH final	--
pH _{pzc}	pH point de charge zéro (pzc)	--
q _e	Quantité d'adsorbat adsorbée par d'adsorbant à l'équilibre.	mg.g ⁻¹
q _m	Capacité maximale de l'adsorbant	mg.g ⁻¹
q _t	Quantité d'adsorbat adsorbée à un temps donnés	mg.g ⁻¹
q _{max}	Capacité maximale d'adsorption théorique	mg.g ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	8,314 J.mol ⁻¹ K ⁻¹
R ²	Coefficient de détermination	--
R _L	Paramètre d'équilibre	--
ΔS	Variation d'entropie	J.mol ⁻¹
S _R	Rapport du gonflement	%
S _e	Quantité d'eau absorbée par le film à l'équilibre.	--
S _t	Quantité d'eau absorbée par le film à l'instant t.	--
σ	Nombre d'onde	cm ⁻¹
T	Température	K
T _c	Température de cristallisation	°C
T _f	Température de fusion	°C
T _g	Température de transition vitreuse	°C
V	Volume de la solution	L

LISTE DES ACRONYMES

Acronymes	Définitions
Abs	Absorbance
ADEME	Agence de l'Environnement et De la Maîtrise de l'Energie
ADN	Acide désoxyribonucléique,
ARN	Acide ribonucléique
BT	Constante liée à la chaleur d'adsorption (constante de Tempkin)
CS	Chitosane
CS-CITR	Chitosane-Citrate tri sodium
CS-SCB	Chitosane-Sciure de bois
CS-SLF	Chitosane-Acide sulfurique
CS-tere	Chitosane-téréphtaldéhyde
EDX	Spectrométrie à Rayons X à dispersion d'énergie
Glc	Motif glucose
GlcN	Glucosamine
GlcNAc	Acétyl-glucosamine
DA	Degré d'acétylation
DDA	Degré de désacétylation
DM	Demineralization
DPr	Deproteinization
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
DRX	Diffraction de Rayon X
EBT	Noir Ériochrome T (Eriochrome Black T)
FTIR	Infra rouge à Transformation de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied chemistry
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
RMN	Résonance Nucléaire Magnétique
PCL	Poly (ϵ -caprolactone)
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PHB	Poly β -hydroxy Butyrate
PHBV	Poly hydroxy-butyrate Co-valérate
PHV	Poly Hydroxy Valérate
PLA	Acide polylactique
TPP	Tripolyphosphate
UV-Vis	Ultra-Violet-Visible

Introduction Générale.

Introduction Générale.

L'environnement et le développement durable sont devenus actuellement une préoccupation majeure pour l'homme et l'opinion publique mondiale, qui sont amenés à agir pour faire face aux challenges du siècle présent, en occurrence, la dégradation de la qualité de vie qui menace les générations futures, l'épuisement des richesses naturelles et la pollution du globe.

Cependant, la nécessité de comprendre les processus intervenant dans ces mécanismes a conduit à de grandes réflexions sur l'environnement et sa préservation à travers de nombreux travaux de recherches dans le domaine fondamental et appliqué.

En effet, l'ancien millénaire, après les conséquences de la révolution industrielle, a connu un grand volume de rejets d'eaux usées déversée dans les rivières, les lacs et les zones côtières. Ce rejet massif et abusif de colorants est un sujet de préoccupation primordiale en raison de leurs effets fatals pour plusieurs formes de vie, créant ainsi une réelle crise dans la vie aquatique en raison de leur nature toxique qui entrave la photosynthèse et provoque un déséquilibre des écosystèmes (1).

Depuis quelques années, une inquiétude croissante est installée à cause des dangers de pollution pour l'équilibre écologique et la santé publique. Pour contourner ces défis, il a fallu développer de nouveaux procédés de dépollution, tout en axant sur la réduction des vecteurs de pollution. De nombreuses méthodes ont été déployées dans le traitement de décoloration, tels que l'adsorption, l'osmose inverse, la précipitation et l'échange d'ions.

Actuellement, plusieurs usines utilisent des colorants dans leurs procédés et consomment à la fois d'importantes quantités d'eau, parmi ces industries celles de la synthèse des colorants, le textile, la papeterie, la tannerie, l'agroalimentaire, la galvanoplastie et le cosmétique.

En outre, l'élimination par adsorption des effluents de colorants toxiques contenant des colorants azoïques a suscité l'intérêt général. En effet, la performance et l'efficacité de

l'adsorption dépend principalement de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et sa régénération.

D'autre part, les ressources sont de plus en plus tendues, ceci a obligé les chercheurs à s'orienter vers les ressources renouvelables d'origine naturelle à faible coût et largement disponibles, afin de développer de nouveaux matériaux appropriés valorisables qui pourrait répondre à cette demande.

Au cours de ces dernières années, les biopolymères provenant de sources naturelles sont considérablement utilisés comme biosorbants. Les coquillages sont des bio-déchets qui pourraient être responsables de la pollution dans les zones côtières. Cependant, ces bio-déchets pourraient être valorisés et utilisés en tant que ressources pour la production de chitine et de chitosane. En raison de sa stabilité chimique, de sa réactivité élevée et de son affinité pour la plupart des colorants, le chitosane a fait l'objet de plusieurs études pour l'élimination des colorants en solution aqueuse (2-3). De nombreuses formulations de chitosane consacrées au traitement des eaux usées sont produites sous forme de films, de microcapsules, de composites, de nanoparticules et de nanofibres pour élargir leurs domaines d'application (4-9). L'utilisation de films de chitosane pour les effluents pollués par les colorants semble être économiquement plus intéressante que le charbon actif (10).

La modification par réticulation est souvent la plus utilisée pour le chitosane, elle se fait par des réactions covalentes entre les groupes fonctionnels existants dans le chitosane avec des composés bi-fonctionnels tel que le terephthalaldehyde qui présente un potentiel intéressant dans plusieurs domaines (11), ou via des interactions électrostatiques avec des espèces de charges opposées, telles que les ions sulfates et citrates (12-13). D'autre part, la sciure de bois est un bio-déchet présente un fort volume pour l'industrie du bois, ce sous produit est actuellement sans valorisation économiquement intéressante, l'élaboration de composites naturels est l'un des axes les plus investigués, plusieurs biomatériaux à base de chitosane et de sciure de bois ont été conçus (14-15).

Le Noir d'Ériochrome (EBT) est un colorant azoanionique aux propriétés toxiques et cancérigènes confirmées, souvent utilisé dans l'industrie du textile (16). Diverses études ont étudié l'élimination de l'EBT des solutions aqueuses par des matrices solides de biosorbants et de nanoparticules (17).

Le présent travail s'inscrit dans cette approche en essayant de formuler, modifier et valoriser des matériaux issus de bio-déchets, particulièrement les carapaces de crustacés, en vue de son utilisation comme biosorbants des polluants organiques et inorganiques, par adsorption, et aussi améliorer leur performance de rétention par modification chimique et physique.

L'objectif de ce travail vise (i) l'extraction de la chitine de source locale: coquille de crevettes, (ii) la production du chitosane par deux méthodes en fonction de la température de désacétylation, (iii) l'évaluation de la composition et des propriétés physicochimiques du chitosane produit à l'aide de mesures adaptées, (iv) la conception de chitosane-film et l'évaluation de son potentiel à éliminer le colorant EBT des solutions aqueuses sous diverses conditions expérimentales en mode batch, (v) la réticulation covalente par du terephthaldehyde, formulation de nouveaux films biosorbants et caractérisation, (vi) la réticulation ionique par deux agents ioniques multivalents les sulfates et les citrates, formulations de nouveaux films biosorbants et caractérisation, (vii) la conception de biocomposites chitosane-sciure de bois, caractérisation et enfin (viii) l'exploration des principaux mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption de EBT sur les bio adsorbants préparés..

Par conséquent, le manuscrit est présenté en trois parties, une revue bibliographique, un aspect expérimental et résultats et discussions, précédé par une introduction générale sur l'état de l'art du thème abordé et les objectifs visés.

La première partie est une revue bibliographique constituée de trois chapitres :

Le premier chapitre décrit les matériaux d'origine naturelle, les biopolymères, en particulier le chitosane, son extraction, l'origine et les propriétés de ce polysaccharide, sa modification chimique et physique sous plusieurs formes et sa valorisation dans la dépollution.

Le deuxième chapitre décrit et définit en détails le processus des différentes modifications physiques et chimiques apportées au chitosane en vue de développer et améliorer sa performance pour l'élimination des polluants.

Le troisième chapitre est une synthèse bibliographique sur les colorants et le processus d'adsorption, suivi par une étude de l'aspect cinétique et thermodynamique des mécanismes de l'équilibre adsorption/désorption et des différentes isothermes décrivant ce processus.

Les aspects expérimentaux de cette étude, à savoir, les produits, le matériel, le protocole d'extraction adopté, la méthodologie utilisée pour la modification et la formulation, ainsi que les différentes techniques de caractérisation sont présentés dans la deuxième partie.

Des résultats et discussions seront présentés et discutés dans la troisième partie répartie aussi en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous exposerons les résultats de l'extraction du chitosane, obtenu par deux voies en changeant la température de désacétylation, leurs caractérisations et identifications par plusieurs méthodes, notamment, par conductimétrie, par pH-métrie, par viscosimétrie, FTIR, DRX et par DSC.

Le deuxième chapitre décrit les biomatériaux préparés, modification et formulation, ainsi que les techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées pour les identifier.

Le troisième chapitre décrit l'étude de la performance et l'efficacité des bio adsorbants préparés sur l'adsorption du EBT choisie comme modèle de polluant organique, en présentant les résultats expérimentaux du processus d'adsorption, de l'aspect cinétique et thermodynamique et des isothermes d'adsorption adoptés.

Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale des principaux résultats obtenus, des perspectives et des recommandations pour une éventuelle application plus large.

Références de l'introduction générale

1. Lee K.M., Abdul Hamid S.B., Lai. C.W. (2015) Multivariate analysis of photo catalytic mineralization of Eriochrome Black T dye using ZnO catalyst and UV irradiation. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 39, 40–48.
2. Jiang X., Sun Y., Liu L., Wang S., Tian X. (2014) Adsorption of C.I. Reactive blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan. *Chem. Eng. J.*, 235, 151–157.
3. Kashif G., Saima S., Muttaqia W., Faiza A., Nik N., Mohd O.A.K. (2016) Functionalization of magnetic chitosan with graphene oxide for removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 152, 520–531.
4. Rizzi V., Longo A., Placido T. (2018) A comprehensive investigation of dye–chitosan blended films for green chemistry applications. *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, 135(10), 45945.
5. Frantz T.S., Silveira N.Jr., Quadro M.S., Andrezza R., Barcelos A.A., Cadaval T.R.S. Jr., Pinto L.A.A. (2017) Cu(II) adsorption from copper mine water by chitosan films and the matrix effects. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 24(6), 5908–5917.
6. Tong K. (2017) Preparation and biosorption evaluation of *Bacillus subtilis*/alginate chitosan microcapsule. *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 10, 35–43.
7. Xie J., Li C., Chi L., Wu D. (2013) Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel*, 103, 480–485.
8. Sivakami M.S., Gomathi T., Venkatesan J., Jeong H.S., Kim S.K., Sudha P.N. (2013) Preparation and characterization of nanochitosan for treatment wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 204–212.
9. Nthunya L.N., Masheane M.L., Malinga S.P., Nxumalo E.N., Mhlanga S.D. (2017) Environmentally benign chitosan-based nanofibres for potential use in water treatment. *Cogent Chemistry*, 3(1), 1357865.
10. Sadeghi-Kiakhani M., Arami M., Gharanjig K. (2013) Preparation of chitosanethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 406–415.
11. Wan S., Gándara F., Asano A., Furukawa H., Saeki A., Dey S.K., Yaghi O.M. (2011) In: *Chemistry of Materials*, 23(18), 4094–4097.
12. Berthold A., Cremer K., Kreuter J. (1996) Preparation and Characterization of Chitosan Microspheres as Drug Carrier for Prednisolone Sodium Phosphate as Model for Antiinflammatory Drugs, *J. Controlled Release*, 39, 17–25.

13. Chen S., Liu M., Jin S., Wang B. (2008) Preparation of Ionic-crosslinked Chitosan-based Gel Beads and Effect of Reaction Conditions on Drug Release Behaviors, *Int. J. Pharm.*, 349, 180–187.
14. Vignesh K.P., Sekar M., Bashek A., Priya V.S. (2013) Comparison of equilibrium kinetic and thermodynamic Studies of chitosan coated Sawdust activated Carbon with Sawdust activated carbon for the removal of Pb(II) from aqueous solutions, 1(2), 77-91.
15. Begum K.M.T.M., Alhaji N.M.I. (2013) Adsorption efficiency of sawdust in activated and surface modified Forms-A comparative study, 2(4), 1364-1369
16. De Luna M.D.G., Flores E.D., Genuino D.A.D., Futralan C.M., Wan M.W. (2013) Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls - Optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(4), 646–653
17. Moeinpour F., Alimoradi A., Kazemi M. (2014) Efficient removal of Eriochrome black-T from aqueous solution using NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 12(1), 112.

Partie I

Revue bibliographique

Dans cette partie, une revue bibliographique est détaillée en trois chapitres:

- Le **premier chapitre** décrit les biopolymères, en particulier le chitosane.
- Le **deuxième chapitre** décrit les différentes modifications physiques et chimiques apportées aux chitosane.
- Le **troisième chapitre** est une synthèse bibliographique détaillée sur les colorants et l'adsorption.

I. Biopolymères et Chitosane.

I.1. Les biopolymères.

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

On distingue cinq types: les polysaccharides (amidon, cellulose), les polypeptides et les protéines (caséine, gélatine...), les polyterpènes appelés aussi élastomères hydrocarbonés (caoutchouc naturel, gutta-percha), les polynucléotides (ADN, ARN) et les polyhydroxyalcanoate (PHB, PLA, PGA, PCL).

Pendant ces trois dernières années, la production mondiale des biopolymères à connue une progression permanente supérieure à 2 million de tonnes et elle devrait continuer à augmenter dans les années à venir, alors qu'elle se limitait, pendant les années 1990, à la fabrication des emballages (1). Cependant, le concept de la durabilité impose des choix stratégiques ce qui fait élargir leur utilisation. En effet, ces dernières années, les biopolymères se trouvent très présents dans notre quotidien, notamment dans l'agriculture, le bâtiment, le cosmétique, le médical et plusieurs applications industrielles grâce à leur biodégradabilité, leur biocompatibilité, leurs propriétés mécaniques et leur caractère biologique.

La biodégradabilité désigne la possibilité d'un matériau à se dégrader sous l'action des enzymes produites par des micro-organismes. Parmi les biopolymères biodégradables, on classe trois grandes familles illustrées dans la Figure I-01 :

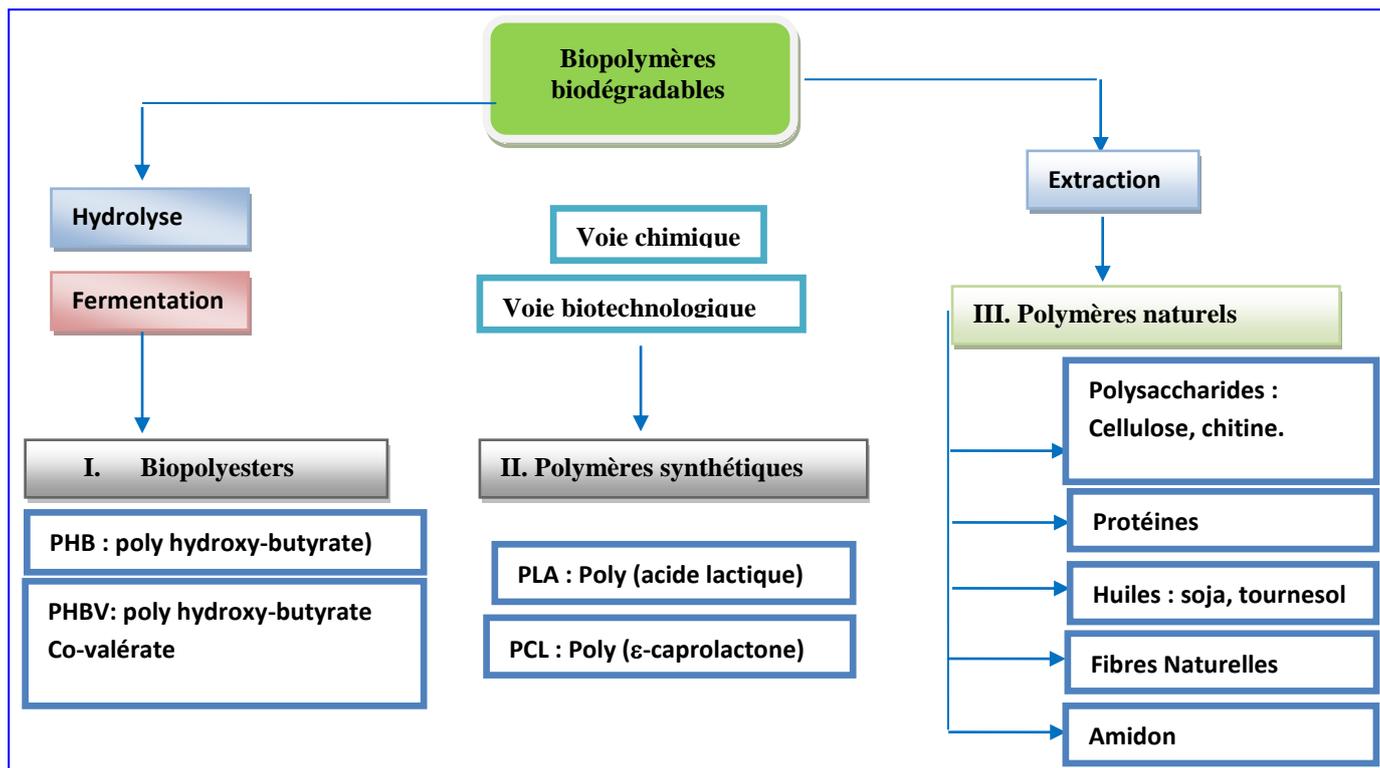


Figure I-01. Famille des biopolymères biodégradables.

Les polysaccharides sont actuellement les biopolymères les plus utilisés, appelés aussi famille des glycanes, ils sont formés de monosaccharides liés entre eux par des liaisons glucidiques: 1,4- β -glycosides (cellulose) ou ramifiées liés par des 1,4- β -glycoside et 1,6- α -glycoside (glycogène). Ils se divisent en homo-polysaccharides (homoglycanes) ayant le motif répétitif monosaccharide et hétéro-polysaccharides (hétéroglycanes ou hémicelluloses) présentant différents types d'unités. Trois origines sont discernées, des polysaccharides végétales (cellulose, amidon, alginates, carraghenanes), animales (chitine) et bactériennes (xanthane, gellane) qui présentent tous ses propriétés physico-chimiques et biologiques exploitables, l'aspect économique, leurs disponibilités dans nos marchés locaux, en plus de leurs abondances sont des conditions essentiellement liées à leurs exploitations.

Les coquillages sont des bio-déchets qui pourraient être un facteur important dans la pollution côtière. Cependant, ces biodéchets pourraient être valorisés et utilisés comme étant une matière première pour la production de chitine et de chitosane, au moyen de trois étapes d'extraction, à savoir la déminéralisation, la déprotéinisation et la désacétylation (2).

La chitine, en tant que polysaccharide de poids moléculaire élevé, est le deuxième composé organique le plus abondant sur terre après la cellulose (3). Elle est présente dans les coquilles d'animaux marins, tels que les crevettes, les homards, les coquilles d'insectes et dans les parois de plusieurs champignons et levures (Figure I-02). Elle forme des liaisons covalentes avec les protéines et le réseau complexe de la carapace formé principalement de carbonate et phosphate de calcium. (4-5)

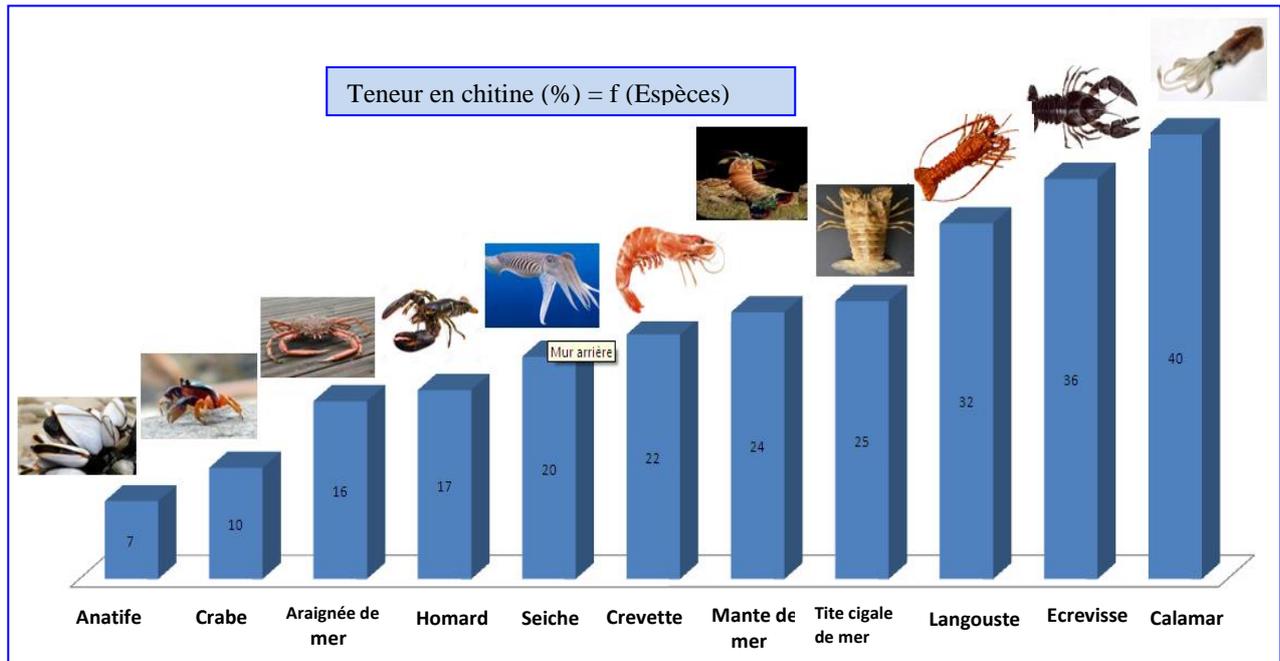


Figure I-02. Composition en chitine des carapaces de crustacés (6).

La composition des bio-déchets de crustacés est liée directement au sexe des espèces, à leurs conditions environnementales de croissance, ainsi que leur alimentation. En plus, une partie de la variation remarquée est due aux techniques analytiques employées pour la détermination de la composition du bio-déchet. Pendant longtemps, ces bio-déchets de l'industrie agroalimentaire étaient simplement rejetés dans le large après décorticage. Actuellement, la production mondiale annuelle de chitine/chitosane est estimée à 10^9 - 10^{10} tonnes, beaucoup moins importante que la cellulose (7-8).

Vu l'intérêt scientifique majeur que présente le chitosane dans plusieurs domaines comme celui de l'environnement, le biomédical-pharmaceutique, l'agriculture, l'agroalimentaire, l'industrie du textiles et du papier...etc. Le reste de notre étude s'intéresse en particulier au chitosane.

I.2. Généralités sur la Chitine et le Chitosane.

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique (Nancy-France) a été le premier à isoler une substance fibreuse d'un certain type de champignons insolubles dans les solutions aqueuses d'acides. En 1823, cette substance nommée chitine provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe a été trouvée dans certains insectes coléoptères. En 1859, le Professeur C. Rouget a remarqué que la chitine présente une différence de solubilité après un traitement basique. Cependant, en 1894, Hoppe Seyler a isolé et confirmé la forme désacétylée de la chitine et lui a donné le nom du chitosane (9-10). De nos jours, la chitine et le chitosane sont des biomatériaux renouvelables se trouvent abondamment dans la nature.

La chitine est une fibre naturelle de nature cristalline de la famille des polysaccharides azotés. La formule chimique de la chitine est très proche de celle de la cellulose, la seule différence entre les deux structures est la présence de l'acétamide sur le C2 dans la chitine remplacé par l'hydroxyle dans la cellulose (Figure I-03).

La chitine est un polymère linéaire de haut poids moléculaire constitué d'une répétition des motifs D-glucosamines (GlcN) et N-acétyl-D-glucosamines (GlcNac) liés par des ponts osidiques β (1 \rightarrow 4). C'est un matériau azoté blanc, souple, perméable à l'eau et à l'air, biodégradable et biocompatible. Elle est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques grâce à sa nature hydrophobe. En générale, son degré d'acétylation est environ 90% et plus.

Le chitosane est un polysaccharide cationique, semi-cristallin très peu répandu dans les sources marines (11), il provient essentiellement de la désacétylation de la chitine. Il possède une chaîne linéaire des unités répétitives de 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose et 2-acétamido-2-deoxy-D-glucopyranose, liées par des liaisons osidiques de type β (1 \rightarrow 4), dont le degré de désacétylation est supérieur à 50%. Le chitosane est un matériau naturel avec un aspect solide floconneux, blanc et inodore de haut poids moléculaire, non toxique, renouvelable, biodégradable et biocompatible. Il possède également une réactivité chimique et biologique importante. Il présente aussi des propriétés diverses telle que la chélation, le pouvoir filmogène et la capacité d'adsorption.

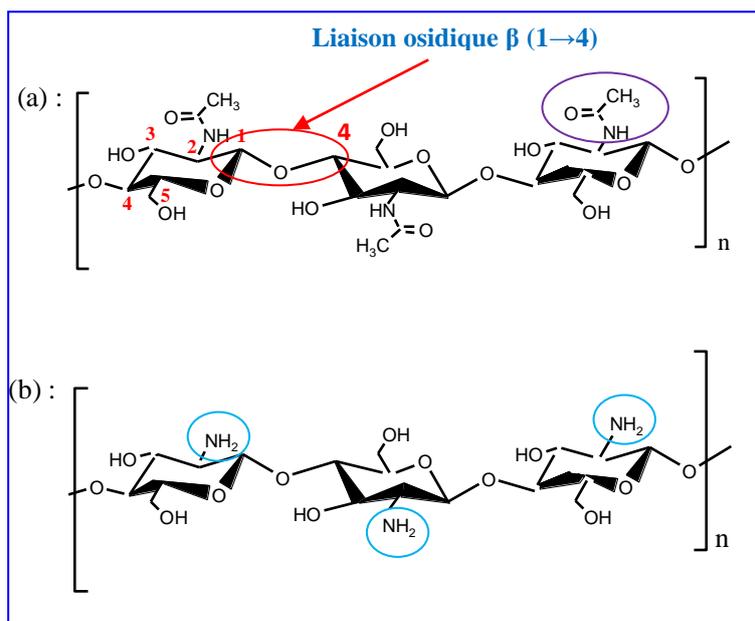


Figure I-03. (a) Chitine et (b) Chitosane (3).

En générale la structure de la chitine et du chitosane son définis structurellement par trois principaux groupements fonctionnels réactifs, dans les quels sont identiques au niveau des groupements hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C3 et le carbone C6, et se diffère au niveau des groupements en position C2, acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane (Figure I-03). Ces derniers sont également caractérisés par la fraction des groupements N-acétamide résiduels appelée degré d'acétylisation, noté DA. Dans le cas du chitosane, on préfère utiliser le degré de désacétylation, noté DDA qui correspond à la quantité relative des groupements acétyles retirer à la macromolécule de la chitine lors de la préparation du chitosane (12-13). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour les modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés chimiques, mécaniques et biologiques. Étant donner que se sont des polymères, la chitine et le chitosane sont connus par la longueur de leurs chaines d'une masse moléculaire (M_M) exprimé en poids (M_W) et en nombre (M_N) (14-15).

I.3. Extraction de la chitine.

La chitine se trouve dans les crustacés, sous forme de complexes chitine/protéines/minéraux, plusieurs protocoles d'extraction à partir des exosquelettes ont été proposés.

En générale, la méthode d'extraction du chitosane se fait par un procédé chimique acido-basique qui consiste à éliminer les protéines, les minéraux et la couleur en trois étapes.

Ce protocole se précède par un prétraitement des carapaces lavage, séchage et broyage. Le produit obtenu est conservé puis stocké.

Les étapes d'extraction de la chitine suivent deux étapes principales, la déprotéinisation et la déminéralisation plus une étape supplémentaire de blanchiment ou de décoloration, suivie par une troisième étape de désacétylation pour obtenir le chitosane.

I.3.1. Etape de déprotéinisation.

Cette étape consiste à éliminer les 30 à 40 % des protéines présents dans la chitine sous forme de chitino-protéines liées par des liaisons covalentes à la chitine dans une solution aqueuse. Cette étape peut se faire par deux façons: une méthode chimique sévère ou une méthode biologique douce.

I.3.1.1. Méthode Chimique.

Elle se fait en milieu basique à température élevée à fin de solubiliser les protéines, en utilisant des bases courantes comme: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , CaHSO_3 , Na_3PO_4 , Na_2S ou le plus souvent utilisée NaOH . Plusieurs modes opératoires ont été développés en variant la température du milieu de 25 à 100 °C, la durée du traitement alcalin de 0,5 à 72 heures et la concentration du milieu basique de 0,1 et 5 M.

Cette variation des conditions opératoires est liée principalement aux liaisons entre les protéines et la chitine différente d'une espèce à une autre (16-17).

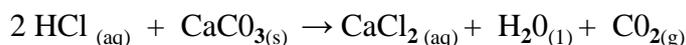
I.3.1.2. Méthode biologique.

Cette méthode est plus douce utilisant des réactifs non dangereux pour la santé humaine et l'environnement comme les enzymes ou les bactéries plutôt que des agents chimiques sévères. Elle se fait par des protéases pour la dégradation des protéines en peptides solubles dans l'eau. Cependant, le coût élevé des protéases et bactéries, limite l'application industrielle des méthodes biologiques (18).

I.3.2. Etape de déminéralisation.

Cette étape consiste à éliminer par un traitement acide sous agitation les 30 à 50 % de carbonate de calcium présentes dans les carapaces des crustacés. Elle se fait à température

ambiante à des temps de réactions compris entre 1 à 48h, en milieu acide en utilisant: HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, HCOOH et HCl à des concentrations de 1 à 10 M. le HCl est le plus couramment employé (11,13), suivant la réaction ci-dessous:



Au cours de cette étape, le dégagement du CO₂ provoque la production d'une grande quantité de mousse. En revanche, l'addition recommandée d'un agent anti-moussant limite le débordement de la solution qui permet une libération plus constante du gaz (19). Ce traitement est suivi par un lavage répété, puis une filtration jusqu'à obtenir un produit neutre.

I.3.3. Etape de décoloration (blanchiment).

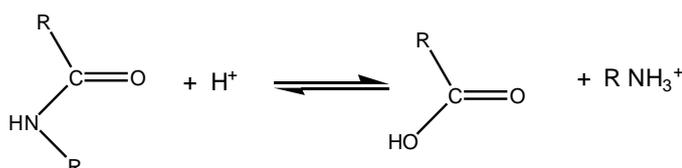
La présence de certains pigments dans les carapaces donne sa couleur rose-orangé. La décoloration est une étape supplémentaire facultative à pour but de minimiser les fortes interactions entre la chitine et les pigments, en outre, éliminer les pigments résiduels comme les caroténoïdes, elle se fait par des agents oxydants (agent de blanchiment) tels que : KMnO₄, NaOCl, SO₂, NaHSO₃, Na₂S₂O₄, l'acétone, l'éthyle-acétate, l'acide oxalique ou H₂O₂ seule ou mélangé avec du HCl, dont la concentration est comprise entre 0,1 et 33 %. Au cours de cette étape, les agents de blanchiment ne doivent en aucun cas avoir varié les paramètres physico-chimiques de la chitine et du chitosane (20).

La chitine est ensuite désacétylée pour obtenir le chitosane.

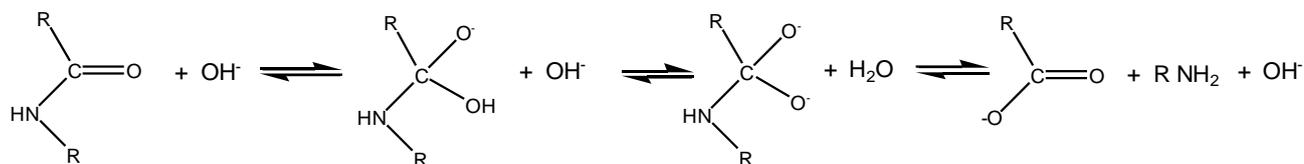
I.3.4. Etape de désacétylation.

Le désacétylation de la chitine peut être hydrolysée en milieu acide ou basique suivant des mécanismes fondamentalement différents (21):

Hydrolyse acide:



Hydrolyse basique:



Dans un milieu alcalin, deux ions hydroxydes sont nécessaires pour effectuer la désacétylation, au départ, une attaque du premier OH^- sur le carbone acyle de l'amide, suivie par un second OH^- qui déprotonise l'anion intermédiaire tétraédrique résultant, pour former ensuite un di-anion, qui s'effondre à son tour en donnant les produits. A des concentrations basiques faibles inférieures à 35%, la réaction est lente résultant un DDA faible à des températures élevées (22).

Il a été aussi rapporté dans les travaux antérieurs (23-25) que la chitine a été dissoute dans une solution alcaline relativement diluée, par agitation prolongée selon un procédé homogène et lent à des températures inférieures à 40°C , la désacétylation produisait du chitosane avec une distribution aléatoire parce que la chitine précipite à des températures plus élevées.

Par conséquent, la désacétylation est généralement effectuée à haute température dans des solutions fortement alcalines (50% de NaOH). Lamarque et al. ont pu obtenir un chitosane ayant un DDA et poids moléculaire élevés à partir d'une désacétylation à plusieurs étapes (26).

Cette étape se fait par une hydrolyse des groupements acétyles en groupes aminés. Elle peut être effectuée par deux méthodes chimique et enzymatique (27-28).

I.3.4.1. Méthode chimique.

Elle se fait par hydrolyse en milieu fortement basique souvent par NaOH ou KOH (concentré à 40-50%) à haute température. Le rendement de la désacétylation alcaline dépend des deux étapes précédentes, de la quantité, la densité et la taille de la chitine (27), elle dépend aussi, des conditions opératoires tels que: la température, le temps réactionnel, la concentration de la base et l'atmosphère (air ou azote). Ce processus suit le schéma réactionnel représenté sur la Figure I-04 :

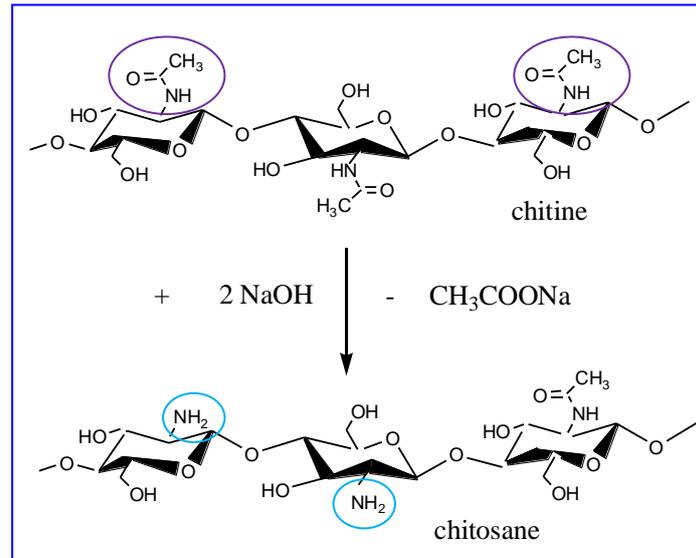


Figure I-04. Désacétylation chimique de la chitine.

I.3.4.2. Méthode enzymatique.

Elle utilise des enzymes appelés chitine-désacétylases isolées à partir de nombreux organismes comme des champignons (*Mucor rouxii*, *Aspergillus nidulans*, *Colletotrichum lindemuthianum* et *Azorhizobium caulinodans*).

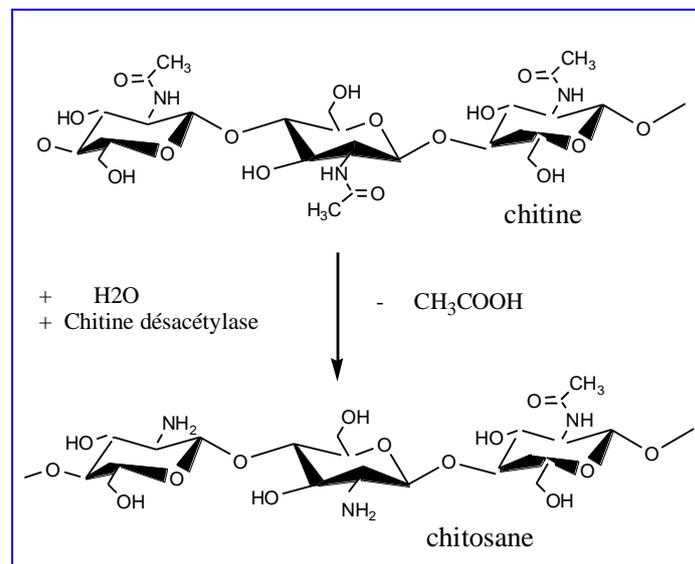


Figure I-05. Désacétylation enzymatique de la chitine

Cette technique est moins utilisée en raison du coût très élevé des enzymes, par conséquent, elle reste peu développée à l'échelle industrielle. Ce processus suit le schéma

réactionnel ci-dessus (Figure I-05). Le chitosane obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée jusqu'à la neutralisation, puis il est séché.

La désacétylation permet d'obtenir un chitosane avec un degré de désacétylation supérieur ou égale à 60% avec des propriétés différentes à celles de la chitine, en particulier sa solubilité en milieu acide à $\text{pH} < 6,5$. La variation des conditions opératoires du traitement notamment la température et le temps de désacétylation permet d'obtenir des différents chitosane à partir d'une même chitine.

Les quatre étapes citées ci-dessus sont souvent empiriques et varient avec le degré de minéralisation des carapaces, les saisons et les conditions de températures (29). Dans le cas du chitosane, on préfère utiliser le degré de désacétylation, noté DDA qui correspond à la quantité relative des groupements acétyles retirés à la macromolécule de la chitine lors de la préparation du chitosane (30).

Le processus général d'extraction est schématisé dans la figure (I-06):

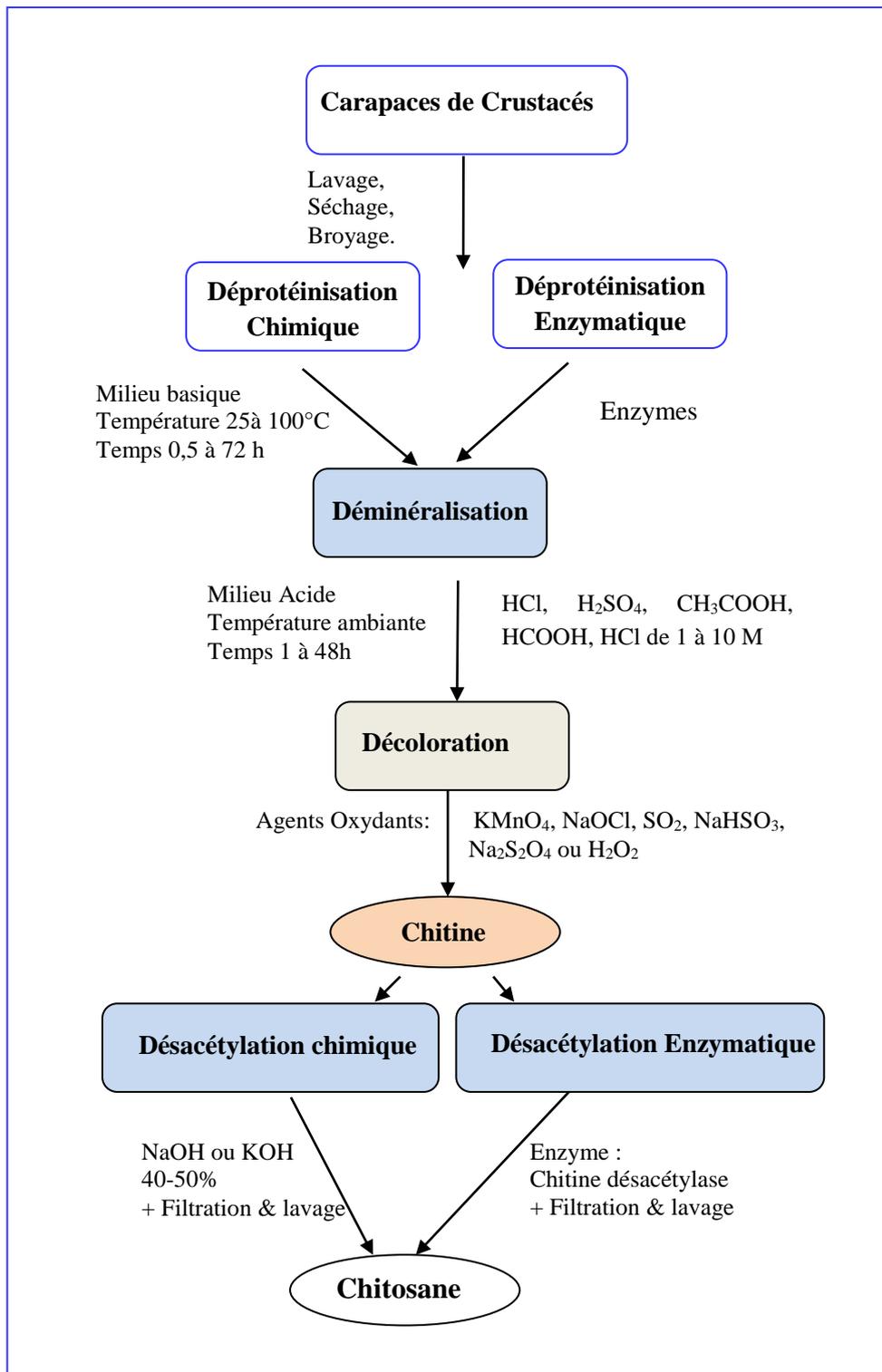


Figure I-06. Procédé d'extraction de la chitine et chitosane (31)

I.4. Structure et propriétés du chitosane.

I.4.1. Degré de désacétylation (DDA) ou degré d'acétylation (DA).

La désacétylation est l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. La présence des groupes acétylés est principalement la seule différence structurelle entre la chitine et le chitosane ceci est traduit structurellement par le degré d'acétylation (DA), ou le degré de désacétylation (DDA).

Le degré d'acétylation (DA) est le rapport entre la fonction acétylée et celle non acétylée, par contre le degré de désacétylation (DDA) présente la quantité des groupements acétylés disparus dans la chitine, c'est la caractéristique la plus importante du chitosane, en matière de ses propriétés physico-chimiques, sa biodégradabilité et son activité biologique (32). Le DDA peut être déterminé par diverses méthodes, par rapport à son état physique à l'état solide: La spectroscopie infrarouge (FTIR) (33), l'analyse élémentaire (34), la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN) (35), en solution : par dosage UV (36), par RMN du liquide (37), par titrage colloïdale (38), par titrage volumétrique, par dosage conductimétrique et par pH métrique (26).

I.4.2. Solubilité.

Le chitosane possède des fonctions amines primaires, Sorlier et al. ont trouvé un pKa allons de 6,3 à 7,2, soluble seulement dans des solutions acides (pH < 6,0), et insoluble dans l'eau, dans les acides concentrés, les bases et dans les solvants organiques (39).

A pH faible, le chitosane subit une protonation des fonctions amines (en ammoniums) est deviennent chargées positivement, le chitosane devient alors un polyélectrolyte cationique hydrosoluble, cette protonation explique son gonflement, sa dissolution et la diminution de sa cristallinité. Le chitosane est soluble dans la plupart des acides minéraux dilués comme: HCl, HNO₃, H₃PO₄, il est aussi soluble dans les acides organiques comme l'acide acétique, maléique et lactique, mais insoluble dans les acides ramifiés comme: l'acide citrique, tartrique et l'EDTA (40-41). Le CH₃COOH dilué (0,1-1%) est le plus utilisé pour la dissolution du chitosane, selon les réactions présentées sur la figure I-07.

A pH élevé, les amines ne sont plus ionisés et le chitosane se précipite et devient insoluble.

Le chitosane est connu comme le seul polyélectrolyte cationique d'origine naturelle, contrairement aux autres biopolymères qui sont généralement anioniques (42). Rinaudo et al. ont montré que la solubilité du chitosane dépend du DDA, de la force ionique, du pH et de la nature de l'acide utilisé (3). Généralement, le chitosane est peu soluble lorsque le DDA est faible. Dash et al. en 2011 ont démontré que le pKa dépend du DDA et de la neutralisation des NH_3^+ (43).

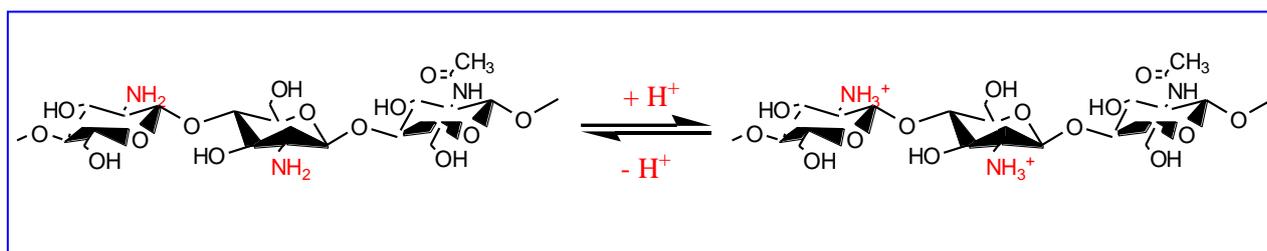


Figure I-07. Protonation du chitosane

I.4.3. Cristallinité.

La cristallinité est une caractéristique importante du chitosane, elle permet de contrôler la disponibilité et l'accessibilité des sites internes dans le polymère, le gonflement dans l'eau, les réactions de complexation ou encore les propriétés diffusionnelles (45). Le chitosane se cristallise dans un réseau cristallin orthorhombique sous deux formes connues : chitosane I (sels de faible DDA environ 60%) et chitosane II (amine libre de fort DDA environ 90%), cette cristallinité peut être évaluée par des mesures de diffraction de rayons X. Ogawa et al. ont montré l'existence d'un grand pic de diffraction des cristaux hydratés à $2\theta = 10,4^\circ$ soit $d = 8,51 \text{ \AA}$, en plus des cristaux anhydres à $2\theta = 15^\circ$ soit $d = 5,38 \text{ \AA}$ et un Halo à 20° caractérisant la forme amorphe, ces travaux ont prouvés que la cristallinité augmente avec le DA, autrement dit, une chitine complètement acétylée est plus cristallisée que celle partiellement désacétylée (44-46).

I.4.4. Masse molaire (M_M).

Les masses molaires du chitosane et la répartition des motifs N-acétylés le long de la chaîne dépendent de la méthode de désacétylation utilisée. Le chitosane commercial a une masse molaire entre 100-500 kDa. Plusieurs méthodes ont été employées pour la

détermination de sa masse molaire telle que la méthode viscosimétrique et la chromatographie d'exclusion stérique (47).

I.4.5. Viscosité.

Comme la plupart des polysaccharides, en raison des liaisons glycosidiques β (1- 4), le chitosane est un semi-rigide et augmente fortement la viscosité de la solution. La viscosimétrie est la méthode la plus employée pour déterminer la viscosité, en utilisant la relation de Mark-Houwink et sukurada, connaissant les paramètres a et k (47):

$$[\eta] = kM^a \quad \text{Eq. I-1}$$

Avec :

$[\eta]$: La viscosité intrinsèque et M : le poids moléculaire moyen du polymère.

k et a : paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

La viscosité du chitosane dépend de plusieurs facteurs :

- DDA: plus il est désacétylé, plus il y a de groupes amines libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante.
- M_M : la viscosité intrinsèque augmente avec M_M .
- La température : la viscosité diminue lorsque la température augmente
- pH : Plus le pH est bas, plus la viscosité est importante.

I.5. Domaines d'application du chitosane.

Grace à ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et biologiques, le chitosane a suscité un intérêt majeur pour son utilisation dans de nombreux domaines tels que le traitement des eaux, pharmaceutique et médical, cosmétique, alimentaire, agroalimentaire, agricole et cosmétique.

Dans le domaine du traitement des eaux usées, le chitosane apparaît, dans ce contexte, comme une alternative écologique durable, vu sa grande disponibilité, sa biodégradabilité et sa non-toxicité (48-50). Parmi les divers bio-déchets de pêche, le chitosane a montré une meilleure efficacité de complexation, il joue un rôle important dans la performance de l'adsorption des ions métalliques en solution. En raison de leur inertie et leur faible concentration, les colorants sont difficiles à éliminer des eaux usées. Récemment, des

procédés d'adsorption par des biomatériaux à base de chitosane ont été développés pour adsorber les colorants comme alternative aux techniques conventionnelles du traitement des eaux usées (51-53).

Le chitosane seul ou combiné présente un pouvoir intéressant comme agent coagulant et flocculant dans le traitement des eaux usées industrielles, Inger et al. ont trouvé une efficacité de 70 à 98 % de la TMS et de 55 à 80 % de la DCO pour des eaux usées (54). Knorr et al. ont démontré son affinité vis-à-vis l'élimination des particules colloïdales (protéines et huiles) par des procédés chimiques de coagulation/précipitation (55). Diverses technologies telles que la technique membranaire, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et la nanofiltration (56) ont exploité ces propriétés pour décontaminer les eaux usées. Parmi les formes industrielles importantes du chitosane dans le traitement des eaux usées, on cite les nanoparticules, microsphères, films, billes et hydrogels.

Au cours des années soixante, la première génération de biomatériaux a été développée et utilisées comme des articulations artificielles, des implants dentaires et des lentilles oculaires. Le chitosane s'est imposée comme un choix prometteur dans le domaine médical et pharmaceutique, à la faveur de ces propriétés citées précédemment.

Depuis plusieurs années, des auteurs ont montré que le chitosane possède des propriétés biologiques variées intéressantes, il est impliqué dans divers processus biologiques tels que : l'ingénierie tissulaire, le traitement des tumeurs, dans l'ophtalmologie comme lentille de contact, dans la bio adhésion cellulaires, dans la régénération du cartilage et dans les organes artificiels (57-63). Il contribuait à améliorer le transport de substances actives à travers les membranes biologiques, il se présente aussi, comme un excellent vecteur pour la libération contrôlée des principes actifs en médecine humaine et animale (64-65). En outre, Saita et al. ont étudié le caractère antifongique, antibactérien et inhibiteur de ce polymère vis-à-vis des bactéries et des parasites (66).

En addition à toutes ces applications, il se comporte aussi comme un anticancéreux et antiviral. Il présente également un caractère hémostatique expliqué par la réaction entre les parois des cellules sanguines et les charges positives des groupes ammoniums (67-70). Les travaux de Helander et islam ont démontré que le pouvoir antimicrobien du chitosane est dû principalement au caractère cationique de l'amine protonée (71-72).

D'autre part, des études ont prouvé qu'il ne présentait pas de toxicité chez l'homme et les produits de dégradation du chitosane sont métabolisés par l'organisme (73).

D'un point vu environnemental, l'utilisation du chitosane en agriculture est bénéfique pour diminuer l'application excessive de pesticides et de fertilisants. Domard et al. ont prouvé les propriétés phytosanitaires et antifongiques du chitosane en améliorant des mécanismes de défense des plantes (Synthèse de phytoalexines, chitinases et pectinases) contre des infections et les agressions parasitaires. En outre, il a été employé au tant que bio-stimulateur pour favoriser la germination et la croissance des plantes (74).

En cosmétique, plusieurs travaux ont attesté le potentiel du chitosane dans ce domaine, notamment, comme étant un agent hydratant, il rentre aussi dans la composition des crèmes de soins, des pâtes dentifrices, des filtres solaires, des shampooings, des lotions et vernis à ongles (75).

Dans le domaine alimentaire et agroalimentaire, il est actuellement utilisé comme conservateur alimentaire, épaississant et stabilisant, agent émulsifiant, film alimentaire et agent enrobant de fruits. Son caractère polycationique permet de réagir avec les polyanions tels que l'alginate ou le carraghénane pour former des complexes polyélectrolytes employés comme des matériaux d'encapsulation de beaucoup de composants bioactifs (76).

Dans notre travail on s'intéressera à l'application du chitosane dans le domaine du traitement des eaux. Le chitosane apparaît, comme une alternative écologique durable.

I.6. Références Partie I. Chapitre I.

1. <http://natureplast.eu/marche-des-bioplastiques-2017-2022/>
2. Mohammed M.H., Williams P.A., Tverezovskaya O. (2013) Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan. *Food Hydrocolloids*. 31(2), 166–171.
3. Muzzarelli R.A.A., Chitin, Pergamon, Oxford, 1977
4. Rinaudo M. (2006) Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31,7, 603–632
5. Kumari S., Rath P.K. (2014) Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (Labeo Rohit) Fish Scales. *Procedia Material Science*, 6, 482–489.
6. Tolaimate A., Desbrières J., Rhazi M., Alagui A. (2003) Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer*, 44, 7939-7952.
7. Ravi Kumar M.N.V. (2000) A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1–27.
8. Zubair A., Bhatti H.N., Hanif M.A., Shafqat F (2008) equilibrium modeling for Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by citrus reticulate waste biomass, *Water Air Soil Pollut.*, 191(1-4), 305-318.
9. Muzzarelli R.A., Jeuniaux C., Gooday G.W. eds. (1986) Chitin in nature and technology. Plenum Press. New York 385.
10. Rouget Ch. (1859) Des substances amyliques dans les tissus des animaux, spécialement des Articulés (chitine). *Comp. Rend.*, 48, 792-795.
11. Peter M.G. (2002) In *Biopolymers*; Steinbüchel, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, *Biopolymers*, Vol. 6: Polysaccharides II (Steinbüchel A, Ed), 481-557.
12. Desbrières J. (2002). Chitin and chitosan. *Actualité Chimique*, 11/12, 39-44.
13. Rauchf M., Dornish (2006) chitosan in: An introduction to biomaterials. SA. Guelcher, JO. Hollinger, Eds CRC press. 14, 249.
14. Kurita K. (2006) Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans, *Marine Biotechnology*, 8, 203-226.
15. Blackwell J. (1973) Chitin, in *Biopolymers* (Eds A.G. Walton and J.Blackwell), Academic Press, New York, 474–489.
16. Sandford P.A. (2003) Commercial sources of chitin and their utilization in: *Advances in chitin science*. KM .Varum; O. Smidsrod; Eds.Trondheim: NTNU6. 35.

17. Charoenvuttitham P., Shi J., Mittal G.S. (2006) Chitin extraction from black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) waste using organic acids. *Separation Science and Technology*, 41(6), 1135-1153.
18. Bruck W.M., Slater J.W., Carney B.F. (2009) Chitin and Chitosan from Marine Organisms. In S.-K. Kim. *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications* (p. 643). New York: Taylor & Francis.
19. Percot A., Viton C., Domard A. (2003b) Optimization of chitin extraction from shrimp shells. *Biomacromolecules*, 4(1), 12-18.
20. No H.K., Hur E.Y. (1998) Control of Foam Formation by Antifoam during Demineralization of Crustacean Shell in Préparation of Chitin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 9. 3844-3846
21. No H.K., Meyers S.P., Lee K.S. (1989) Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 575-579.
22. Solomons T.W.G., Fryhle C. (2009) *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons.
23. Chang K.L.B., Tsai G., Lee J., Fu W.R. (1997) Heterogeneous Ndeacetylation of chitin In alkaline solution. *Carbohydrate Research*, 303(3), 327-332.
24. Vårum K.M., Anthonsen M.W., Grasdalen H., Smidsrød O. (1991a) C NMR studies of the Acetylation sequences in partially N-deacetylated chitins (chitosans). *Carbohydrate Research*, 217, 19-27.
25. Vårum K.M., Anthonsen M.W., Grasdalen H., Smidsrød O. (1991b) Determination of the Degree of N-Acetylation and the Distribution of N-Acetyl Groups in Partially N-Deacetylated Chitins (Chitosans) by High-Field n.m.r. spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 211(1), 17-23.
26. Kurita K., Sannan T., Iwakura Y. (1977) Studies on Chitin, .4. Evidence for Formation of Block and Random copolymers of N-Acetyl-D-Glucosamine and D-Glucosamine by Heterogeneous and Homogeneous Hydrolyses. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 178(12), 3197-3202.
27. Lamarque G., Viton C., Domard A. (2004b) Comparative study of the second and third heterogeneous deacetylations of alpha- and beta-chitins in a multistep process. *Biomacromolecules*, 5(5), 1899-1907.
28. Md Monarul I., Shah Md. M., M. Mahbubur R., Md. Ashraful I. M., Shaikh A.A., Roy S.K. (2011) Preparation of chitosane from shrimp shell and investigation of its properties, *Internat. J. of Basic & Applied Sc.*, 11 No: 01.

29. Nugraha E.S. (2006) Développement de films biodegradables à base chitosane, thèse de doctorat.
30. Crini G., Badot P.M. (2008) Application of chitosan, a natural aminopoly-saccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
31. Onsoyen E., Skaugrud O.J. (1990) *Chitine technol biotechnol.*, 49, 395-404.
32. Tolaimate A., Desbrières J., Rhazi M., Alagui A., Vincendon M., Vottero P. (1999) On The Influence of Deacetylation Process on the Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin. *Polymer*, 41, 2463-2469.
33. Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Argaelles-Monal W., Desbriares J., Rinaudo M. (2001) An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer.*, 42, 3569-3580.
34. Kasaai M.R., Arul J., Chin S.L. Charlet G. (1999) The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 120, 201-205.
35. Heux L., Brugnerotto J., Desbriares J., Versali M.F., Rinaudo M. (2000) Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*, 1, 746-751.
36. Lou M.M., Zhu B., Muhammad I., Li B., Xie G.L., Wang Y.L., Li H.Y., Sun G.C. (2011) Antibacterial activity and mechanism of action of chitosan solutions against apricot fruit rot pathogen *Burkholderia seminalis*. *Carbohydrate Research.*, 346, 1294-1301.
37. Yun Yang B. and Montgomery R. (1999) Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydrate Research.*, 323, 156-162.
38. Chen R.H., Chang J.R., Shyur J.S. (1997) Effects of ultrasonic conditions and storage in acididic solutions on changes in molécular weight and polydispersity of treated chitosane. *Carbohyd. Res.*, 299, 287-294.
39. Sorlier P., Deunuzière A., Vitron C., Domard A. (2001) Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan, *Biomacromolecules*, 2(3), 765-772.
40. M. Rinaudo, G. Pavlov, J. Desbrieres (1999) Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer, Elsevier*, 40 (25), 7029-7032.
41. Gyliene O., Nivinskiene O., Vengris T. (2008) Sorption of tartrate, citrate, and EDTA onto chitosan and its regeneration applying electrolysis. *Carbohydrate Research*, 343 (8), 1324-1332.

42. Shahidi F., Abuzaytoun R (2005) Chitin, chitosan, and co-products: Chemistry, production, applications and health effects. *Advances in Food and Nutrition Research*, 49, 93-135.
43. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini E. (2011) Chitosan - a versatile semi synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 36, 981-1014.
44. Ogawa K. (1991) Effect of Heating an Aqueous Suspension of Chitosan on the Crystallinity and Polymorphs. *Agric. Biol. Chem.*, 55, 2375–9.
45. Sakurai K, Gaudon P, Guibal E. (2003) Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. *Polym. Int.*, 52, 198–205.
46. Nystrom B., Kjaniksen A.L. Iversen C. (1999) Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 79, 81-103.
47. Kasaai M.R. (2007) Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydr. Polym.*, 68, 477–88.
48. Dinu M.V., Dragan E.S. (2010). Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺, and Ni ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, 160, 157–163.
49. Tran H.V., Tran L.D., Nguyen T.N. (2010) Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution. *Material Science and Engineering C*, 30, 304–310.
50. Zhu H.Y., Jiang R., Xiao L. (2010). Adsorption of an anionic dye by chitosane / kaolin / Fe₂O composites. *Applied Clay Science*, 48, 522–526.
51. Mouzdahir Y., Elmchaouri A., Mahboub R., Gil A., Korili S.A. (2010). Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated clay minerals. *Desalination*, 250, 335–338.
52. Wan Ngah W.S., Ariff N.F.M., Hashim A., Hanafiah M.A.K. M. (2010) Malachite Green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism. *Clean Soil Air Water*, 38, 394–400.
53. Keong Jun H., Sook Kim J., Kyoon No H. Meyers S.P. (1994) Chitosan as a Coagulant for recovery of proteinaceous Solids from tofu Wastewater. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1834-1838.
54. Inger Vold M.N., Kjell Varum M., Guibal E., Smidsrd O. (2003) Binding of ions to chitosan; selectivity studies. *Carbohydrate Polymers*, 54, 471–477.

55. Knorr D. (1983) Dye binding properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.*, 48, 36-41.
56. Piron E., Domard A. (1997) Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Part 1. Role of Physicochemical Parameters, *Int. J. Biol. Macromol.*, 21(4), 327–335.
57. Senel S., Mc. Clure S.J. (2004) Potential applications of chitosan in veterinary medicine. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 56(10), 1467–1480.
58. Ji C., Annabi N., Khademhosseini A., Dehghani F. (2011) Fabrication of porous chitosane scaffolds for soft tissue engineering using dense gas CO₂. *Acta Biomater.*, 7, 1653–1664.
59. Na J.H., Lee S-Y., Lee S., Koo H., Min K.H., Jeong S.Y. (2012) Effect of the stability and deformability of self-assembled glycol chitosan nanoparticles on tumor-targeting efficiency. *J. Control Release*, 163, 2–9.
60. Xin-Yuan S., Tian-Wei T. (2004) New Contact Lens Based on Chitosan/Gelatin Composites. *J. Bioact. Compat. Polym.*, 19, 467–79.
61. Chatelet C., Damour O., Domard A. (2001) Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films. *Biomaterials*, 22, 261–8.
62. Muzzarelli R.A.A., Greco F., Busilacchi A., Sollazzo V., Gigante A. (2012) Chitosan Hyaluronan and Chondroitin Sulfate in Tissue Engineering for Cartilage Regeneration: A Review, *Carbohydr. Polym.*, 89, 723–739.
63. Kim I-Y., Seo S-J., Moon H-S., Yoo M-K., Park I-Y., Kim B-C., Cho C-S. (2007) Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications. *Biotechnol. advances*, 26, 1-21.
64. Chen S., Liu M., Jin S., Wang B. (2007) Preparation of ionic-crosslinked chitosan-based gel beads and effect, *Inter. J. Pharm.*, 349, (1-2), 180-7.
65. Guo B.L., Gao Q.L. (2007) Preparation and properties of a pH/temperature-responsive *Carbohydr. Res.*, 342(16), 2416-22.
66. Saita K., Nagaoka S., Shirotsaki T., Horikawa M., Matsuda S., Ihara H. (2012) Preparation and characterization of dispersible chitosan particles with borate crosslinking and their antimicrobial and antifungal activity. *Carbohydr. Res.*, 349, 52–58.
67. Kiù I-Y., Seo S-J., Moon H-S., Yoo M-K., Park I-Y., Kim B-C., Cho C-S. (2008) Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications, *Biotechnol. Advances*, 26(1), 1-2.
68. Ishihara M. (2002) Photocrosslinkable Chitosan Hydrogel as a Wound Dressing and a Biological Adhesive, *Trends in Glycoscience and Glycotechnology*, 14(80), 331-341.
69. Nishimura K., Nishi S.N., Saiki I. Tokura S., Azuma I. (1984) Immunological activity of chitin and its derivatives, *Vaccine*, 2, 93-99.

70. Millner R.W.J., Lockhart A.S., Bird H., Alexiou C. (2009) A New Hemostatic Agent: Initial Life-Saving Experience With Celox (Chitosan) in Cardiothoracic Surgery, *The Annals of Thoracic Surgery*, 87, e13–14.
71. Helander I.M., Nurmiäho-Lassila E.-L., Ahvenainen R., Rhoades J., Roller S. (2001) Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria. *Int. J. Food Microb.*, 71(2-3), 235-244.
72. Islam M., Masum Md., Khandaker R., Zahurul H. (2011) Antibacterial Activity of Crab-Chitosan against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Journal of Advanced Scientific Research*, 2(4), 63-66.
73. Khor E., Lim L.Y. (2003) Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterial*, 24, 2339 – 49.
74. Domard A., (1999) Du crustacé au tissu., *Pour Sci.*, 266, 124-131.
75. Dutta P.K., Ravikumar M. N.V., Dutta J. J. (2002) Chitin and chitosan for versatile applications, *Macromol. Sci. Part. C. Polym.Rev.*, 42, 307-354.
76. Peter M.G. (1995) Applications and environmental aspects of chitin and chitosan, *J. M. S. Pure. Appl. Chem.*, A32, 629.

II. Modification et formulation du chitosane

II.1. Introduction.

Récemment, la modification physique et chimique du chitosane a suscité un intérêt considérable en vue d'améliorer ces propriétés en matière de réactivité, de capacité de fixation et du gonflement, de stabilité, de sélectivité, de solubilité à fin d'élargir ses domaines d'applications.

II.2. Modification du chitosane.

Le chitosane possède un grand potentiel avec des ions, des molécules et des macromolécules, grâce aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires des unités glucoses et à la flexibilité des chaînes. Comme il a été cité précédemment, la présence d'un grand nombre de fonctions amines réactives ($-NH_2$) en position C2 dans sa structure offre la possibilité de plusieurs réactions spécifiques et permet de réaliser des modifications physiques et chimiques, les réactions de modification les plus courantes impliquant C2 sont l'iminification et la quaternisation du groupe amines (Figure I-08).

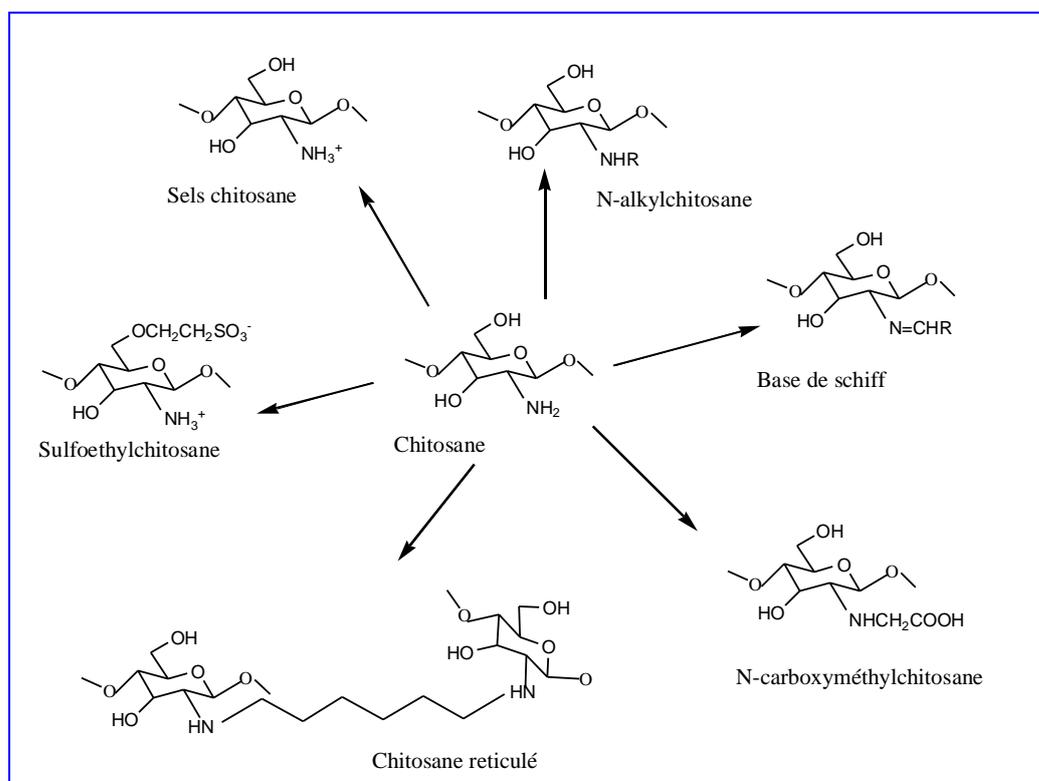


Figure I-08. Dérivés chimiques du chitosane (2)

En plus, la présence des groupes Hydroxydes (-OH) en positions C3 et C6 implique des réactions spécifiques par: acylation, alkylation, iminification, alkylation réductrice, carboxyméthylation, ou par carboxyalkylation (1) et non spécifiques en particulier par des réactions d'estérification et d'éthérisation.

Afin de développer les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du chitosane, plusieurs études ont été consacrées à sa modification selon différentes méthodes: la réticulation (3-4), la copolymérisation par greffage (5-6), la réaction avec des matériaux inorganiques (7) et avec les nanomatériaux (8).

La modification du chitosane avec (i) des réactions de réticulation (unissent les chaînes macromoléculaires les unes aux autres) (ii) greffage (insertion fonctionnelle) conduisent à la formation de dérivés de chitosane dotés de propriétés supérieures. La réactions de réticulation est effectuée entre des composés bi-fonctionnels et les groupes fonctionnels du chitosane, ils sont principalement influencés par la taille et le type de l'agent de réticulation, elle subdivise en deux catégories chimique et physique.

La réticulation chimique est souvent réalisée en utilisant un agent de réticulation tel que le glyoxal (4), l'éther diglycidyle d'éthylène glycol (9), l'épichlorhydrine (10), le téréphtaldéhyde (11) et les cyclodextrines (12). La réticulation par les dialdéhydes a fait l'objet de plusieurs études, le plus couramment utilisés est le glutaraldéhyde (4).

Le glutaraldéhyde est également appelé agent de réticulation traditionnel. Pendant sa réaction, deux monomères de chitosane réagissent avec un glutaraldéhyde pour donner un composé hautement réticulé (Figure I-09). Une autre alternative est possible c'est l'autopolymérisation du glutaraldéhyde entraînant homopolymère fortement réticulé (13).

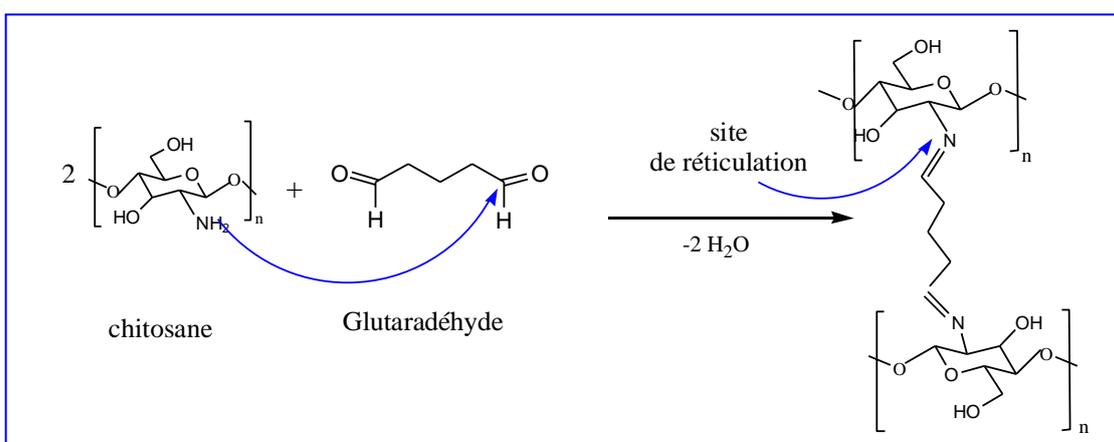


Figure I-09. Mécanisme réactionnel entre l'amine du chitosane et le carbonyle du glutaraldéhyde.

Le téréphtaldehyde appartient à la famille des dialdéhydes, moins utilisé dans la réticulation du chitosane par rapport au glutaral. La réaction de formation de la base de schiff entre le groupement aldéhyde présent dans le téréphtaldehyde et l'amine du chitosane donne naissance à une liaison covalente stable type azométhine (Figure I-10). Xu et al. ont produit des films hybrides en utilisant l'aldéhyde téréphtalique, alors que, Kumar et al. ont étudié les propriétés optiques et réologiques d'hydrogels dérivés du CS-téréphtaldehyde (14-17, 3).

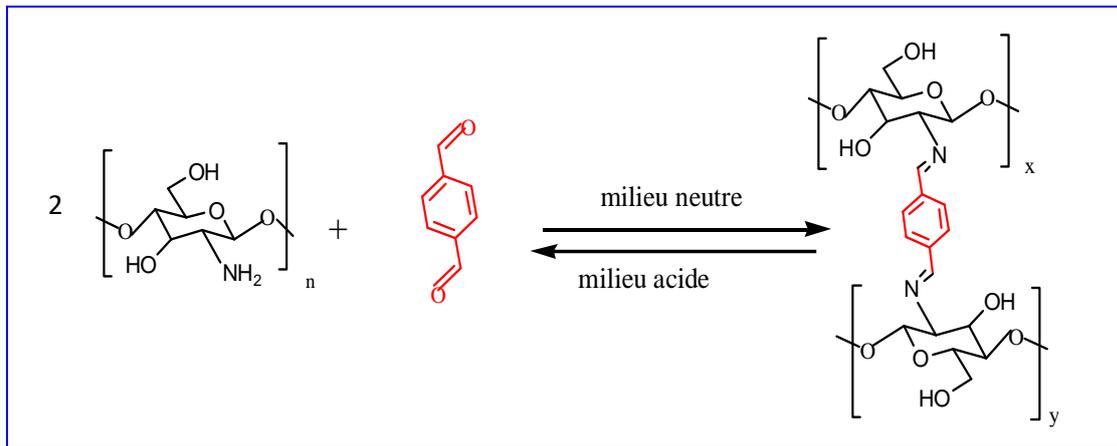


Figure I-10. Schéma réactionnel de la réticulation du chitosane et le terephtaldéhyde (17)

D'autres agents de réticulation ont été largement employés autres que le glutaral, c'est l'épichlorhydrine. Ce dernier agit sur les fonctions hydroxyles primaires du chitosane par ouverture du cycle en liant les chaînes entre elles et en laissant ainsi les amines libres (Figure I-11). L'avantage de cette réticulation est la disponibilité des groupes amines principaux sites d'adsorption du chitosane (18).

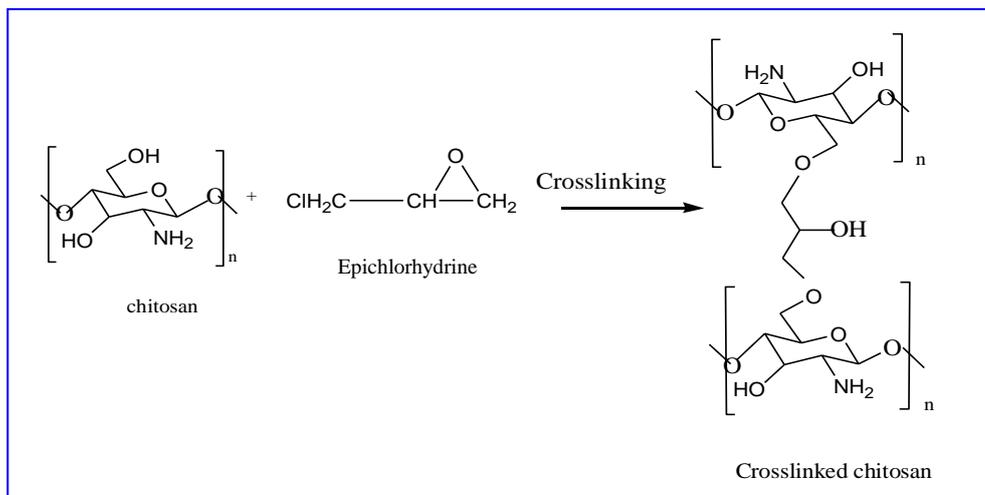


Figure I-11. Réticulation covalente du chitosane par ouverture du cycle épichlorhydrine.

Contrairement à la réticulation chimique, la réticulation physique établit des liaisons faibles non covalentes entre les chaînes par des forces d'attractions physiques de plusieurs natures comme les interactions ioniques, les propriétés hydrophobes et hydrophiles. Choudhari et al. (19) ont utilisé des diisocyanates pour préparer des membranes de chitosane, il est aussi possible de le réticuler par des interactions électrostatiques avec des composés de charges opposées. Une des méthodes les plus utilisées pour ce type de réaction, c'est la réticulation avec le tripolyphosphate (TPP) (20), les ions sulfates (21) et les citrates (22).

Osifo et al. 2010 ont préparé des films de chitosane réticulé obtenu par extraction des exosquelettes des Homards de Cape Rock en Afrique du Sud, les fonctions sulfates utilisées comme étant un agent de réticulation ont permis une meilleure conductivité des protons (1) (Figure I-12).

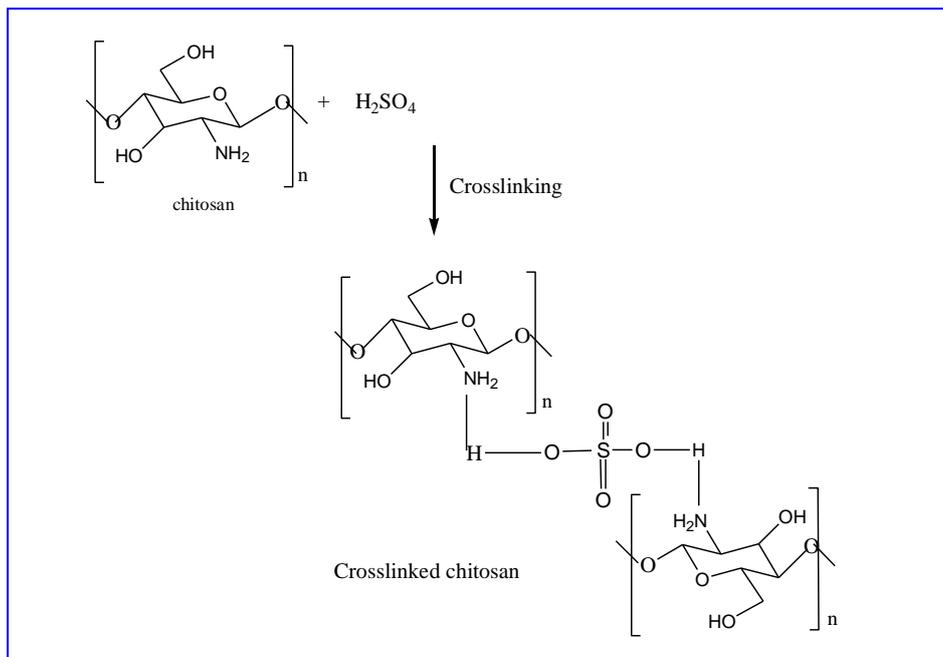


Figure I-12. Réticulation du chitosane avec l'Acide sulfurique (1)

L'acide citrique a trois groupes carboxyliques qui lui confèrent un grand potentiel pour la réticulation du chitosane. En exploitant l'attraction entre la charge positive de l'ammonium sur le chitosane et la charge négative des carboxylates sur les citrates, des films peuvent être obtenus en trempant le film de chitosane dans une solution de citrate de sodium. La réaction de réticulation est représentée sur la Figure I-13.

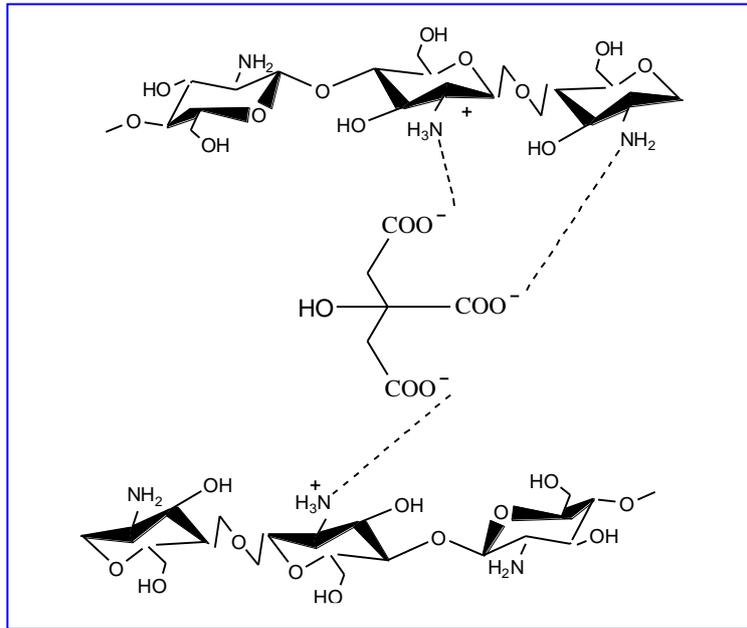


Figure I-13. Réticulation du chitosane avec les ions citrates (23).

Libio et al. ont étudié des tampons citrates et acétates en tant que neutralisants des sels de chitosane afin de fournir des films biocompatibles et stables, en contrôlant l'épaisseur, l'humidité, le gonflement ainsi que d'autres paramètres (24). Grâce à ses propriétés développées, ces films ont été utilisés dans la cicatrisation des plaies en produisant de nombreux types de produits non polaires. Ces caractéristiques rendent ces films appropriés pour de nombreuses applications pharmaceutiques (25-27) et nano-technologiques (28).

D'autres travaux ont démontré qu'en raison des forces électrostatiques entre les ions citrates et le chitosane, des films (citrate/chitosane)s peuvent être utiles dans la libération contrôlée des médicaments (29). En plus, Thawatchai et al. ont fabriqué des films identiques utilisés et testés pour la compatibilité avec des colorants anioniques solubles dans l'eau pour la dissolution des médicaments (30).

D'autres part, Chen et al. ont proposé des films de chitosane préparés par réticulation chimique via des interactions électrostatiques entre des phosphates multivalents et du chitosane (31).

Dans le cas de la copolymérisation par greffage, les chaînes latérales sont liées par des liaisons covalentes aux chaînes principales du chitosane pour former un copolymère ramifié.

La préparation des mélanges de polymères présente plusieurs avantages par rapport aux polymères de bases, en variant seulement la composition de la matrice, ceci est dû principalement à la simplicité des interactions intermoléculaires. Ce mélange des biopolymères de charges opposées (polyanionique/polycationique) forme des polymères polyélectrolytes, généralement préparés sous forme de membranes telles que les membranes Alginate/Chitosane (32-33).

Cependant, la réticulation ionique du complexe Alginate/Chitosane (Figure I-14) s'effectue au moyen des ions carboxylates négatifs de l'alginate de sodium et les ammoniums du chitosane chargés positivement, aboutissant à la formation d'un réseau tridimensionnel. De la même manière, un autre complexe chitosane/xanthane obéit aux mêmes conditions citées précédemment, lorsque le chitosane et le xanthane interagissent par complexation entre les fonctions amines du chitosane avec celles des ions carboxyliques du xanthane (34).

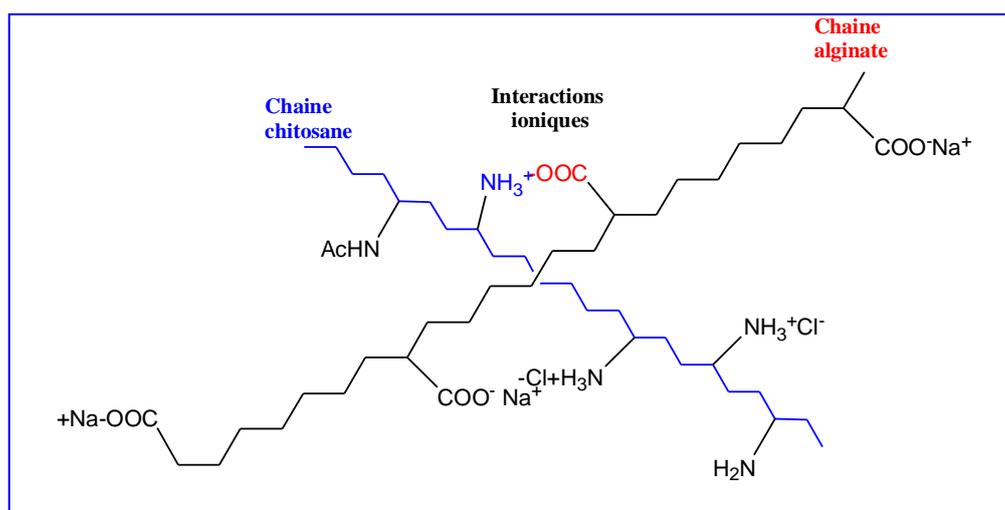


Figure I-14. Réticulation ionique entre l'alginate de sodium et chitosane.

II.3. Formulation du chitosane.

La solubilité du chitosane dans les acides permet d'élargir son exploitation sous différentes formes, il s'identifie comme un matériau qui prend des formes physiques modifiables: des films, des billes, des biocomposites, des hydrogels et des nanoparticules.

De nombreux facteurs peuvent influencer l'efficacité du chitosane tels que : son DDA, le poids moléculaire, le procédé de formation de la forme physique, sa forme (films, nano billes, microsphères, fibres...) et l'acide utilisé pour la dissolution (35-43).

Dans le but d'améliorer ses applications potentielles, plusieurs nouvelles formes de chitosan destinées au traitement des eaux usées sont produites sous forme de : films (46-47), microcapsules (45), composites (46), nanoparticules (47) et nanofibres (48)

II.3.1. Préparation des films.

Le terme film et membrane se confond généralement, la membrane est le film mince qui doit avoir certaines caractéristiques, mais, il n'existe pas une différence claire entre les deux concepts. La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration) ou physique (pression), il existe différents types de membranes : les membranes minérales (ou inorganique) et les membranes organiques. En 1936, Rigby a pu fabriquer des films de chitosane pour la première fois, les films obtenus étaient flexibles, durs, transparent, incolore et résistant (49).

Le chitosane possède des propriétés filmogènes (50) et peut être obtenus par diverses méthodes (51) telles que: i) la pervaporation directe du solvant du chitosane, ii) l'ajout de réactifs bi fonctionnels au chitosane et iii) le séchage à l'air des solutions de chitosane.

La possibilité de formation des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires et la nature des liaisons glycosidiques augmente ses performances filmogènes. Actuellement, de nombreux procédés ont proposés des méthodes pour la préparation des films à base de chitosane, les deux méthodes les plus employées sont: la méthode sèche et humide.

II.3.1.1. Méthode humide.

La technique de séparation par évaporation, est l'une des plus investiguée dans le domaine de la formation des films (25). La séparation des liquides est contrôlée par la nature chimique des matériaux de base et la morphologie du film lui-même en plus des conditions expérimentales du processus (52-53). Cette méthode consiste à solubiliser le biopolymère,

souvent en solution aqueuse, puis évaporer le solvant pour obtenir un film solide. Plusieurs protocoles ont été développés: la méthode par voie « solvant casting » utilisée pour la formation des films minces se fait par étalement d'une solution ou d'un gel du biopolymère sur un support, puis l'ajustée par une barre d'étalement. L'épaisseur du film est en fonction de la concentration et de l'épaisseur initiale avant séchage. Plusieurs études ont porté sur l'application de cette méthode et se sont intéressées au type de l'acide utilisé, de sa concentration, du poids moléculaire et de son DA (54-56).

Podczec et al. ont proposée une autre méthode, nommée la voie sprayin qui se fait par pulvérisation du chitosane solubilisé sous forme de fines gouttelettes sur une surface pour obtenir un film très fin (57).

D'autres travaux, utilise une couche gélifiée uniforme d'épaisseur voulue est formée sur la surface de l'objet à mouler après trempage dans une solution, le film est retiré, séché puis démoulé, cette méthode est appelée, La voie moulage par trempage (dipping ou dip-molding) (58).

II.3.1.2. Méthode sèche.

Cette méthode est utilisée si le matériau présente un comportement thermoplastique, où il pourra, être fondu de façon réversible. L'extrusion, l'injection, le thermoformage et le calandrage sont les procédés les plus utilisés, qui tiennent en compte à priori, la viscosité, la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et la température de dégradation (T_d) (59).

Grâce à ses propriétés antimicrobiennes, plusieurs films ont été développés pour de nombreuses applications, notamment dans : l'emballage alimentaire et l'enrobage de fruits et légumes (60-61), dans la libération contrôlée des principes (antibiotiques et anti-inflammatoires) (62-63) et aussi dans le domaine de la cicatrisation des plaies (64).

II.3.2. Préparation des billes.

Les billes peuvent être préparées par différents méthodes, trois voies de synthèse sont proposées : par extrusion, par gélification d'un aérosol et par émulsion.

L'extrusion est une méthode simple, plus fréquemment utilisée, consiste à verser une solution du polymère goutte à goutte dans une solution contenant un agent de réticulation, le

volume interne de la goutte sphérique formée gélifie au cours de la diffusion du réticulant dans la bille. La taille et le diamètre sont influencés par les conditions opérationnelles (65-66).

La deuxième méthode proposée consiste à pulvériser une solution du polymère en utilisant un électro-spray, les gouttelettes formées sont trempées dans une solution contenant un agent de réticulation (67).

Enfin, la troisième méthode consiste à réticuler le polymère en émulsion, en dispersant le polymère liquide dans une solution de tensioactifs hydrophobe, puis, un agent de réticulation est rajouté à la phase hydrophobe pour former des micelles (68).

II.3.3. Préparation des Composites.

Un composite est fabriqué en combinant deux ou plusieurs matériaux, souvent ceux qui ont des propriétés différentes, pour conférer au composite des propriétés uniques. Il existe plusieurs façons pour préparer des composites. Cependant, le biocomposite issus de ressources d'origine naturelle renouvelables offre une durabilité importante et une efficacité écologique. Au cours des dernières décennies, l'utilisation des biocomposites dans le secteur industriel a connu une croissance considérable, mais son utilisation dans les autres secteurs a été limitée jusqu'à présent. À fin d'améliorer les propriétés physicochimiques, thermiques et mécaniques du chitosane, des recherches ont exploité sa modification par revêtement avec: la Cellulose (69-71), le sable (72), la bentonite (73), la montmorillonite (74) et avec du polyuréthane (75).

Les principaux constituants du bois sont : la cellulose, l'hémicelluloses et la lignine, en plus, des substances organique et minérales tels que les cendres (Figure I-15). La sciure de bois est un produit naturel abondant appartient à la famille des ligno-cellulosiques, son intérêt tient au fait qu'il peut jouer un rôle important dans les propriétés mécaniques et les propriétés d'adsorption.

La Cellulose un homopolymère linéaire d'un motif répétitif de D-glucose liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) appartient à la famille des glucides. Elle a un structure micro fibrilles dû aux liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. L'hémicellulose est un biopolymère formé d'un réseau hétérogène de plusieurs polysaccharides, qui sont en partie liés par des liaisons hydrogènes à la cellulose. Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose ne contient pas que du glucose, elle contienne du xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose et de l'arabinose.

Finalement, la lignine appartient à la famille des polyphénoliques, elle est constituée d'un motif de base essentiellement du phénylpropane. Avec la cellulose, ils font environ 70% de la biomasse végétale totale.

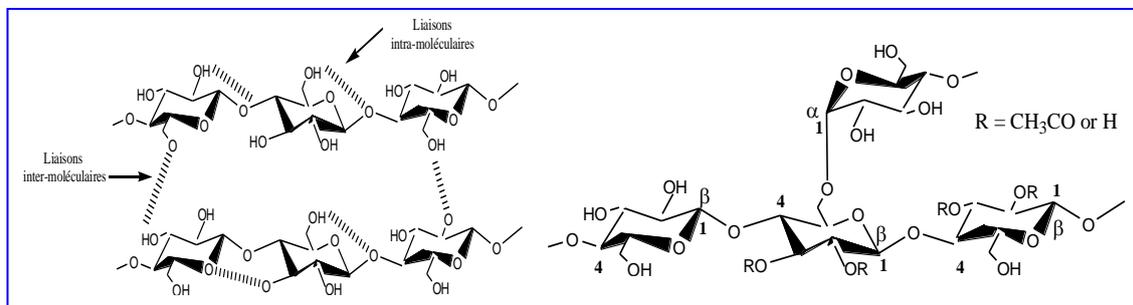


Figure I-15. Structure chimique de la cellulose et hémicellulose.

Ces dernières années, beaucoup de chercheurs ont été intéressés par la valorisation de la sciure de bois en travaillant sur la dépollution (76-82), ce matériau a été utilisé comme biosorbant pour l'absorption des ions métalliques (83), pour l'élimination des cations (84) et des colorants acides (85). L'élaboration de composites naturels est l'un des axes les plus investigués actuellement, de nombreux biomatériaux à base de chitosane et de sciure de bois ont été conçus (86-87).

À notre connaissance, aucun travail n'a été fait sur la combinaison entre le processus de gonflement et la réticulation de films de chitosane-téréphtaldehyde, chitosane-sulfate et chitosane-citrate et biocomposite chitosane/sciure de bois pour leur utilisation en tant que bioadsorbants dans l'élimination du colorant anionique EBT.

II.4. Références Partie I-Chapitre II.

1. Osifo P.O., Masala A. (2010) Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with H₂SO₄ modified chitosan membrane. *J. Power Sources*, 195(15), 4915-4922.
2. Peter M.G. (1995) Applications and environmental aspects of chitin and chitosan, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, A32, 629-640
3. Kumar S., Koh J. (2012) Physiochemical and optical study of chitosan-Terephthaldehyde derivative for biomedical applications, *Int. J. Biol. Macromol.*, 51(5), 1167-72.
4. Wei W., Wang L.Y., Yuan L., Wei Q., Yang X.D., Su Z.G., Ma G.H. (2007) Preparation and application of novel microspheres possessing autofluorescent properties, *Adv. Funct. Mater.*, 17(16), 3153-3158
5. Don T.M., King C.F., Chiu W.Y. (2002) Synthesis and Properties of Chitosan-modified Poly (vinyl acetate) *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (12), 3057-3063.
6. Pedram M.Y., Retuert J., Quijada R. (2000) Hydrogels based on modified chitosan, 1. Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, 923-930.
7. Yamaguchi I., Tokuchi K., Fukuzaki H., Koyama Y., Monma H., Tanaka J. (2001) Preparation and microstructure analysis of chitosan/hydroxyapatite nanocomposites. *J. Biomed. Mater. Res.* 55(1), 20-27.
8. Wang S.F., Shen L., Zhang W.D., Tong Y.J (2005) Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites, *Biomacromolecules*, 6(6), 3067-6072.
9. Poon L., Wilson L. D., Headley J.V. (2014) Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties, *Carbohydr. Polym.*, 109, 92-101.
10. Chen C.Y., Yang C.Y., Chen A.H. (2011) Biosorption of Cu (II), Zn (II), Ni (II) and Pb (II) ions by cross-linked metal-imprinted chitosans with epichlorohydrin, *Journal of Environmental Management*, 92(3), 796-802.
11. Biscarat J., Galea B., Sanchez J., Pochat-Bohatier C. (2015) Effect of chemical cross-linking on gelatin membrane solubility with a non-toxic and non-volatile agent: Terephthalaldehyde. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 74, 5-11.
12. Huang X., Liu Y., Liu S., Tan X., Ding Y., Zeng G., Zhou Y., Zhang M., Wang S., Zheng B. (2016) Effective removal of Cr(VI) using β -cyclodextrin–chitosan modified biochars with adsorption/reduction bifunctional roles, *RSC Adv.*, 6, 94.

13. Kildeeva N. R., Perminov P. A., Vladimirov L.V., Novikov V.V., Mikhailov S.N. (2009) About Mechanism of Chitosan Cross-linking with Glutaraldehyde *J. Bioorganic. chem.*, 35(3), 397-407
14. Mane S., Ponrathnam S., Chavan N. (2016) Effect of chemical crosslinking on properties of polymer microbeads: A review. *Canadian Chemical Transactions*, 3 (4), 473-485.
15. Katarina R.K., Takayanagi T., Oshita K., Oshima M., Motomizu S. (2008) Sample pretreatment Using chitosan-based chelating resin for the determination of trace metals in seawater Samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Sci.*, 24, 1537-1544.
16. Wan S., Gándara F., Asano A., Furukawa H., Saeki A., Dey S.K., Yaghi O.M. (2011) Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility. *Chemistry of materials*, 23(18), 4094-4097.
17. Xu B., Zheng D., Qiu W., Gao, F., Jiang S., Wang Q. (2015) An ultrasensitive DNA biosensor based on covalent immobilization of probe DNA on fern leaf-like α -Fe₂O₃ and chitosan Hybrid film using terephthalaldehyde as arm-linker, *Biosens. Bioelectron.*, 72, 175-181.
18. Sahin M., Ucan H.I., Kocak N., Arslan G. (2011) Synthesis of Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin Possessing Two Novel Polymeric Ligands and Its Use in Metal Removal, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 21, 69–80
19. Choudhari, K.S., Kittur, A.A., Kulkarni, S.S., Kariduraganavar, M.Y. (2007) *Journal of Membrane Science*, 302(1-2), 197–206.
20. Calderón L., Harris R., Cordoba-Diaz M., Elorza M., Elorza B., Lenoir J. (2013) Nano and Microparticulate Chitosan-based Systems for Antiviral Topical Delivery, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 48, 216–222.
21. Berthold A., Cremer K., Kreuter J. (1996) Preparation and Characterization of Chitosan Microspheres as Drug Carrier for Prednisolone Sodium Phosphate as Model for Antiinflammatory Drugs, *J. Controlled Release*, 39, 17–25.
22. Chen S., Liu M., Jin S., Wang B. (2008) Preparation of Ionic-crosslinked Chitosan-based Gel Beads and Effect of Reaction Conditions on Drug Release Behaviors, *Int. J. Pharm.*, 349, 180–187.
23. Al Tameemi M.B. (2013) Chitosan Citrate Membranes for Naproxen Delivery, thèse, Eastern Mediterranean University, North Cyprus.

24. Libio I.C., Demori R., Ferrão M.F., Lionzo M.I.Z., Da Silveira N.P. (2016) Films based on neutralized chitosan citrate as innovative composition for cosmetic application. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.*, 1, 67, 115-124.
25. Tanigawa J., Miyoshi N., Sakurai K. (2008). Characterization of Chitosan/Citrate and Chitosan/Acetate Films and Application for Wound Healing. *J. of App. Polym. Sci.*, 110, 608-615.
26. Honary S., Hoseinzadeh B., Shalchian P. (2010) The Effect of Polymer Molecular Weight on Citrate Crosslinked Chitosan Films for Site-Specific Delivery of Non-Polar Drug. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 9, 525-531.
27. Min S., Nakamura T., Teramoto A., Abe K. (1998) Drug release profile, solubility and degradability of crosslinked porous silk fibroin. *SEN-I Gakkaishi*, 54, 270-276.
28. Dureja H., Tiwary A.K., Gupta S. (2001). Simulation of skin permeability in chitosan membranes. *International Journal of Pharmaceutics*, 213, 193–198.
29. Soheyla H., Behnam H., Payman S. (2010) The Effect of Polymer Molecular Weight on Citrate Crosslinked Chitosan Films for Site-Specific Delivery of a Non-Polar Drug. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 9 (6), 525-531.
30. Thawatchai P., Tamotsu K., Garnpimol C.R. (2000) Chitosan citrate as film former: compatibility with water-soluble anionic dyes and drug dissolution from coated tablet. *International Journal of Pharmaceutics*, 198(1), 97-111.
31. Chen S, Liu M, Jin S, Wang B. (2008) Preparation of ionic crosslinked chitosan-based gel beads and effect of reaction conditions on drug release behaviors. *Int. J. Pharm.*, 349, 180-187.
32. Krajewska B. (2005) Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosane materials. *Separation and Purification Technology*, 41, 305-312.
33. Jalal Zohuriaan-Mahr M. (2005) Advances in Chitin and chitosan modification through Graft Copolymerization, *Iranian Polym. Journal.*, 14(3) 235-265.
34. Chellat F. (1999). Biocompatibilité biodégradation et influence de la stérilisation sur le complexe chitosane-xanthane. Institut de génie biomédical, école polytechnique de Montréal.
35. Chen J., Zheng L., Chen X., Wang Z., Li C. (2015) Synthesis and characterization of water-soluble chitosan grafted with hydrophilic aliphatic polyester. *Int. J. Biol. Macromol.*, 74, 433-438.

36. No H.K., Young Park N., Ho Lee S., Meyers S.P. (2002) Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *International Journal of Food Microbiology*, 74(1-2), 65-72.
37. Takahashi T., Imai M., Suzuki I., Sawai J. (2008) Growth inhibitory effect on bacteria of chitosan membranes regulated with deacetylation degree. *Biochemical Engineering Journal*, 40(3), 485- 491.
38. Li J., Zivanovic S., Davidson P.M., Kit K. (2011) Production and characterization of thick, thin and ultra-thin chitosan/PEO films. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 375-382.
39. Zivanovic S., Li J.J., Davidson P.M., Kit K. (2008) Physical, mechanical, and antibacterial properties of chitosan/PEO blend films. *Biomacromolecules*, 9(4), 1355-1355.
40. Kong M., Chen X.G., Liu C.S., Liu C.G., Meng X.H., Yu L.J. (2008) Antibacterial mechanism of chitosan microspheres in a solid dispersing system against *E. coli*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 65(2), 197-202.
41. Sadeghi A.M.M., Dorkoosh F.A., Avadi M.R., Saadat P., Rafiee-Tehrani M., Junginger H.E. (2008) Preparation, characterization and antibacterial activities of chitosan, N-trimethyl chitosan (TMC) and N-diethylmethyl chitosan (DEMC) nanoparticles loaded with insulin using both the ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation methods. *International Journal of Pharmaceutics*, 355(1-2), 299-306.
42. Pillai C.K.S., Paul W., Sharma C.P. (2009) Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34(7), 641-678.
43. Srinivasa P.C., Tharanathan R.N. (2007) Chitin/Chitosan-Safe, Ecofriendly Packaging Materials with Multiple Potential Uses, *Food Reviews International*, 23, 53–72.
44. Frantz T.S., Silveira N.Jr., Quadro M.S., Andreatza R., Barcelos A.A., Cadaval T.R.S. Jr., Pinto L.A.A. (2017) Cu (II) adsorption from copper mine water by chitosan films and the matrix effects. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 24(6), 5908–5917.
45. Tong K (2017) Preparation and biosorption evaluation of *Bacillus subtilis*/alginate–chitosan microcapsule. *Nanotechnol Sci. Appl.*, 10, 35–43.
46. Xie J., Li C., Chi L., Wu D. (2013) Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel.*, 103, 480–485.
47. Sivakami M.S., Gomathi T., Venkatesan J., Jeong H.S., Kim S.K., Sudha P.N. (2013) Preparation and characterization of nanochitosan for treatment wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 204–212.

48. Nthunya L.N., Masheane M.L., Malinga S.P., Nxumalo E.N., Mhlanga S.D. (2017) Environmentally benign chitosan-based nanofibres for potential use in water treatment. *Cogent Chemistry*, 3(1), 1357865
49. Park H.G., Chae M.Y. (2004) Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1080.
50. Uragami T., Okazaki K., Matsugi H., Miyata T. (2002) Structure and Permeation Characteristics of an Aqueous Ethanol Solution of Organic–Inorganic Hybrid Membranes Composed of Poly (vinyl alcohol) and Tetraethoxysilane. *Macromolecules*, 35(24), 9156–9163.
51. Tual C., Espuche E., Escoubes M., Domard A. (2000) Transport Properties of Chitosan Membranes: Influence of Crosslinking, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 38, 1521–1529.
52. Haung R.Y.M., Pal R., Moon G.Y. (1999) Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone membranes, *Journal of Membrane Science*, 160, 17-30.
53. Feng X., Haung R.Y.M. (1997) Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 36 (4), 1048-1066.
54. Park H., Li X., Jin C., Park C., Cho W., Ha C. (2002) Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. *Macromol. Mater. Eng.*, 287, 553– 558.
55. Cheng C.C. (2010) Real-time diagnosis of melting and mixing processes in internal mixer by ultrasound, *Journal of Materials Processing Technology*, 210, 675–683.
56. Nisperos-Carriedo M.O. (1994) Edible coatings and films based on polysaccharides. In: Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O., editors. *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster, PA, USA: Technomic Publishing Company, p. 305-335.
57. Podczek F., Jones B. (2004) *Pharmaceutical Capsules*. Second Edition. London: Pharmaceutical Press.
58. Chandra R., Rustgi R. (1998) Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335.
59. Rizzi V., Longo A., Placido T. (2018) A comprehensive investigation of dye–chitosan blended films for green chemistry applications. *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, 135(10), 45945
60. Kittur F.S., Kumar K.R., Tharanathan R.N. (1998) Functional Packaging Properties of Chitosan Films, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A.*, 206, 44–47.
61. Jiang Y., Li J., Jiang W. (2005) Effects of Chitosan Coating on Shelf Life of Cold-stored Litchi Fruit at Ambient Temperature, *LWT -- Food Science and Technology*, 38, 757–761.

62. Noel S., Courtney H., Bumgardner J., Haggard W. (2008) Chitosan Films: A Potential Local Drug Delivery System for Antibiotics. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 466, 1377–1382.
63. Rodrigues L.B., Leite H.F., Yoshida M.I., Saliba J.B., Junior A.S.C., Faraco A.A.G (2009) In Vitro Release and Characterization of Chitosan Films as Dexamethasone Carrier, *Int. J. Pharm.*, 368, 1–6.
64. Mizuno K., Yamamura K., Yano K., Osada T., Saeki S., Takimoto N. (2003) Effect of Chitosan Film Containing Basic Fibroblast Growth Factor on Wound Healing in Genetically Diabetic Mice, *Journal of Biomedical Materials Research Part A.*, 64A, 177–181.
65. Shi P., He P., Teh T.K.H., Morsi Y.S., Goh J.C.H. (2011) Parametric analysis of shape changes of alginate beads, *Powder Technology*, 210 (1), 60-66.
66. Serp D., Marison W. (2000) Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization, *Biotechnology and Bioengineering*, 70(1), 41-53.
67. Poncelet D., Babak V., Dulieu C., Picot A. (1999) A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 155, 171-176.
68. Benoit J.C.D., Aji R.M., Kristiina O. (2009) All-cellulose composited by partial dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium. *Composites: Part A*, 40, 2031-2037.
69. Rosa M.F., Medeiros E.S., Malmonge J.A., Gregorski K.S., Wood D.F., Mattoso L.H.C. (2010) Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81, 83-92.
70. Saito T., Isogai A. (2005) Ion-exchange behavior and carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, 61, 183-190.
71. Zugenmaier P. (2001) Conformation and packing of various crystalline cellulose Fibers. *Progress in Polymer Science*, 26, 1341-1417.
72. Wan M., Kan C.C., Rogel B.D., Dalida M.L.P. (2010) adsorption of copper (II) and lead (II) ion from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrat. Polym.*, 80, 891-899.
73. Futralan C.M., Kan C.C., Dalida M.L., Hsein K.J., Pascua C., Wan M.W. (2011) Comparative and competitive adsorption of copper, lead and Nickel using chitosane immobilized in bentonite, *Carbohydrat. Polym.*, 83(2), 528-536.

74. Wang L., Wang A. (2007) Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 979-985.
75. Won S.L., Lee H.C., Jeong Y.G., Min B.G., Lee S.C. (2009) Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosane composite forms. *Fibers and Polymers*, 10, 636-642.
76. Boussahel R, Ouldramoul S.A, Harik D. (2009) Valorisation de la sciure de bois par modification chimique dans l'élimination du pesticide 4,4-DDT présent dans l'eau. *Eur. J. Water Quality*, 40(1), 75-93.
77. Bulut Y., Tez Z. (2007) Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *J. Environ. Sci.*, 19, 160-166.
78. Elbariji S., Elamine M., Eljazouli H. (2006) Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *Comptes Rendus Chimie*, 9, 1314-132.
79. Gad H.M.H., Omar H.A., Khalil M.H. (2013) Factors affecting sorption of Pb (II) from aqueous solutions using sawdust based activated carbon. *J. Am. Sci.*, 9(10), 95-106.
80. Hidalgo-Vazquez A.R., Alfaro-cuevas-villanueva R., Marquez-benavides L. (2011) Cadmium and lead removal from aqueous solutions using pine sawdust as biosorbent. *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.*, 6(4), 447-462.
81. Samarghandi M.R., Azizian S., Shirzad Siboni M. (2011) Removal of divalent nickel from aqueous solutions by adsorption onto modified holly sawdust: equilibrium and kinetics. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 8(2), 181-188.
82. Vaishya R.C., Prasad S.C. (1991) Adsorption of copper (II) on sawdust. *Indian J. Environ. Prot.*, 11, 284-289.
83. Vinodhini V., Das N. (2009) Mechanism of Cr (VI) Biosorption by Neem Sawdust, *American Eurasian J. Sci. Res.*, 4(4), 324-329.
84. Nordine N., El Bahri Z., Sehil H., Fertout R.I., Rais Z., Bengharez Z. (2014) Lead removal kinetics from synthetic effluents using Algerian pine, beech and fir sawdust's: optimization and adsorption mechanism, *Appl. Water. Sci.*, 6 (4), 349-358.
85. Ismail A., Chaaban J. Karama I. (2012) Modified Saw Dust for the Removal of Lead Cations from Aqueous; *Media, International Journal of Chemistry*, 4 (5), 35-47.
86. Singh J., Mishra N.S., Uma Banerjee S., Sharma Y.C. (2011) Comparative studies of physical characteristics of raw and modified sawdust for their use as adsorbents for removal of acid dye, *Bioresources*, 6(3), 2732-2743.

87. Vignesh K.P., Sekar M., Bashek A., Priya V.S. (2013) Comparison of equilibrium kinetic and thermodynamic Studies of chitosan coated Sawdust activated Carbon with Sawdust activated carbon for the removal of Pb(II) from aqueous solutions, 1(2), 77-91.
88. Begum K. M. T. M., Alhaji N. M. I. (2013) Adsorption efficiency of sawdust in activated and surface modified Forms-A comparative study, 2(4), 1364-1369.

III. Processus d'adsorption

III.1. Les colorants.

III.1.1. Introduction.

Les colorants sont considérés comme l'un des produits chimiques les plus utilisés au monde. Ils sont utilisés dans plusieurs industries comme celles du: textile, cosmétique, papier, plastique, bois, cuir et dans l'impression, en plus, comme additifs dans les produits alimentaires et pharmaceutiques. Sous certaines conditions, ils pourraient constituer une menace réelle pour l'environnement en général et pour les ressources en eau en particulier par le biais de la mise en place du processus d'eutrophisation (1-3).

III.1.2. Définition et structure.

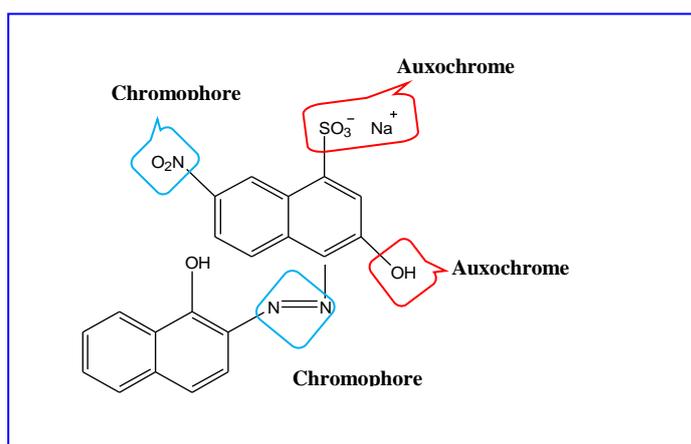
La couleur des composés organiques est liée :

- A la présence de groupes appelés «Chromophores» tels que : nitroso, nitro, azo, azoxy, azométhine, éthyne, azo amine, carbonyle, o-quinonoïde, p-quinonoïde...etc.
- A la présence de groupes appelés «Auxochromes» qui peuvent identifier ou changer la couleur produite par le chromophore, de nature acides ou basiques par exemple : -COOH, -SO₃H, -OH, -NH₂, NHR (Tableau I-01). (4-6)

Edité tous les trois mois depuis 1924 par la "Society of Dyers and Colourists" et "American Association of textile chemists and colourists ", le classement des colorants commerciaux est basé sur la couleur, la structure ou la méthode d'application dans le : Couleur Index (C.I.), les noms commerciaux de colorants sont souvent suivis de lettres, Par exemple : B signifie bleu, BB ou 2B signifie plus bleuté et les chiffres (2, 3, 4...etc.) indiquent l'intensité de l'ombre, la lettre G signifie jaune et parfois pour verdâtre et R signifie rougeâtre (7).

Tableau I-01. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Chromophores	Auxochromes (Donneurs d'électrons)
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-N=O$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carboinyle ($>C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyle ($-C=CH_2$)	Hydroxyle ($-OH$)
Méthine ($>C=$)	Alkoxy ($-OR$)
Nitro ($-NO_2$)	
Thiocarbonyle ($>C=S$)	

**Figure I-16.** Groupes chromophores et auxochromes d'un colorant azoïque .

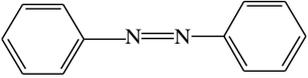
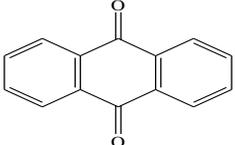
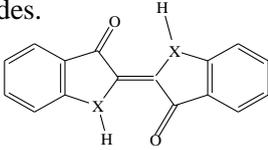
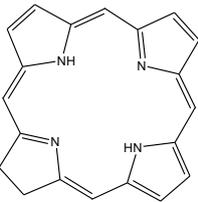
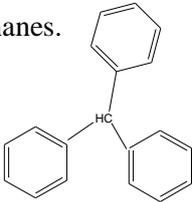
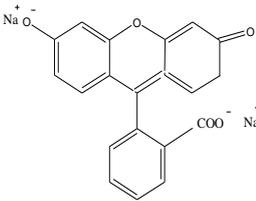
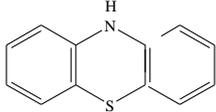
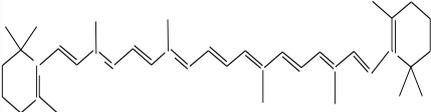
III.1.3. Nature des colorants.

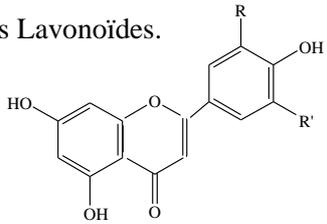
Selon la nature des colorants, deux grandes familles sont les plus connues: Les colorants naturels sont obtenus par de nombreux procédés primitifs tels que le chauffage ou le broyage de matières minérales ou organiques et les colorants synthétiques obtenus par synthèse chimique des composés comme le benzène. Plusieurs procédés sont proposés dans ce domaine (8).

III.1.4. Classification des colorants.

On distingue plusieurs classifications : La classification chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupe azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (9), ou tinctoriale basée sur la nature des chromophores: colorants anioniques (acides) ou cationiques (basiques) (10). La classification est regroupée dans le tableau I-02 :

Tableau I-02. Classification chimique des principales familles des colorants.

Classifications Chimiques		
Classe et groupement caractéristiques	Désignation	Quelques Exemples
Les azoïques. 	Généralement, se sont des macromolécules constitués de deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non, reliés par un groupement chromophore azo (-N=N-) pour former deux famille : colorants azoïques symétriques et dissymétriques.	Hélianthine, Rouge de méthyle, Rouge Congo, Tartrazine, Orange E 110, Rouge E 122.
Les anthraquinoniques. 	Leur structure est dérivée du p-quinone, où le noyau quinonique est un groupe chromophore substitué par des groupements OH et NH ₂ . Ces colorants sont les plus couramment utilisés après les colorants azoïques.	Juglone, Lawsone, Alizarine.
Les indigoïdes. 	Ils sont basés sur la structure de l'Indigo produit par une association de deux indoxyles suivie d'une déshydrogénation.	Carmin d'indigo Indigoïdes pourpres et murex.
Les Chlorines. 	Un macrocycle fermé par quatre ponts méthines constitués de trois cycles pyrrole et un cycle azoline.	C hlorophylle (photosynthèse)
Les triphénylméthanes. 	Les hydrogènes du méthane sont remplacés par des phényles substitués. Ces colorants et dérivés forment des hydrocarbures fondamentaux dérivés de matières colorantes.	Fuchsine, Violet cristal, Bleu patenté V, Vert acide brillant (ou vert S), Verte malachite.
Les xanthènes. 	Produit par la réaction de condensation de l'anhydride phtalique avec les phénols.	Fluorescéine (le plus connu), Eosine, Erythrosine, Mercurochrome, Rhodamines Phtaléine du phénol
Les aziniques. 	Ils sont constitués par un noyau thiazine. L'oxygène peut remplacer le soufre pour donner les Oxaziniques.	Bleu de méthylène (le plus connu), Oxaziniques.
Les caroténoïdes. 	Les groupements carotènes constitués de chaines hydrocarbonée (C ₄₀ H ₅₆), sous forme de trois isomères, α, β et γ formant ainsi des pigments naturels jaunes et rouges les plus répandus.	Carotte, abricots, Tomate, maïs, Citrouille, Safran, Œufs, Crustacés cuits

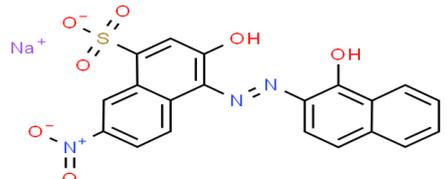
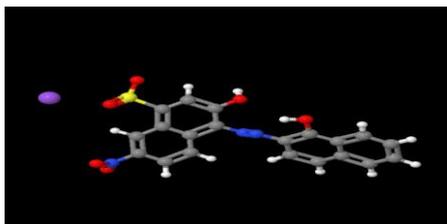
<p>Les Flavonoïdes.</p> 	<p>Ce sont des pigments qui colorent les plantes en bleu, rouge, mauve, rose ou orange, ils sont capables d'absorber la lumière visible.</p> <p>Il existe actuellement plusieurs variétés tout dépend de la position des fonctions -OH et -OR sur les noyaux.</p>	<p>(+)-catéchine (thé, raisin, cacao) Tangérotine, nobilétine (jus d'orange) Kaempférol (câpres, mûres, tomates) Naringine (pamplemousse)</p>
Classification tinctoriale.		
Classes et groupement caractéristiques	Désignation	Quelques Exemples
Colorants anioniques.	Ce sont les sels de sodium contenant des acides sulfoniques et groupes phénoliques, ils sont très solubles dans l'eau en raison de leurs groupes sulfonates ou carboxylates.	Jaune Maritus, Orange II, Naphtol jaune etc.
Colorants cationiques.	Se sont des colorants porteurs d'ions positifs et connus pour leurs nuances brillantes. Il s'agit de sels macromolécules solubles dans l'eau.	Colorants azoïques triphényle Colorants au méthane.
Colorants à mordants	Contiennent souvent un ligand fonctionnel capable de se combiner avec le colorant (sels d'Al, Cr, Co, Cu, Ni, Fe) pour former un complexe coloré insoluble.	Alizarine Anthraquinone Colorants azoïques
Colorants alimentaires	Ils sont utilisés dans la coloration des aliments, des bougies et produits de beauté.	Jaune ↔ E10x & Orange ↔ E11x & Rouge ↔ E12x Bleu ↔ E13x & Vert ↔ E14x & Brun ↔ E150 & Noir ↔ E15x Nuances diverses ↔ E16x La surface ↔ E17x Certains usages ↔ E18x
Colorants Solubles	Ce sont des bases simples azo ou triarylméthane ou anthraquinone.	Les huiles, cires, vernis, rouges à lèvres, pansements et essence.
Colorants pigmentaires	Ils contiennent des -OH et -SOH, grâce à leur résistance aux acides et aux bases, à la lumière et à la chaleur, ils sont précieux pour les peintures.	Rouge de lithol, Rouge pigment, Rouge acide,
Colorants dispersés	Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.	Teindre des rayons acétate, dacron, nylon et polyester.
Colorants soufrés	Ils sont des complexes contenant du soufre insoluble dans l'eau, mais soluble dans une solution alcaline froide de sulfure de sodium. Ces colorants sont de couleur sombre, peu coûteux et ont une bonne solidité au lavage.	Le noir de soufre.

III.1.5. Choix du colorant.

L'Eriochrome Black T (EBT) (Tableau I-03) est utilisé comme un modèle d'un colorant azo-anionique aux propriétés toxiques et cancérigènes confirmées. Il est largement

utilisé dans l'industrie de la teinture des textiles (11). Plusieurs études ont étudié l'élimination de l'EBT de solutions aqueuses par diverses matrices solides telles que des bioadsorbants et des nanoparticules (12), représentés dans le tableau I-04.

Tableau I-03. Fiche technique du colorant Eriochrome Black EBT.

Le Noir Eriochrome T (NET) Eriochrome Black T (EBT) ou aussi Mordant Black 11			
Nomenclature (UIPAC)	sodium;3-hydroxy-4-[(1-hydroxy naphthalen-2-yl)diazenyl]-7-nitro naphthalene-1-sulfonate	Apparence	poudre rouge foncé / marron
Classe	Colorant mono-azoïque	Solubilité	50 g/L dans H ₂ O à 20°C 2 g/L dans EtOH à 20°C
Formule brute	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ S	pKa	pKa ₁ = 6,2 pKa ₂ = 11,6 à 25°C
Formule semi-développée	HOC ₁₀ H ₆ N=NC ₁₀ H ₄ (OH)(NO ₂)SO ₃ Na	Dissociation	Triprotique, la dissociation du groupe acide sulfonique étant complète.
Masse molaire	461,38 ± 0,025 g/mol.	Couleur	Une solution aqueuse : Rouge pâle si pH < 6, Bleue à pH = 7 à 11, Orange à pH > 12,
Analyse élémentaire	C 52,06 %, H 2,62 %, N 9,11 %, Na 4,98 %, O 24,27 %, S 6,95 %	Application	Teindre : la soie, la laine et le nylon.
Groupe chimique	Indicateurs, teintures, taches	Sécurité et dangers	Sévère irritation des yeux. Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Structure chimique	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;"> <p>2D</p>  </div> <div> <p>3D</p>  </div> </div>		

Plusieurs travaux ont montré l'efficacité du chitosane pour l'élimination des colorants en solutions aqueuses, ceci est dû à la présence des groupements réactifs cités précédemment (amine, acétamide et hydroxydes) qui peuvent s'associer aux colorants quelque soit sa classe (26).

Des agents de réticulation ont été utilisés pour modifier le chitosane tels que le glutaraldéhyde, l'épichlorhydrine, l'éthylène glycol diglycidyl éther (27) et des argiles (28). Crini et al. ont étudié l'influence des propriétés du chitosane sur le processus de fixation des polluants (29).

Tableau I-04. Capacité d'adsorption des différents matériaux pour l'élimination du EBT

Adsorbants	Capacité adsorption (mg/g)	Références
Charbon actif préparé de déchets de riz	160.36	(11)
Graphène	102.04	(12)
Tissu de tige de maïs	167.01	(13)
H ₃ PO ₄ feuilles de baies modifiées (HMBL)	133.33	(14)
NiFe ₂ O ₄ magnétique nanoparticules	47.0	(15)
NiFe ₂ O ₄ nanoparticules	81.52	(16)
Hydrophobique acide polyzwitterionique réticulé (HCPZA)	15.09	(17)
β-cyclodextrines / polyuréthane forme mousse	20.17	(18)
Cendres basses	94.96	(19)
Double couche calcinée NiFe hydroxydes	132.49	(20)
Coquille Amande traitée au plasma froid	18.18	(21)
Coquille d'amande aux micro-ondes	29.41	(22)
Magnétite / silice / pectine nanoparticules	65.35	(23)

En raison de sa stabilité chimique, de sa réactivité élevée et de son affinité pour la plupart des colorants anioniques et cationiques, le chitosane a fait l'objet de plusieurs études sur l'élimination des colorants en solution aqueuse (24-25).

III.1.6. Procédés d'élimination des colorants.

Plusieurs techniques ont été décrites pour le traitement des colorants dans le domaine des eaux usées, on distingue trois classes principales: chimique, physique et biologique (30).

III.1.6.1. Traitement biologique.

C'est une méthode utilisée pour la biodégradation des colorants par des micro-organismes tels que les champignons de bois pourri, *Eubacterium* sp, *Rhizopus oryzae* et *Proteus vulgaris* (31). On distingue deux techniques de biodégradation: aérobie (en présence d'oxygène) et anaérobie (sans oxygène), elle conduit soit à une biodégradation totale en (CO₂ et H₂O), soit à une biodégradation incomplète en matériaux moins complexes.

Généralement, cette technique se fait par des mesures de la DBO (Demande Biologique en Oxygène) et de la DCO (Demande Chimique en Oxygène). (32)

III.1.6.2. Traitement chimique.

L'une des alternatives efficaces des procédés biologiques pour le traitement des eaux usées des polluants non biodégradable est l'oxydation chimique. Elle se divise en deux catégories : le procédé d'oxydation classique et le procédé d'oxydation avancée.

Le procédé d'oxydation classique utilise des oxydants tels que : NaOCl, O₂, H₂O₂ et O₃ (33-34). L'oxygène, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone sont des oxydants souvent les plus recommandés. Alors que, le principal inconvénient du chlore est de produire des produits secondaires très dangereux. Shirsath et al. ont montré que l'oxydation par H₂O₂ et O₃ sont des processus complémentaire et concurrentiel avec l'adsorption sur charbon actif ou la nano-filtration (35). En revanche, le procédé d'oxydation avancée se révèle nécessaire après l'inefficacité du procédé d'oxydation classique.

Le procédé d'oxydation avancée est constitué de méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Elles sont basées sur la dégradation des colorants en CO₂ et H₂O par du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde (36).

III.1.6.3. Traitement physique.

Au cours des dernières décennies, diverses techniques physico-chimiques ont été déployées pour éliminer les colorants d'effluents industriels (37-39). Parmi ces méthodes : la filtration membranaire, les échangeurs d'ions, la coagulation-Précipitation et l'adsorption.

III.1.6.3.1. Filtration membranaire.

C'est un procédé de séparation physique par perméation à travers une membrane utilisée pour séparer les solides du liquide, les membranes agissent comme une paroi qui ne laisse passer qu'un seul composant d'un mélange. Parmi les classifications de cette technique, on distingue cinq procédés membranaires, la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration, l'osmose inverse et la pervaporation. Depuis des décennies, une partie de l'industrie des matériaux de membrane sont principalement des membranes cellulosiques, sulfonés, polyamides, acryliques et fluorés (40).

III.1.6.3.2. Échangeurs d'ions.

Basé sur l'attraction d'un ion positif ou négatif d'une solution par une résine échangeuse d'ions et élimination d'un autre ion de même signe, ce qui permet une meilleure élimination des colorants directs des eaux usées. Les avantages de cette méthode sont : l'élimination des colorants solubles, l'excellente régénération des adsorbants et la réhabilitation des solvants après utilisation. Mais, l'inconvénient majeur de cette technique reste le coût des produits utilisés, ce qui limite son utilisation à grande échelle (41).

III.1.6.3.3. Coagulation-Précipitation.

L'élimination des colorants est basée sur les techniques physicochimiques coagulation-floculation-décantation par lesquels des espèces colloïdales sont transformées par coagulation en utilisant des coagulants minéraux cations trivalents (Fe^{3+} et Al^{3+}) ou organique tels que : l'épichlorhydrine diméthylamine, suivie par leur agglomération à l'aide des flocculants chimiques en espèces décantables dites : microflocs, malheureusement cette méthode ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau (42).

III.1.6.3.4. Adsorption.

L'adsorption sur des matériaux à faible coût a été présentée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les colorants, en particulier pour les effluents à faible concentration. Elle est influencée par plusieurs paramètres physicochimiques tels que le pH, la température, la surface spécifique d'adsorbant, les interactions du couple colorant-adsorbant, la taille des particules et le temps de contact (43). Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés pour l'élimination des colorants, il est caractérisé par son degré élevé de groupes fonctionnels réactifs, par sa surface étendue microporeuse, il présente une grande capacité pour adsorber des colorants acide (44). En plus, de nombreux matériaux ont été utilisés avec succès pour éliminer les colorants en mode statique et/ou dynamique, tels que la sciure d'oranger (45), les macroalgues marines (46), la cellulose (47) et le chitosane (48).

III.2. Description du phénomène d'adsorption.

III.2.1. Introduction.

Parmi les méthodes classiques, l'adsorption a reçu la priorité en raison du faible coût et à sa performance de rétention des polluants, elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. L'adsorption est un processus impliquant des phénomènes de diffusion et d'interaction entre la surface de l'adsorbant (solide), sur lequel vient se fixer des molécules adsorbables soit des ions, des gaz, des polymères ou des micro-organismes présents dans un liquide (49), elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface.

III.2.2. Modes d'adsorption.

Il existe deux modes d'adsorption : La physisorption et la chimisorption (Tableau I-05).

III.2.2.1. Adsorption physique.

Dite aussi physisorption, elle est basée sur des interactions électrostatiques entre Adsorbat/Adsorbant, les liaisons mises en jeu entre la molécule d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont de type Van der Waals ayant une énergie de liaison faible inférieure à 40 kJ/mol.

Ce processus est entièrement réversible, les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température, ce qui permet une accumulation de couches et d'avoir à la fois l'adsorption et la désorption, elle est caractérisée par de faibles chaleurs d'adsorption sans modification des structures moléculaires. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption, les molécules adsorbées ne sont pas sélectives à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface, elle peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche. Donc les pores peuvent être remplis par l'adsorbât, l'équilibre est atteint spontanément puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation.

III.2.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption.

Elle résulte de l'établissement d'une liaison chimique covalente entre le couple Adsorbat/Adsorbant dont l'énergie de liaison plus élevée supérieure à 40 kJ/mol, diminuant la réversibilité du processus. Généralement, la physisorption est souvent l'étape qui précède la chimisorption.

Contrairement à la physisorption, la chimisorption nécessite une énergie d'activation et possède une chaleur d'adsorption élevée, l'équilibre s'établit lentement et dépend de la température, une augmentation de celle-ci conduit à un équilibre plus rapide, les molécules adsorbées ne sont plus libres, elles se localisent sur la surface, thermodynamiquement, les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques.

Tableau I-05. Comparaison entre la physisorption et chimisorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison / forces	Liaisons de Vander Der Waals / faibles	Liaisons chimiques /fortes
Energie de liaison	0 et 40 KJ/mol	>40 KJ/mol
La surface	Multicouches	Monocouche
Vitesse	Rapide	Très lente
Température	< $t_{\text{éb}}$ de l'adsorbat	> $t_{\text{éb}}$ de l'adsorbat
Chaleur d'adsorption	< 10 Kcal/mol	> 10 Kcal/mol
Nature des molécules	est conservée	Est perdue
Désorption	Facile	Difficile

III.2.3. Cinétique d'adsorption.

La cinétique d'adsorption fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert sur l'interface liquide/solide. Elle permet d'évaluer la quantité adsorbée en fonction du temps, elle peut être aussi modélisée, la littérature a rapporté de nombreux modèles cinétiques nécessaire pour identifier l'étape qui contrôle le processus d'adsorption par une détermination de la vitesse des étapes, les modèles les plus couramment utilisés sont: le modèle pseudo premier ordre, le modèle pseudo second ordre, le modèle de Weber-Morris et le modèle de Boyd. Ces modèles décrivent bien les phénomènes d'adsorption avec une meilleure interprétation des données expérimentales.

III.2.3.1. Modèle de Lagergren - Modèle pseudo premier ordre.

L'adsorption est un processus réversible entre la phase liquide à la phase solide. L'équation III-Eq. 1 décrit ce modèle est donnée par (49) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{III-Eq. 1}$$

k_1 (1/min) : est la constante de vitesse et q_t , q_e (mg/g): sont la quantité d'adsorbat adsorbée sur l'adsorbant au temps t et à l'équilibre respectivement.

En appliquant la condition limite à : $t = 0$ et $q_t = 0$ et à $t = t$ et $q_e = q_t$ l'équation s'écrit:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{III-Eq. 2}$$

En traçant la droite $\log (q_e - q_t) = f(t)$. Les constantes k_1 et q_e sont déterminées graphiquement à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente respectivement.

III.2.3.2. Modèle de Blanchard - Modèle pseudo second ordre.

Ce modèle suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est représenté par l'équation suivante (50):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{III-Eq. 3}$$

k_2 (g /mg.min) est la constante de vitesse. A $t = 0$ et $q_t = 0$ et à $t = t$ et $q_e = q_t$, on aura (51):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{III-Eq. 4}$$

En traçant la droite $t/q_t = f(t)$, k_2 et q_e sont obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente respectivement. La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g.min) en utilisant l'équation III-Eq. 5 :

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{III-Eq. 5}$$

III.2.3.3. Modèle de Weber et Morris- Modèle de diffusion intra-particulaire.

Ce modèle permet la détermination de la cinétique de diffusion dans les pores, en appliquant l'expression suivante (52):

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + C_d \quad \text{III-Eq. 6}$$

k_d (mg/g.min^{1/2}) : la Constante de vitesse de diffusion dans les pores, en traçant la droite $q=f(t^{1/2})$, C_d (mg/g) et k_d sont déterminées graphiquement comme l'ordonnée à l'origine et la pente respectivement.

III.2.3.4. Modèle de Boyd.

Ce modèle permet de déterminer l'étape déterminante du processus d'adsorption, ce modèle suppose que la diffusion intra particulaire est la seule étape limitante contrôlant la cinétique d'adsorption :

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t) \quad \text{III-Eq. 7}$$

$$B_t = 0,4977 - \ln(1 - F) \quad \text{où} \quad F = \frac{q}{q_e} \quad \text{III-Eq. 8}$$

Avec q , q_e (mg/g): sont les quantités adsorbées à l'instant t et à l'équilibre respectivement.
 B_t : fonction mathématique de F .

En traçant la droite passante par l'origine $B_t = f(t)$, l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape déterminante de la cinétique d'adsorption, dans le cas inverse, la diffusion externe est celle limitante du processus (53).

III.2.4. Facteurs d'adsorption.

La vitesse d'adsorption est fortement influencée par divers facteurs.

III.2.4.1. Nature de l'adsorbant.

Le choix du biosorbant dépend de plusieurs critères, en premier lieu, la capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même liée à beaucoup de facteurs à commencer par la concentration de l'adsorbat et également par les conditions opératoires du processus d'adsorption tels que la composition de l'adsorbant, le pH et la température. D'autres critères sont aussi très importants comme, les propriétés mécaniques, thermiques et biologiques de l'adsorbant.

Traditionnellement, le choix est souvent limité à des adsorbants homogènes où la structure poreuse est homogène tels que : la majorité des charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées et les adsorbants hétérogènes à double porosité (micro et macropores) comme les zéolites et les tamis moléculaires carbonés. Enfin, le prix de l'adsorbant et éventuellement du procédé, si c'est un nouveau, constitue aussi l'un des principaux critères de choix.

III.2.4. 2. Surface spécifique.

Exprimée en m^2/g , c'est la surface par unité de masse, la quantité de l'adsorbat augmente avec l'augmentation de la surface de l'adsorbant. Pour une adsorption meilleure, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible (54).

III.2.4.3. Solubilité de l'adsorbat.

La capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre, l'adsorption d'un adsorbat est meilleure, s'il est moins soluble dans le solvant (55).

III.2.4.4. Structure de l'adsorbat.

Plus la structure moléculaire d'adsorbat est grande sur la surface, plus la couverture des pores se fait rapidement et la saturation est précoce, diminuant ainsi le nombre de sites libres pour la fixation d'autres molécules.

III.2.4.5. Porosité.

La porosité est l'ensemble des vides appelés aussi les pores d'un matériau solide, elle est liée à la répartition de la taille des pores. La porosité est une valeur numérique sans unité exprimée comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux.

III.2.4.6. Polarité.

Si la polarité de l'adsorbant est plus élevée que le solvant, son affinité vis-à-vis ce solvant est importante. L'adsorption des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse est importante avec les adsorbats hydrophobes (charbon actif, polymères poreux), très faible avec les adsorbats hydrophiles (gel de silice, alumine) (56).

III.2.4.7. Température.

L'adsorption dépend de la nature des substances (adsorbants et adsorbats), elle peut dégager ou absorber de la chaleur, la physisorption est souvent exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à basse température. La chimisorption est endothermique (57).

III.2.4.8. pH.

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau sont minimales, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. La charge de la

surface dépend principalement du pH_{pzc} qui est défini comme étant le pH d'une solution pour le quel la charge de la surface d'un solide, dans cette solution, est nulle. Lorsque le $pH > pH_{pzc}$, la surface est négative, par conséquent, une grande affinité vis-à-vis les cations, alors que, pour un $pH < pH_{pzc}$, la surface est positive est par conséquent, une grande affinité vis-à-vis les anions.

III.2.5. Modèles d'isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption expriment les propriétés d'adsorption et les données d'équilibre expliquent ainsi les interactions entre polluants et matériaux adsorbants. L'équilibre d'adsorption est établi lorsque la quantité de colorant adsorbée sur l'adsorbant est égale à la quantité désorbée (58). Plusieurs modèles, théoriques ou empiriques ont été proposés afin d'expliquer les phénomènes de fixation par des calculs mathématiques de la capacité maximale d'adsorption, parmi eux on cite : Langmuir, Freundlich, Elovich, Temkin et Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Généralement, la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par la relation III-Eq. 9 (59) :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad \text{III-Eq. 9}$$

Avec : q_e (mg/g): quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.
 C_0 et C_e (mg/L): concentration initiale et à l'équilibre d'adsorbant dans la phase liquide.
 V (L) : volume de la solution, m (g) : masse d'adsorbant.

III.2.5.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir.

Ce modèle est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. L'adsorption d'adsorbant sur un site particulier est indépendante du fait que les sites voisins soient adsorbés ou non. Elle est largement utilisée dans les systèmes biphasés (Liquide/Solide). La capacité max. théorique q_m est une donnée très importante qui suppose une valeur de saturation ou l'adsorption est maximale.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables;
- Les sites d'adsorption sont énergiquement identiques;

- Chaque site contient une molécule;
- Maximum d'adsorption est une monocouche sur la surface.

L'équation III-Eq. 10 est donnée par :

$$q_e = q_{max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad \text{III-Eq. 10}$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max} K_L} \right) \cdot 1/C_e \quad \text{III-Eq. 11}$$

Avec : q_e (mg.g^{-1}) est la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre, q_{max} (mg.g^{-1}) est la quantité maximale d'adsorbant adsorbée par unité de masse d'adsorbant pour la formation d'une monocouche complète à la surface de l'adsorbant et K_L (L.mg^{-1}) est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbant et à l'énergie d'adsorption est égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Elle peut être estimée à partir du graphique linéaire C_e/q_e en fonction de C_e (60).

On défini ces valeurs permettent la détermination de R_L (61), selon l'équation III-Eq. 12:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad \text{III-Eq. 12}$$

Avec : C_0 (mg/L) : la concentration initiale du soluté dans la solution.

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

Adsorption défavorable où : $R_L > 1$; Adsorption favorable où : $0 < R_L < 1$;

Adsorption irréversible si $R_L = 0$ et Adsorption linéaire pour : $R_L = 1$.

III.2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption.

Giles et al on classés les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée en quatre classes (62) : L'isotherme de type S : correspondant à l'adsorption d'un composé qui s'adsorbe plus facilement lorsque sa concentration augmente.

L'isotherme de type L (type de Langmuir) correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption

disponibles. L'isotherme de type H (haute affinité) correspond à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant.

L'isotherme de type C, sous forme de ligne droite, est caractérisé par une constante de partition de substrat entre le solvant et l'adsorbant, jusqu'à saturation, ce qui est comparable à un échange de soluté entre deux liquides immiscibles.

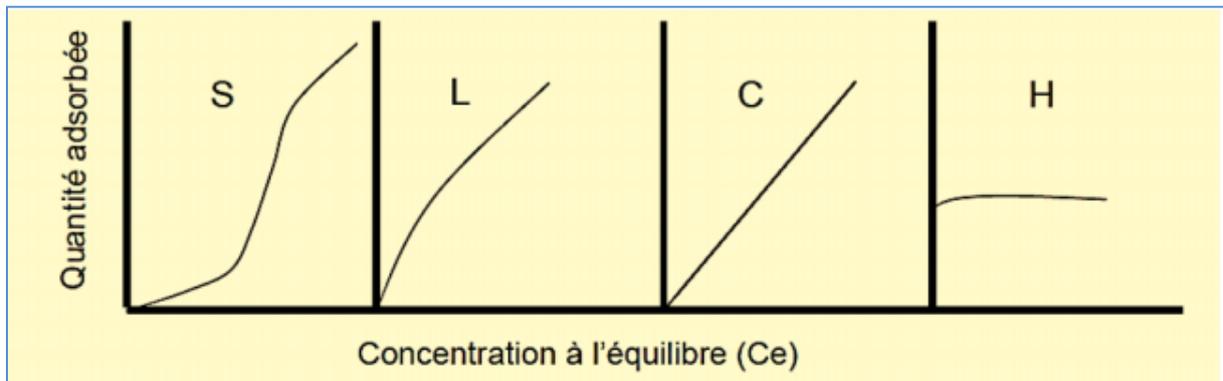


Figure I-17. Classifications des isothermes (62)

III.2.5.3. Isotherme de Freundlich.

Ce modèle est une adsorption non-idéale, repose sur les hypothèses suivantes : l'adsorption sur des surfaces hétérogènes (les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents) et implique la formation de multicouches, avec des énergies de fixation différentes. L'isotherme de Freundlich peut être représentée par (63):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{III-Eq. 13}$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad \text{III-Eq. 14}$$

q_e (mg/g) : la concentration de l'adsorbant dans l'adsorbant et K_F (L/g) constante empirique d'adsorption de Freundlich corrélée à la fixation de l'adsorbant pour l'adsorbant qui mesure la

quantité d'adsorption et $1/n$ un terme exponentiel caractérisant l'affinité qui présente une mesure de l'hétérogénéité de l'énergie d'adsorption à travers la surface.

$1/n < 1$: l'adsorption est favorable pour une bonne vérification du modèle.

Et pour : $1/n > 1$: l'adsorption est défavorable.

La valeur de K et n peut être obtenue à partir de la pente et de l'interception d'un graphique linéaire de $\ln q_e$ par rapport à $\ln C_e$ (64).

III.2.5.4. Isotherme d'adsorption d'Elovich.

Ce modèle est basé sur l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de site disponible varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches (65).

L'isotherme d'Elovich s'exprime par :

$$\frac{q_e}{q_m} = K \cdot C_e \cdot \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad \text{III-Eq. 15}$$

La linéarisation de l'équation est donnée par :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K \cdot C_e) + \frac{q_e}{q_m} \quad \text{III-Eq. 16}$$

q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat.

III.2.5.5. Isotherme d'adsorption de Temkin.

Ce modèle est applicable pour une distribution uniforme des énergies de liaison en surface, il tient compte du fait que la chaleur d'adsorption des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'isotherme est exprimé comme suit (66) :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \ln(K_t \cdot C_e) \quad \text{III-Eq. 17}$$

L'équation peut être écrite comme suit :

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e \quad \text{III-Eq. 18}$$

Avec $B_1=RT/b_t$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t (L/g) : la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

III.2.6. Thermodynamique d'adsorption.

La détermination de la chaleur d'adsorption permet d'identifier le type d'adsorption (chimisorption ou physisorption). La variation d'énergie libre de Gibbs ΔG° est lié au coefficient de distribution (K_d) de l'adsorbat à l'intérieure des pores de l'adsorbant par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad \text{III-Eq. 19}$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad \text{III-Eq. 20}$$

D'où :

$$\ln K_d = -\Delta G^0/RT \quad \text{III-Eq. 21}$$

Selon les lois fondamentales de la thermodynamique des solutions le ΔG^0 est donnée comme suit :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{III-Eq. 22}$$

En remplaçant la valeur de ΔG^0 , l'équation s'écrit :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{1}{T} \frac{\Delta H^0}{R} \quad \text{III-Eq. 23}$$

K_d du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est définit comme étant le rapport suivant:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{III-Eq. 24}$$

Le tracé de la droite $\ln k_d = f(1/T)$, permet d'obtenir les paramètres thermodynamiques, par conséquent, comprendre le comportement, la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption (67).

III.3. Références Partie I-Chapitre III.

1. Manahan S.E. (1994) Environmental chemistry. 6. s.l.: Lewis publisher.
2. Brown M.A., Devito S.C. (1993) Predicting azo dye toxicity. Critical review in Environ. 12, 405-414.
3. Mills C., Bull R.J., Cantor K.P. (1998) Maladie chronique au Canada. P. 3, rapport d'un groupe d'experts.
4. Capon M., Courilleu V., Valtte C. (1999) Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN 2-9502444-2-4.
5. Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. (2000) The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. Dans : 15 World Conference on Non-Destructive Testing., 15-21, Rome, Italie.
6. Sharma B.K. (1994) Industrial Chemistry, Sixth Edition, Goel Publishing house Meerut, India.
7. Weaver M.A., Shuyleworth L. (1982) Dyes and Pigments, 81-85.
8. Seyewetz A., Sisley P. (1896). Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de médecine (Éditeur), Paris Masson, France.
9. Venkataraman K. (1901). The analytical chemistry of synthetic dyes. National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.
10. Venkataraman K. (1952) The Chemistry of Synthetic Dyes, vol2, 792-836, Academic Press New York.
11. De Luna M.D.G., Flores E.D., Genuino D.A.D., Futralan C.M., Wan M.W. (2013) Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls - Optimization, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 44(4), 646-653.
12. Khalid A., Ihsanulla M.Z. (2018) A Comparative Study on the Adsorption of Eriochrome Black T Dye from Aqueous Solution on Graphene and Acid-Modified Graphene, Arabian Journal for Science and Engineering, 43, 5, 2167-2179.
13. Vucurović V.M., Razmovski R.N., Miljić U.D., Puškaš V.S. (2014) Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 45, 1700-1708.
14. Ahmaruzzaman A., Ahmed M.J.K., Begum S. (2015) Remediation of Eriochrome Black T-contaminated aqueous solutions utilizing H₃PO₄-modified berry leaves as a non-conventional adsorbent. Desal. Water Treat., 56, 1507-1519.

15. Moeinpour F., Alimoradi A., Kazemi M. (2014) Efficient removal of Eriochrome black-T from aqueous solution using NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 112.
16. Zandipak R., Sobhanardakani S. (2016) Synthesis of NiFe₂ nanoparticles for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Desalin. Water Treat.*, 57, 11348–11360.
17. Bandari F., Safa F., Shariati S. (2015) Application of response surface method for optimization of adsorptive removal of Eriochrome Black T using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite. *Arab. J. Sci. Eng.*, 40(12), 3363–3372.
18. Saleh T.A., Muhammad A.M., Ali S.A. (2016) Synthesis of hydrophobic cross-linked polyzwitterionic acid for simultaneous sorption of Eriochrome Black T and chromium ions from binary hazardous waters. *J. Colloid Interface Sci.*, 468, 324–333.
19. Dong K., Qiu F., Guo X., Xu J., Yang D., He K. (2013) Adsorption behavior of azo dye Eriochrome Black T from aqueous solution by β -cyclodextrins/polyurethane foam material. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 52, 452–460.
20. Mittal A., Gupta V.K. (2010) Adsorptive removal and recovery of the azo dye Eriochrome Black T. *Toxicol. Environ. Chem.*, 92(10), 1813–1823.
21. Zubair M., Jarrah N., Manzar M.S., Al-Harhi M., Daud M., Mu'azu N.D., Haladu S.A. (2017) Adsorption of Eriochrome Black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl- and NiFe- calcined layered double hydroxides: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Mol. Liq.*, 230, 344–352.
22. Sahin O., Saka C., Kutluay S. (2013) Cold plasma and microwave radiation applications on almond shell surface and its effects on the adsorption of Eriochrome Black T. *J. Ind. Eng. Chem.*, 19(5), 1617–1623.
23. Attallah O.A., Al-Ghobashy M.A., Nebsen M., Salem M.Y. (2016) Removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution with magnetite/pectin and magnetite/ silica/pectin hybrid nanocomposites: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *RSC Adv.*, 6, 11461–11480.
24. Kashif G., Saima S., Muttaqia W., Faiza A., Nik N., Mohd O.A.K. (2016) Functionalization of magnetic chitosan with graphene oxide for removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 152, 520–531.
25. Jiang X., Sun Y., Liu L., Wang S., Tian X. (2014) Adsorption of C.I. Reactive blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan. *Chem. Eng. J.*, 235, 151–157.

26. Chang Y.C., Chen D.H. (2005) Adsorption kinetics and thermodynamics of acid dyes on a carboxymethylated chitosanconjugated magnetic nano-adsorbent. *Macromol. Biosci.*, 5, 254–61.
27. Chiou M.S., Ho P.Y., Li H.Y. (2003) Adsorption behavior of dye AAVN and RB4 in acid solutions on chemically crosslinked chitosan beads. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 34, 625–634.
28. Wang L., Wang A. (2007) Adsorption characteristics of Congo red onto the chitosanmontmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 979–985.
29. Crini G., Badot P.M. (2008) Application of chitosan, a natural aminopoly-saccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
30. Gregorio C. (2005) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Centre de Spectrometrie*. 1061-1085.
31. Hasan M., Ahmed A., Hameed B.H. (2008) Adsorption of Reactive Azo Dyes on Chitosan/Oil-Palm Ash Composite Beads. *The Chemical Engineering Journal*, 136(2), 164-172.
32. Smita V., Kumar V., Abdur R.Q. (2017) Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. *Journal of Applied Research and Technology*, 15(4), 340–345.
33. Akrouf H., Jellali S., Bousselmi L. (2015) Enhancement of methylene blue removal by anodic oxidation using BDD electrode combined with adsorption onto sawdust. *Comptes Rendus Chimie*, 18(1), 110–120.
34. Shirsath S.R., Patil A.P., Patil R., Naik J.B., Gogate P.R., Sonawane S.H. (2013) Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 914–923.
35. Kumar R., Barakat M.A. (2013) Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal*, 226, 377–383.
36. Fosso-Kankeu E., Webster A., Ntwampe I.O., Waanders F.B. (2017) Coagulation / Flocculation Potential of Polyaluminium Chloride and Bentonite Clay Tested in the Removal of Methyl Red and Crystal Violet. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(4), 1389–1397.

37. Kamaa O.G. (2011) Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*. *Chemical Engineering Journal*, 174, 579– 585.
38. Bharathi K.S., Ramesh S.T. (2013) Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Appl. Water. Sci.*, 3, 773–790.
39. Wagner J. (2001) *Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints*. Minnetonka: Osmonics, 22-23, (1-3), 663-669.
40. Robinson G.M. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255.
41. Mane V.S., Babu P.V.V. (2011) Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination*, 273, 321–329.
42. Malik P. (2003) Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*, 239-249.
43. Azzaz A.A., Jellali S., Souissi R., Ergaieg K., Bousselmi L. (2017) Alkaline-treated sawdust as an effective material for cationic dye removal from textile effluents under dynamic conditions: breakthrough curve prediction and mechanism exploration. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 24(22), 18240–18256.
44. Liu L., Gao Z.Y., Su X.P., Chen X., Jiang L., Yao J.M. (2015) Adsorption Removal of Dyes from Single and Binary Solutions Using a Cellulose-based Bioadsorbent. *ACS Sustainable Chem Eng.*, 3(3), 432–442.
45. Omar H., El-gendy A., Al-ahmary K. (2018) Bioremoval of toxic dye by using different marine macroalgae. *Turkish Journal of Botany.*, 42(1), 15–27.
46. Vega-Negron A.L., Alamo-Nole L., Perales-Perez O., Gonzalez-Mederos A.M., Jusino-Olivencia C., Roman-Velazquez F.R. (2018) Simultaneous Adsorption of Cationic and Anionic Dyes by Chitosan/Cellulose Beads for Wastewaters Treatment. *Int. J. Environ. Res.*, 12(1), 59–65.
47. Crini G., Badot P.M., Morin-Crini N. (2009) Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives. *Technologies de l'eau*, RE126, 1-13.
48. Lagergren S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, *K. Sven. Vetenskapsak. Handl.*, 24, 1-39,
49. Blanchard G., Maunaye M., Martin G. (1984) Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.*, 18, 1501-1507.
50. Ho Y.S., Mc Kay G. (1998) The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.*, 76, 822-827.

51. Weber J. Jr. (1972) Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Wiley interscience, N Y, Chap. 5, 199-259.
52. Boyd G.E., Adamson A.E., Meyers LS. Jr. (1947) The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 69(11), 2836-2848.
53. Gulnaz O., Kaya A., Matyar F., Arikian B. (2004) Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge, *J. Hazardous Materials*, B108, 183–188.
54. Stumm W., Moyan-Aquatic J.J. (1981) *Chemistry*, Ed 2, Wiley inter-science J. Willey and sons.
55. El Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M. (2008) Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *The Chemical Engineering Journal*, 135(3), 174-184.
56. AFNOR (1996) *La qualité des sols, terminologie, échantillonnage, contrôle et qualité*. Tome 1. Editor AFNOR, Paris, 299-310.
57. Kamaa O.G. (2011) Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*. *Chemical Engineering Journal*, 579– 585.
58. Özer A. (2007) Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 753–761.
59. Doguc J.Y. (2008). Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 400-406.
60. Hall E.T., Birdwhistell R.L., Bock B., Bohannon P., Richard Diebold A.Jr., Durbin M., Edmonson M.S., Fischer J.L., Hymes D., Kimball S.T., La Barre W., Lynch F.S.J., McClellan J.E., Marshall D.S., Milner G.B., Sarles H.B., Trager G.L., Vayda A.P. (1968) *Current Anthropology*, 9(2/3), 83-108.
61. Freundlich H. (1907) Ueber die adsorption loesungen zeitsh. *Phys. Chem.*, 57, 385–470.
62. Giles. C. H, Macewan. T. H, Smith. D, *Journal of Chimical Society*, Part XI, pp 3973-3993.1960.
63. Khan A.A. (2012) Theory of adsorption equilibria analysis based on general equilibrium constant expression, *Turk. J. Chem.*, 219–231.
64. Karnitz O.Jr., Vinicius A.G.L., De Melo J.C.P., Botaro V.R., Melo S.T.M., Gil R.P.F., Gil L.F. (2007) Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse *Bioresource Technology*, 98, 1291–1297.
65. Kavitha D., Namasivayam C. (2007) Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98, 14–21.

66. Altinisik A., Gur E., Seki Y. (2010) Natural sorbent *Luffa Cylindrica* for the removal of a model physique basique day. *Journal of hazardous materials*, 179, 658-664.

Partie II

Aspect Expérimental

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche effectuées au sein du Laboratoire des Matériaux Avancés et Physico-chimie pour l'Environnement et la Santé (MAPES).

Cette partie porte sur la description de l'aspect expérimental, notamment les produits, le matériel, le protocole d'extraction, la méthodologie et les différentes méthodes de caractérisation et identification.

I. Matériels et méthodes

I.1. Réactifs et échantillons standards.

Les mollusques et crustacés utilisés pour l'extraction du chitosane ont été recueillis dans le port de Mers El Kebir, en Méditerranée, dans la province d'Oran (nord-ouest de l'Algérie). Des échantillons standards du chitosane commercial haut poids moléculaire REF/419419 produit d'Island fournie par Sigma-Aldrich, le noir d'Eriochrome T NET (EBT), utilisé comme colorant doté d'une formule chimique $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$, de $PM= 461,38$ g/mol produit par Sigma-Aldrich.

Le terephthaldehyde fournie par Riedel-de Haen AG Seelze-Hannover, l'hydroxyde de Sodium, l'acide acétique 80%, l'Acide sulfurique 96% et le citrate trisodique $C_6H_5O_7Na_3$ produits fournis par PANREAC, l'éthanol absolu a été procuré par Aldrich de 99,80 %. La Sciure de bois a été fournie par la menuiserie produit manufacturé algérien dans la région de Sidi Bel Abbés (Nord-Ouest de l'Algérie). Tous les réactifs ont été utilisés à des degrés très purs.

I.2. Extraction du chitosane.

L'extraction du CS dans les mollusques et crustacés recueillis a été réalisée selon la méthodologie de Brine (1). Les mollusques et crustacés ont été soigneusement nettoyés avec de l'eau distillée puis séchés à 80 °C pendant 2 jours. Enfin, cette biomasse séchée a été broyée en petits morceaux. Ce protocole expérimental comprend les tâches suivantes: (i) la déprotéinisation ii) la déminéralisation et iii) la désacétylation.

I.2.1. La déprotéinisation.

Au cours de cette méthode, les protéines liées à la chitine ont été éliminées par agitation continue pendant deux jours, d'une masse de 76,45 g de mollusques et crustacés dans 760 ml de solution de NaOH 0,1 N. Ensuite, cette solution a été décantée à température ambiante et filtrée par papier filtre. Le filtrat obtenu a ensuite été lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre (Figure II-01).

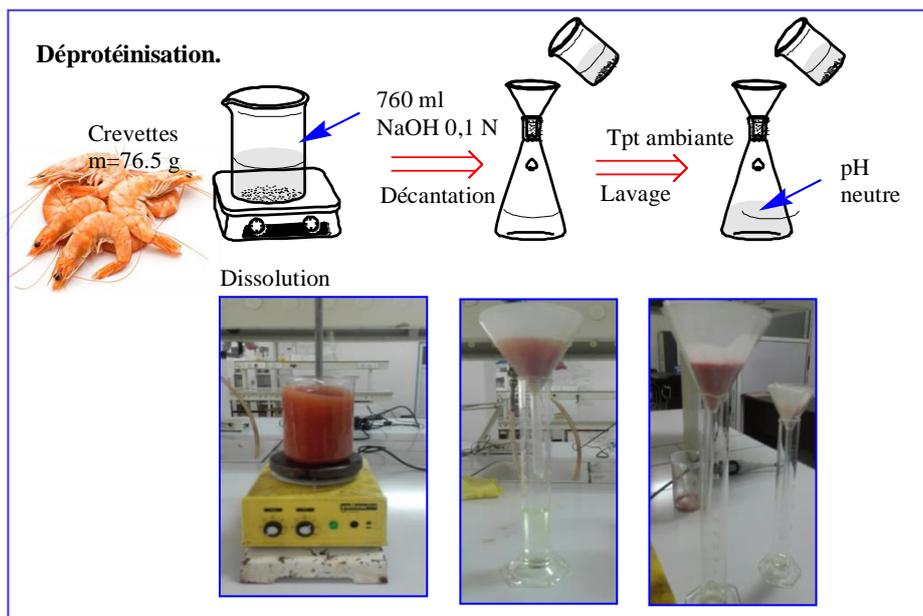


Figure II-01. Etape de déprotéinisation

I.2.2. La déminéralisation.

Cette Méthode consiste à éliminer les matières minérales liées à la chitine. Cette étape a été effectuée pendant 8 jours sous agitation continue pour rincer le filtrat obtenu dans 200ml d'une solution de HCl à 3-5%, puis décantée, filtrée et rincée à l'eau distillée. Le produit obtenu après ces deux tâches est nommé chitine (Figure II-02).

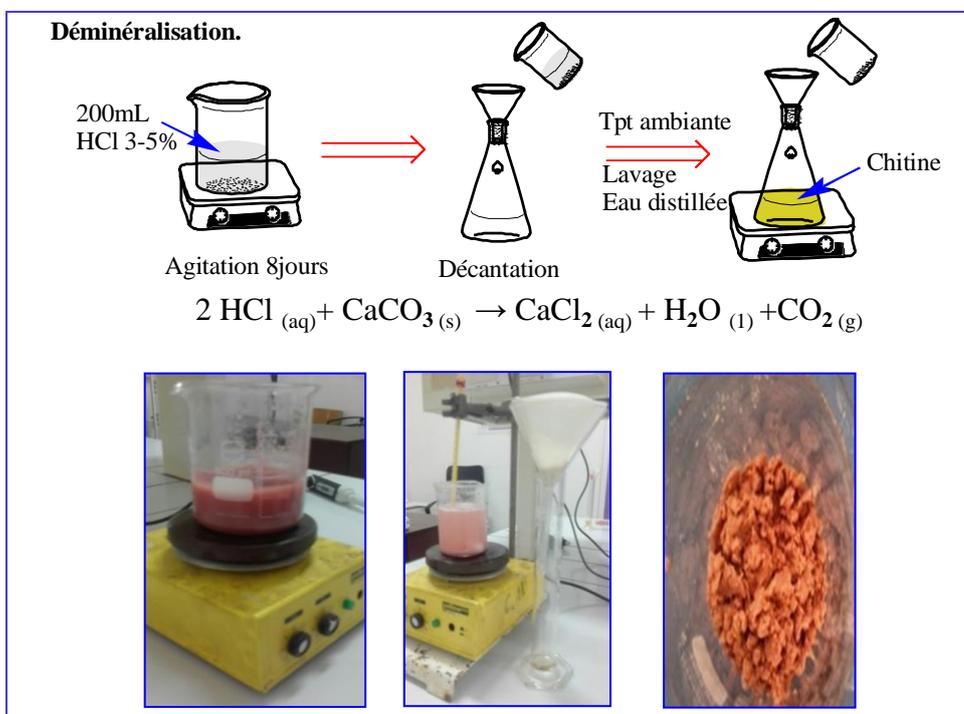


Figure II-02. Etape de déminéralisation

I.2.3. La désacétylation chimique.

La chitine obtenue (tâche 2) est désacétylée chimiquement afin d'enlever tout ou partie de ses groupes acétyles pour produire le chitosane. Cette étape est réalisée par hydrolyse de la chitine en milieu fortement alcalin avec NaOH à 50% sous agitation pendant 4h à température contrôlée.

Dans notre cas, deux températures ont été utilisées: 40°C pour préparer le premier type de chitosane (CS-I) et à 90°C pour obtenir le second type de chitosane (CS-II) qui est rose plus pâle que le CS-I. La solution alcaline a été filtrée et le filtrat a été lavé avec de l'eau distillée à 50°C en agitation pendant 5h jusqu'à neutralisation. Les poudres obtenues correspondent aux CS-I et CS-II (Figure II-03).

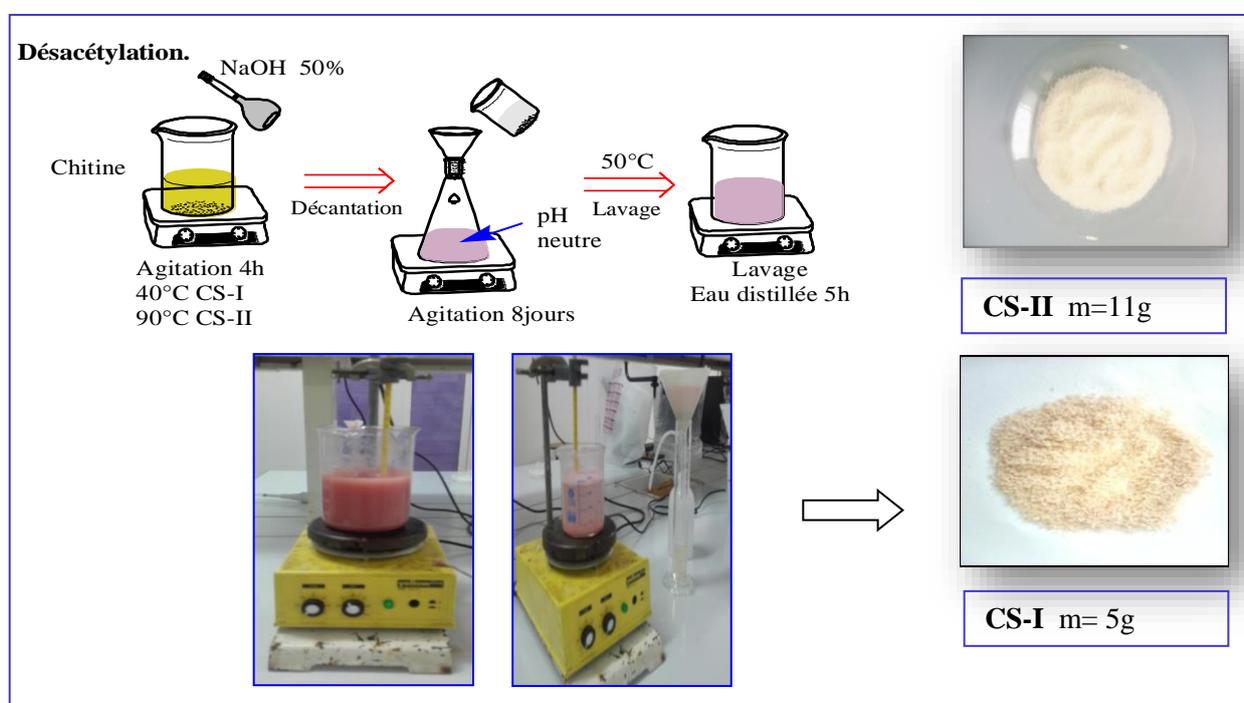


Figure II-03. Etape de désacétylation

I.3. Formulation du chitosane.

I.3.1. Préparation des films CS-II.

La transformation a été effectuée par les étapes suivantes: i) agitation pendant 3 heures à température ambiante de 1g de CS-II dans 100 ml d'acide acétique 0,17 M. ii) la coulée de la solution de CS ci-dessus dans des boîtes de Pétri (90/15mm). iii) l'immersion du film CS obtenu dans NaOH 0,1 M pendant 1 heure. iv) lavage à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

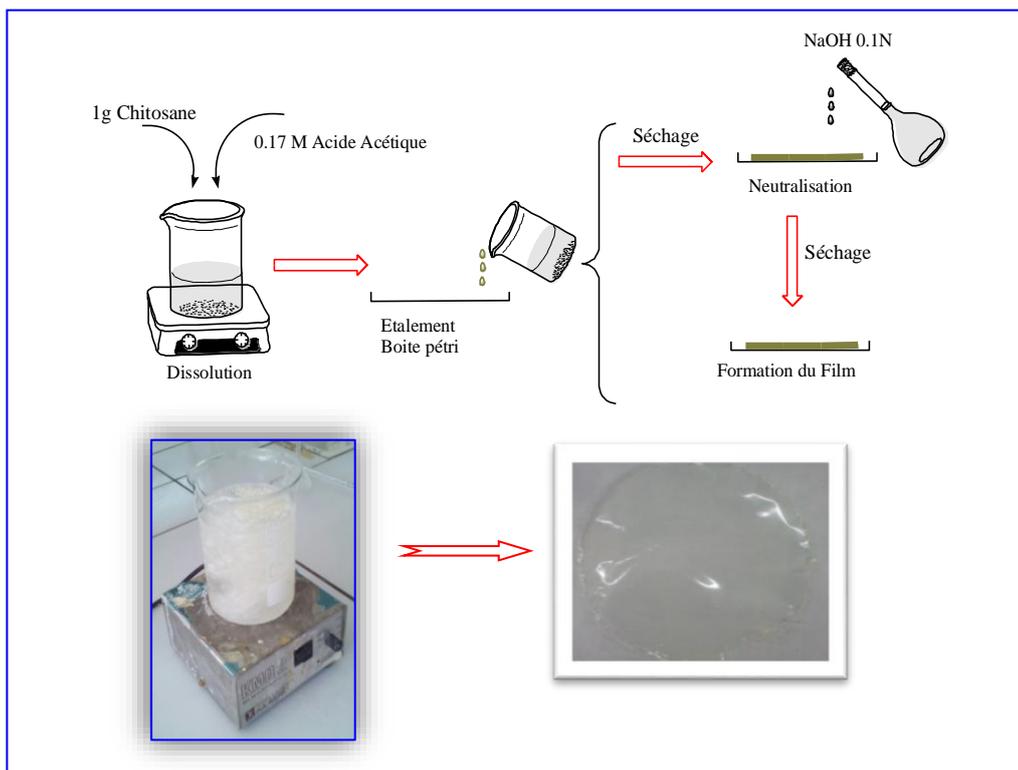


Figure II-04. Préparation des films CS-II

I.3.2. Préparation des billes CS-II.

Les billes CS-II ont été préparées en dissolvant 3g dans 100 ml d'acide acétique à 2% sous agitation. Une solution visqueuse a ensuite été versée goutte à goutte dans 500 ml de NaOH 0,5 M avec agitation modérée et continue. Les perles résultantes ont été laissées au repos dans la solution pendant une nuit. Les billes CS-II ont été filtrées et ensuite lavées avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à neutralisation. Les perles ont été séchées à l'air libre.

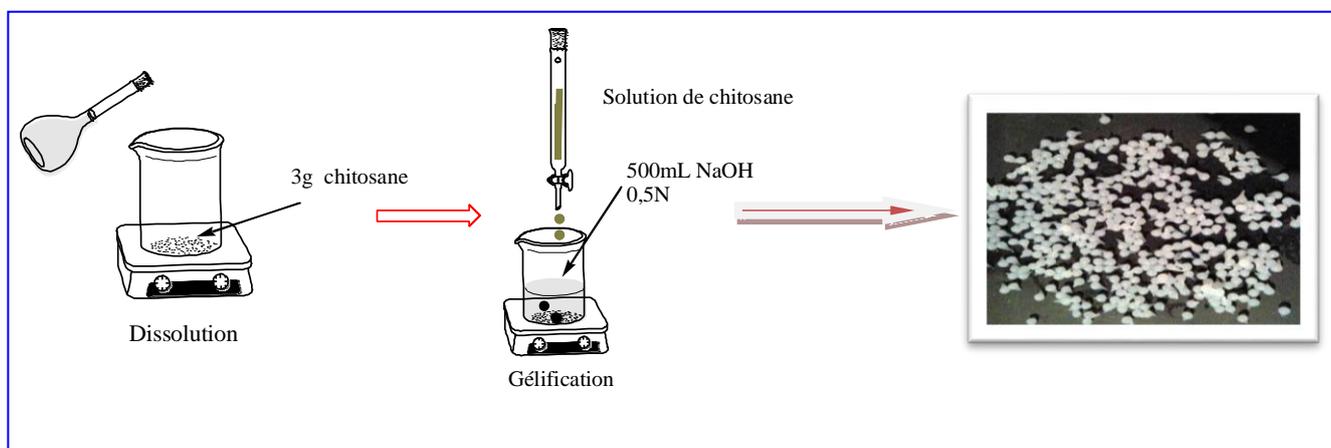


Figure II-05. Préparation des billes CS-II.

I.3.3. Modification par Réticulation.

I.3.3.1. Réticulation covalente (Films : CS-terephthaldehyde).

Les films dérivés chitosane-terephthaldehyde avec les taux de réticulation 0%, 0,1% et 0,2% ont été préparés selon le protocole expérimental décrit dans la littérature (2-3). Les films à 0,4% et 0,6% ont été très fragiles et cassants, notre étude se limitera sur les trois premiers films présent photos ci-dessous (Figure II-06).

La solution de 1% de CS dans 0,17M CH_3COOH a été est coulée dans des boites pétries (90/15mm) mise en étuve à 40°C / 36 h. Les films ainsi obtenus sont démoulés puis directement neutralisés par NaOH 0,1N/2h, lavés jusqu'à neutralisation. Les films résultants sont soigneusement retirés puis séchés à l'air libre pour atteindre une belle apparence : lisses, flexibles, durables, transparents avec une couleur légèrement jaunâtre. Les films sont immergés dans les solutions de réticulation (avec H_2SO_4 : CS-SLF et citrates trisodique : CS-CITR), suivie par un lavage à l'eau distillée. De nouveau les films obtenus sont séchés 50°C / 24 h et stockés dans un dessiccateur (4-5).

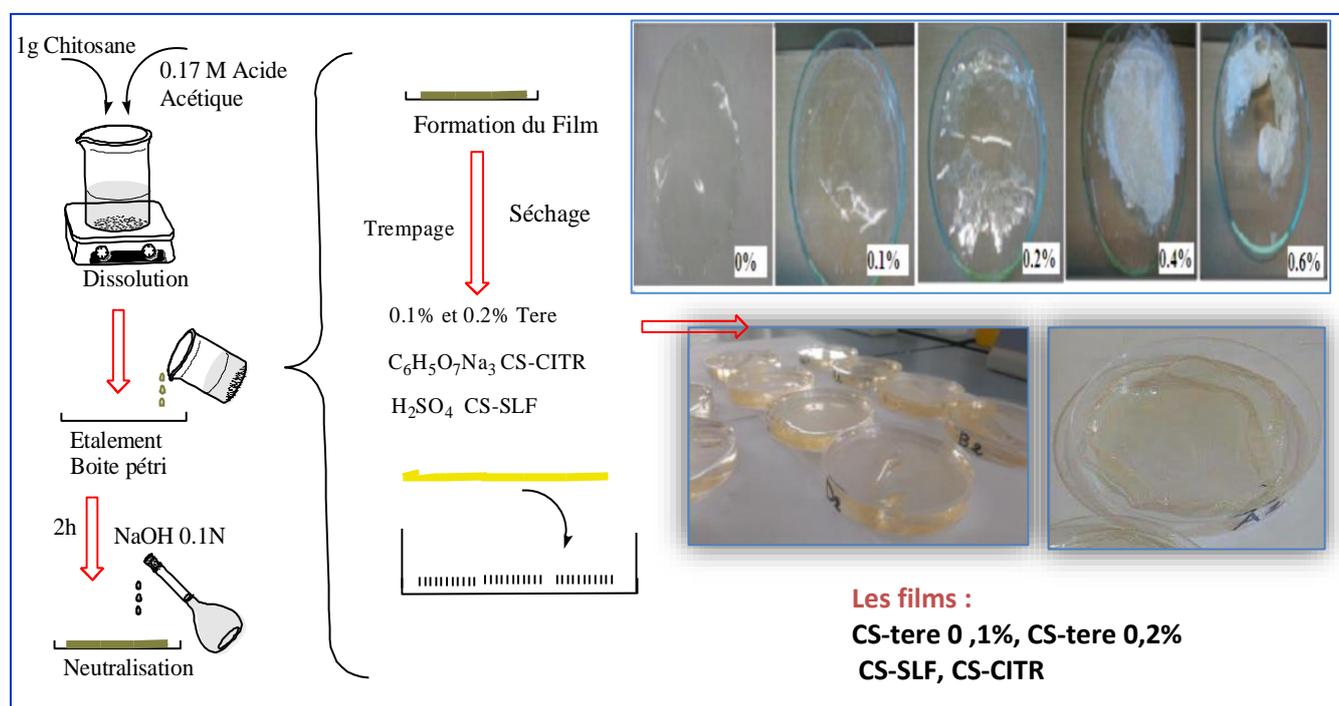


Figure II-06. Protocole expérimental de la Réticulation covalente et ionique.

I.3.4. Préparation des biocomposites CS/SCB.

La sciure de bois de pin a été soumise à un tamisage préliminaire pour éliminer les grosses particules, ensuite, traitée selon les méthodes physiques décrites dans la littérature (6-7), puis tamisée à travers un tamis à mailles de 500 μm et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés hydrosolubles. Enfin, les échantillons étaient séchés à 40°C à poids constant et conservés dans un flacon imperméable à fin de limiter la dégradation microbiologique potentiel.

Pour préparer le biocomposite CS/SCB, nous avons pris 0,5g de CS poudre et 1g de SCB dans 50ml d'acide acétique 5% (v/v) et laisser reposer toute la nuit, le mélange est ensuite versé goutte à goutte dans 500ml d'une solution de NaOH (0,5N) sous agitation moyenne et continue toute la nuit (Figure II-07). Ensuite, ils sont filtrés, lavés à l'eau distillée jusqu'à neutralisation, séchés à l'air libre, broyé puis tamisés (8-9). En faisant varier le rapport massique des deux substances : C1 (CS/SCB à 0% CS), C2 (CS/SCB à 50% CS), C3 (CS/SCB à 25% CS) et C4 (CS/SCB à 100% CS).

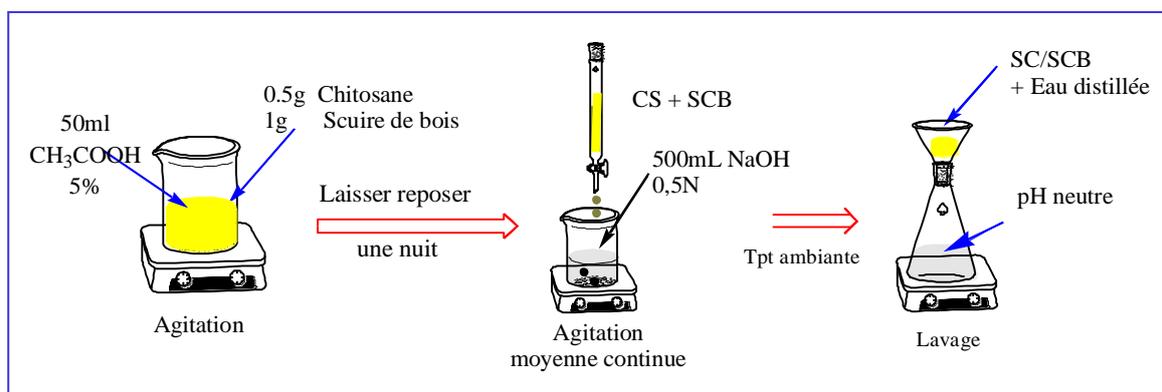


Figure II-07. Préparation des biocomposites de CS/SCB.

I.4. Caractérisation des biomatériaux.

I.4.1. Détermination du DDA par conductimétrie et pH-métrie.

La mesure conductimétrique consiste à dissoudre 150 mg du chitosane étudié (CS-I ou CS-II) dans une solution de HCl 0,1 M puis à titrer avec du NaOH 0,1N. La mesure de la conductivité par rapport au volume de NaOH ajouté permet la détermination des volumes équivalents. Le DA est ensuite calculé à l'aide de l'équation suivante (10):

$$DDA = \frac{M_1(V_2 - V_1)N}{m + M_2(V_2 - V_1)N} 100\% \quad \text{Eq. II-1}$$

N: [NaOH] (mol/L), V_2 et V_1 (L) : volumes équivalents de NaOH utilisés pour le titrage, m : poids de CS (g), $M_1 = 203$ g/mol : poids moléculaire de monomère acétylé, $M_2 = 42$ g/mol: différence entre le poids moléculaire du monomère acétylé et le poids moléculaire du monomère désacétylé.

Dans la mesure pH-métrique, le DA a été déterminé comme suit (11) : 135 mg de CS-I ou CS-II ont été dissous dans du HCl 0,1 N, puis titrés avec du NaOH 0,05 N. Une courbe avec deux points d'inflexion est généralement obtenue et permet de déterminer le DA % du chitosane à l'aide de l'Eq. II- 1.

La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour dissoudre le CS (la protonation du groupement amine $-NH_2$ en ammonium $-NH_3^+$), selon la réaction suivante :

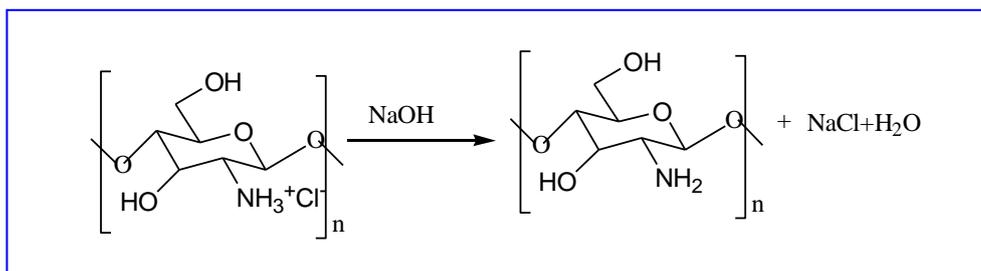


Figure II-08. Schéma réactionnel de la titration du chitosane.

I.4.2. Détermination du poids moléculaire.

Les poids moléculaires des chitosanes produits (CS-I et CS-II) ont été déterminés en utilisant l'équation de Mark Houwink-sakurada (12):

$$[\eta] = KM^a \quad \text{Eq. II- 2}$$

Où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque déterminée à l'aide d'un viscosimètre à capillaire (type KPG Cannon-Fenske), M est le poids moléculaire moyen du polymère, K et a sont des constantes qui dépendent du système polymère-solvant utilisé. Ils ont été fixés à 0,72 et $4,74 \cdot 10^{-5}$ dL/g, respectivement.

Cette technique consiste à déterminer le temps d'écoulement d'un même volume de solvant constitué d'acide acétique 1%, et d'un volume d'une solution de CS entre les deux points des lignes à l'aide d'un chronomètre, à température constante à 30°C. On mesure le temps d'écoulement de la solution de CS avec des différentes concentrations : 0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1 g/dL.

La viscosité spécifique est déterminée par la relation Eq. II-03 suivante :

$$[\eta]_{sp} = (t_i - t_0)/t_0 \quad \text{Eq. II- 3}$$

Où t_i et t_0 sont les temps d'écoulements du CS et du solvant utilisé respectivement. Ainsi la viscosité réduite :

$$[\eta]_{red} = [\eta]_{sp}/C_i \quad \text{Eq. II- 4}$$

Où C_i : la concentration de la solution de CS. On trace la viscosité réduite en fonction de la concentration, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque, cette dernière peut être déterminée autrement par le biais de la viscosité inhérente $[\eta]_{inh}$, définie par la relation Eq. II- 5 suivante :

$$[\eta]_{inh} = \ln[\eta]_r/C_i \quad \text{Eq. II-05}$$

Où $[\eta]_r$ est la viscosité relative, définie par la relation :

$$[\eta]_r = t_i/t_0 \quad \text{Eq. II-06}$$

Le tracé des viscosités inhérentes en fonction des concentrations donne une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

I.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

C'est une méthode analytique vibrationnelle, qualitative et quantitative, très utilisée dans le domaine des matériaux. Grâce à la détection des vibrations des liaisons caractéristiques, les spectromètres mesurent la diminution de la puissance de la radiation absorbée par l'échantillon en fonction du nombre d'onde σ (cm^{-1}), permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

Les spectres infrarouges des biomatériaux préparés ont été obtenus sur une plage de fréquences de 400 à 4000 cm^{-1} en utilisant un spectre FTIR (BRUKER alpha-P) équipé d'un diamant ATR (sans solvant, sans KBr). Nous avons utilisé la FTIR afin d'étudier les modifications induites par la réticulation des films et la poudre CS-I ou CS-II a simplement été placée dans le godet à échantillon et analysée sans préparation préalable.

I.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).

C'est une méthode d'observation microscopique qui permet la détermination de la morphologie de la surface des échantillons. Le dispositif est constitué de colonne à électrons qui crée un faisceau d'électrons, d'une chambre où l'échantillon est déposé et d'un système d'imagerie qui transforme le signal en une image. Le faisceau d'électrons est dirigé vers la surface de l'échantillon et interagit avec lui en pénétrant dans sa masse.

La morphologie des produits a été déterminée par microscope électronique à balayage (SEM QUANTA 600). Nos biomatériaux ont été examinés dans leur état naturel sans aucune modification ou préparation particulière.

I.4.5. Diffraction des rayons X (XRD).

La diffractométrie des rayons X est une méthode analytique physico-chimique qui permet aussi l'identification structurale des matériaux cristallins tels que : les minéraux, les métaux et les substances organiques cristallisées et non pas les matériaux amorphes comme les liquides, les polymères totalement amorphes et les verres. Cette technique permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais cristallisés sous des formes polymorphiques différentes.

Des analyses par DRX à grand angle ont été effectuées afin de déterminer la cristallinité des échantillons chitosane extrait et modifié par réticulation, à l'aide d'un diffractomètre XRD (modèle BRUKER D8 ADVANCE). Les données ont été recueillies à une vitesse de balayage de 1°/minute avec un angle de balayage de 2° à 40°.

I.4.6. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

La DSC est une technique couramment utilisée pour la détermination des propriétés thermiques des polymères, notamment, la température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_c) et la température de transition vitreuse (T_g), mais également, les propriétés intrinsèques des macromolécules, comme le taux de cristallinité, la variation de la chaleur

massique (ΔH) et la capacité calorifique (C_p). Le principe de cette méthode est basé sur le chauffage ou le refroidissement du polymère, qui permet de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre l'échantillon et une référence inerte de températures égales. Si un processus endothermique ou exothermique se produit au cours de l'analyse, une variation du flux se traduit par un pic sur le thermogramme.

L'analyse thermique des échantillons a été réalisée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (NETZSCH DSC-214 polyma) dans lequel 10 mg de l'échantillon ont été placés dans le creuset avec une durée de chauffage et une vitesse de chauffage respectives de 45 min et 10 °C/min.

I.4.7. Point de charge zéro.

Le pH au point de charge zéro (pH_{PZC}) est un paramètre important pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption en surface. Pour déterminer le pH_{PZC} , 1cm² des films utilisés a été agités pendant 24 h dans 20 ml de NaCl 0,01 M pour divers pH initiaux variant de 3 à 12. Le pH de ces solutions a été ajusté à l'aide de solutions 0,1 M HCl / NaOH. Le pH_{PZC} est défini comme le point auquel la courbe du pH initial par rapport au pH final traverse la ligne pH initial = pH final (13).

I.5. Étude d'adsorption.

I.5.1. Préparation et analyse de l'Eriochrome noir T (EBT).

Le noir d'Eriochrome T (Figure II-09) a été utilisé pendant les tests de lots d'adsorption. Une solution mère d'EBT avec une concentration de 1g/L a été utilisée tout au long de cette étude pour la préparation de différentes solutions. Les concentrations de colorant ont été déterminées en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde caractéristique (540 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Shimadzu 2401 à double faisceau.

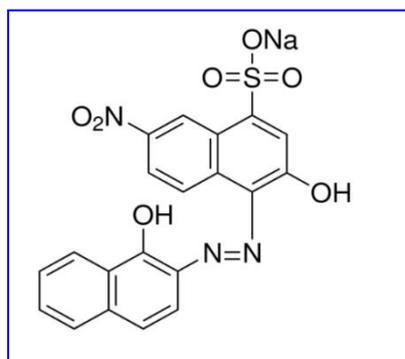


Figure II-09. Structure de l'Eriochrome noir T (EBT)

I.5.2. Méthodes d'analyse.

C'est une méthode spectroscopique dont les longueurs d'ondes sont dans l'intervalle des UV (200 nm - 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Les spectres sont dus aux transitions électroniques et correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption. L'absorption de rayonnement UV-Vis par les échantillons se traduit souvent par une transition électronique de l'état fondamental à un état excité. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée (l'absorbance) par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Les matériaux analysés sont généralement en solution, mais également en phase gazeuse et rarement à l'état solide.

La méthode par spectrophotomètre UV-Vis a été employée afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle du colorant EBT au cours du processus d'adsorption. L'intensité de l'adsorption dépend du nombre de particules adsorbant la lumière selon la loi de Beer-Lambert dont laquelle l'absorbance A est lié au coefficient d'adsorption spécifique (ϵ) au trajet optique (L) et à la concentration (C) par la relation suivante :

$$A = DO \lambda = \epsilon.L.C \quad \text{Eq. II-07}$$

$$A = \log(I_0/I) \quad \text{Eq. II-08}$$

Avec : A_{Abs} est l'absorbance. DO est la densité optique. I_0 et I sont l'intensité lumineuse incidente et transmise, ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée, L (cm) est l'épaisseur traversée et C (mol. L^{-1}) est la concentration. La teneur résiduelle en colorant a été déterminée par interpolation en utilisant la courbe d'étalonnage du colorant EBT.

Cependant en pratique, si la concentration devient trop élevée, cette relation n'est plus vérifiable. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite, est limité pour des faibles concentrations pour la limite de détection.

I.5.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage.

Les valeurs expérimentales reliant le colorant EBT à l'absorbance traduit par la courbe d'étalonnage est représentée sur la Figure II-10. Le domaine de validité doit contenir la partie linéaire de la droite ($R^2=0,999$), soit un intervalle de 20 à 100 mg/L.

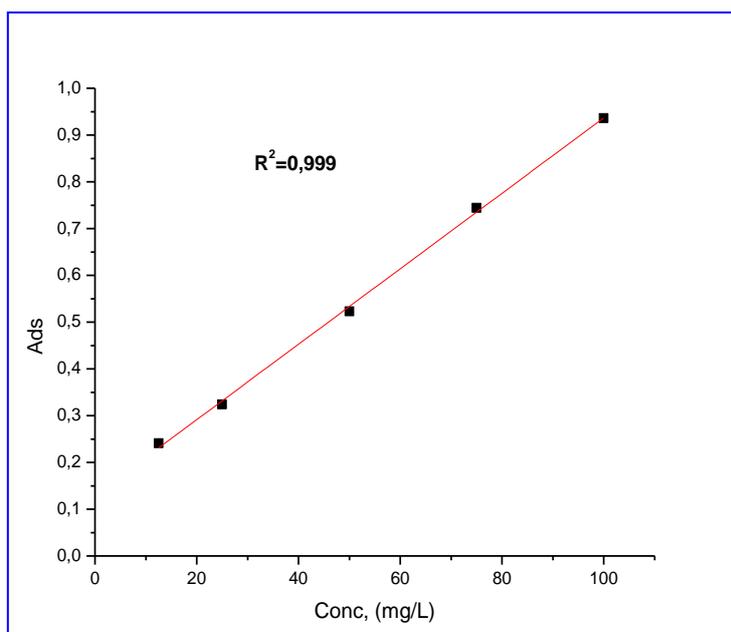


Figure II-10. Courbe d'étalonnage du EBT par UV-Vis.

I.5.4. Protocole expérimentale.

Les expériences d'adsorption d'EBT ont été effectuées selon un mode discontinue à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ en immergeant 1cm^2 du film ou une masse (bille, biocomposite) des biopolymères préparés dans des flacons bouchés de 120 ml contenant de l'EBT à une concentration de 100 mg/L à une vitesse constante d'agitation 500 tr/min à pH 6,10. La cinétique d'adsorption de l'EBT a été suivie à des temps de contact (2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 110, 140, 170, 240 minutes). La quantité adsorbée de colorant q_t (mg/g) et l'efficacité AE (%) à un temps donné t , ont été calculées en utilisant les équations suivantes:

$$q_t = \frac{c_i - c_t}{m} V \quad \text{Eq. II-09}$$

$$AE (\%) = \frac{c_i - c_t}{c_i} \cdot 100 \quad \text{Eq. II-10}$$

Où C_i et C_t (mg/L) sont les valeurs mesurées initiales au temps t de la concentration d'EBT, V est le volume d'effluent synthétique et m (g) est la masse d'adsorbant.

La modélisation cinétique de l'adsorption EBT a été adaptée aux modèles bien connus (14), à savoir pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre (tableau II-011).

Tableau II-01. Modèles utilisés pour les études cinétiques et isothermes (15).

Modèles cinétiques			
Modèles	Equations	Formes linéaires	
Pseudo-first ordre	$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	Eq. II-11
Pseudos-second ordre	$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	Eq. II-12
Modèles des isothermes			
Modèles	Equations	Formes linéaires	
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	Eq. II-13
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	Eq. II-14

I.5.5. Etude des paramètres.

I.5.5.1. Effet de la concentration initiale du colorant.

L'effet de la concentration initiale d'EBT sur son élimination par le bio polymère a été évalué pour des concentrations de 50, 100, 150 et 200 mg/L. Ces expériences ont été effectuées pour une surface/masse d'adsorbant fixe, un pH aqueux 6,10 et une température 20 ± 2 °C.

I.5.5.2. Effet du pH.

L'effet du pH sur l'efficacité de l'EBT a été analysé à différentes valeurs de pH allant de 3 à 9 à une température de 20 ± 2 °C, à 200 mg/L de colorant et pour un temps de contact de 50 min.

I.5.5.3. Effet de la température.

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption de colorant EBT a été étudié à différentes températures : 20, 30, 40 et 50 °C, pour une concentration initiale de colorant de 200 mg/L et un temps de contact de 50 min.

I.6. Etude du gonflement des Films.

La capacité du gonflement est l'un des facteurs les plus importants pour l'évaluation des propriétés physico-chimiques des films, lorsqu'un film est mis en contact avec de l'eau, l'eau occupe les espaces inter-chaînes qui se traduit par un gonflement. Les facteurs structurels influençant le taux de gonflement sont : le temps de contact, le degré de réticulation et l'hydrophilie, ainsi que les propriétés du milieu telles que le pH, la température et la salinité. Les propriétés de gonflement (S_R) des films ont été suivies par immersion dans l'eau distillée à la température ambiante.

Le rapport du gonflement (S_R) des films a été calculé en utilisant l'équation II-15. (16):

$$S_R = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad \text{Eq. II-15}$$

Où, m_t est le poids du film gonflé et m_0 est son poids sec à différents temps de gonflement.

I.6.1. Etude cinétique du gonflement.

Les cinétiques d'absorptions d'eau a été étudiée à l'aide des modèles pseudo premier ordre et du second ordre en appliquant les équations II-16 et II-17 respectivement (17-18).

$$\ln(S_e - S_t) = \ln S_e - k_1 t \quad \text{Eq. II-16}$$

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k_2 S_e^2} + \frac{t}{S_e} \quad \text{Eq. II-17}$$

Où : t est le temps, S_e et S_t sont la quantité d'eau absorbée par les films à l'équilibre et au temps t respectivement. k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse d'absorption du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, respectivement.

I.6.2. Etude thermodynamiques du gonflement.

L'étude thermodynamiques a permis de déterminer expérimentalement les paramètres énergie libre de Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) en appliquant l'équation II-18 et II-19:

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq. II-18}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. II-19}$$

Où la constante d'équilibre d'absorption k_0 a été déterminée à partir de la quantité du solvant absorbée par unité de masse du film.

I.6.3. Mécanisme de diffusion de l'eau dans le film.

L'étude du comportement des phénomènes de diffusion de l'eau dans le polymère, est un moyen important pour comprendre le type de diffusion de l'eau dans le film (19), le modèle le plus souvent utilisé de Korsmeyer-Peppas (20) basé sur l'expression de la loi de puissance tirée de la deuxième loi de Fick sur la diffusion a été appliquée ainsi:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad \text{Eq. II-20}$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\log \frac{M_t}{M_{eq}} = \log k + n \log t \quad \text{Eq. II-21}$$

où k est une constante qui dépend de la morphologie du réseau de polymères, M_t et M_{eq} sont l'absorption de masse de l'eau au temps t et à l'équilibre, respectivement. La valeur de l'exposant (n) détermine le mode de transport ou de diffusion du mécanisme de l'eau à travers le film. Les équations (II-20 et 21) décrivent le comportement de transport à la fois fickien et non fickien dans le polymère.

Le paramètre n dépend de la forme géométrique de la matrice du film, pour une géométrie plane, la valeur de $n = 0,5$ indique un mécanisme de diffusion de Fickien (cas I); $n = 1,0$ cas de transport II et $0,5 < n < 1,0$ cas du mécanisme de diffusion III (anormal ou non fickien), dans lequel la diffusion et la relaxation du polymère contrôlent le taux global d'absorption d'eau. Parfois, des valeurs de $n > 1$ et $n < 0,5$ ont été observées qui sont considérées comme une diffusion super-cas II et une diffusion pseudo-fickienne (ou moins-fickienne) (21-27).

I.7. Isothermes d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité de colorant EBT adsorbée par l'adsorbant et la concentration du colorant restant dans la solution à température constante. Le mécanisme d'adsorption a été étudié à l'aide des modèles d'isothermes les plus courants: le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Le modèle empirique de Freundlich décrit

l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, tandis que l'isotherme de Langmuir fait référence à une adsorption homogène où tous les sites possèdent une affinité égale pour l'adsorbat (15).

Les formes originales et linéaires de ces deux modèles sont données dans le tableau II-01. Où q_e et q_t (mg/g) sont les capacités de sorption à l'équilibre et au temps t respectivement, k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des modèles du premier ordre et du second ordre, respectivement, C_e (mg/L) est la concentration d'EBT à l'équilibre, q_m (mg/g) est la quantité maximale théorique adsorbée, K_L (L/mg) est la constante de Langmuir et K_F est la constante empirique de Freundlich.

Les expériences d'adsorption à l'équilibre ont été réalisées en immergeant 1cm² de film CS dans 100 ml de solution de EBT à des concentrations initiales de 50, 100, 150, 200 et 300 mg/L à une température de 20 ± 2 °C, un pH de 4,66 et pour un temps de 50 min. Ce temps a été déterminé sur la base d'expériences préliminaires comme suffisant pour atteindre un état d'équilibre caractérisé par des concentrations résiduelles d'EBT quasi constantes dans la phase aqueuse.

I.8. Références Partie II. Chapitre I.

1. Brine C.J. (1984) Chapters in Chitin, Chitosan and Related Enzymes. In: JP Zikakis (Ed) Academic Press Inc, 17–23.
2. Cheung M.K., Wan K.P., Yu P.H.J. (2002) Miscibility and morphology of chiral semicrystalline poly-(R)-(3-hydroxybutyrate)/chitosan and poly-(R)-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/chitosan blends studied with DSC, $^1\text{H}T_1$ and T_1 CRAMPS. *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 1253–1258.
3. Shantha K.L., Harding D.R.K. (2002) Synthesis and characterisation of chemically modified chitosan microspheres. *Carbohydrate Polymers*, 48(3), 247-253.
4. Osifo P.O., Masala A. (2010) Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with H_2SO_4 modified chitosan membrane, *J. Power Sources*, 195 (15), 4915-4922.
5. Al Tameemi M.B. (2013) Chitosan Citrate Membranes for Naproxen Delivery, thèse, Eastern Mediterranean University, North Cyprus.
6. Elbariji S., Elamine M., Eljazouli H. (2006) Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *Comptes Rendus Chimie*, 9, 1314-132.
7. Vaishya R.C., Prasad S.C. (1991) Adsorption of copper (II) on sawdust, *Indian J. Environ. Prot.*, 11, 284-289.
8. Vignesh K.P., Sekar M., Bashek A., Priya V.S. (2013) Comparison of equilibrium kinetic and thermodynamic Studies of chitosan coated Sawdust activated Carbon with Sawdust activated carbon for the removal of Pb (II) from aqueous solutions, 1(2), 77-91.
9. Begum K.M.T.M., Alhaji N.M.I. (2013) Adsorption efficiency of sawdust in activated and surface modified Forms-A comparative study, 2(4), 1364-1369.
10. Yun Yang B., Montgomery R. (1999) Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydrate Research*, 323, 156–162.
11. Tolaimate A., Desbrières J., Rhazi M., Alagui A., Vincendon M., Vottero P. (2000) On The Influence of Deacetylation Process on The Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin., *Polymer*, 41(7), 2463–2469.
12. Kasaai M.R. (2007) Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydr Polym.*, 68(3), 477–488.

13. Nordine N., El Bahri Z., Sehil H., Fertout R.I., Rais Z., Bengharez Z. (2016) Lead removal kinetics from synthetic effluents using Algerian pine, beech and fir sawdust's: optimization and adsorption mechanism. *Appl. Water Sci.*, 6, 349–358.
14. Zubair M., Jarrah N., Manzar M.S., Al-Harhi M., Daud M., Mu'azu N.D., Haladu S.A. (2017) Adsorption of Eriochrome black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl- and NiFe-calcined layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 344–352.
15. Foo K.Y., Hameed B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
16. Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N., Wang S.X., Liu C.S., Meng X.H., Liu C.G. (2006) Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. *Carbohydr. Polym.*, 65, 194-201.
17. Sakurai K., Maegawa T., Takahashi T. (2000) Glass Transition Temperature of Chitosan and Miscibility of Chitosan/Poly (N-vinyl pyrrolidone) Blends. *Polymer*, 41(19), 7051-7056.
18. Ruiz-Caro R., Veiga-Ochoa M.D. (2009) Characterization and dissolution study of chitosan freeze-dried systems for drug controlled release. *Molecules*, 14, 4370-4386.
19. Katime I., Mendizábal E. (2010) Swelling properties of new hydrogels based on the dimethyl amino ethyl acrylate methyl chloride quaternary salt with acrylic acid and 2-methylene butane-1, 4-dioic acid monomers in aqueous solutions. *Materials Sciences and Applications*, 1, 162-167.
20. Chime S.A., Onunkwo G.C., Onyishi I.I. (2013) Kinetics and mechanisms of drug release from swellable and non swellable matrices: A review. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 4, 97-103.
21. Gierszewska-Drużyńska M., Ostrowska-Czubenko J. (2012) Mechanism of water diffusion into noncrosslinked and ionically crosslinked chitosan membranes. *Prog. Chem. Appl. Chitin Deriv.*, 17, 59-66.
22. Peppas N.A., Khare A.R. (1993) Preparation, structure and diffusional behaviour of hydrogels in controlled release. *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 11, 1–35.
23. Crank J. (1970) *Mathematics of diffusion*. Oxford University Press, New York.
24. Masaro L., Zhu X.X. (1999) Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Prog. Polym. Sci.*, 24, 731–775.
25. Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E. (2010) Theoretical description of hydrogel swelling. A review. *Iran. Polym. Journal*. 19, 375–398.

26. Karimi M. (2011) In: Markos J (Ed) Diffusion in polymer solids and solutions. Mass transfer in chemical engineering. In Tech., 17–40.
27. Peppas N.A., Brannon-Peppas L. (1994) Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods. J. Food Eng., 22, 189–210.

Partie III

Résultats et discussions

La troisième partie répartie en trois chapitres :

- Le premier chapitre porte sur les résultats de l'extraction du chitosane.
- Le deuxième chapitre décrit les biomatériaux préparés, modification, formulation et caractérisations.
- Le troisième chapitre décrit l'étude de l'adsorption (aspect cinétique, thermodynamique et isothermes d'adsorption).

I. Résultats de l'extraction

Dans ce chapitre, notre objectif est (i) l'identification du CS produit de la chitine issue de l'extraction d'une source locale: coquille de crevettes (ii) la production du CS par deux méthodes en fonction de la température de désacétylation (Figure III-01). (iii) l'évaluation de la composition et des propriétés physicochimiques du CS produit à l'aide des mesures adaptées telles que la conductimétrie, pH-métrie, viscosimétrie, FTIR, DRX et DSC.

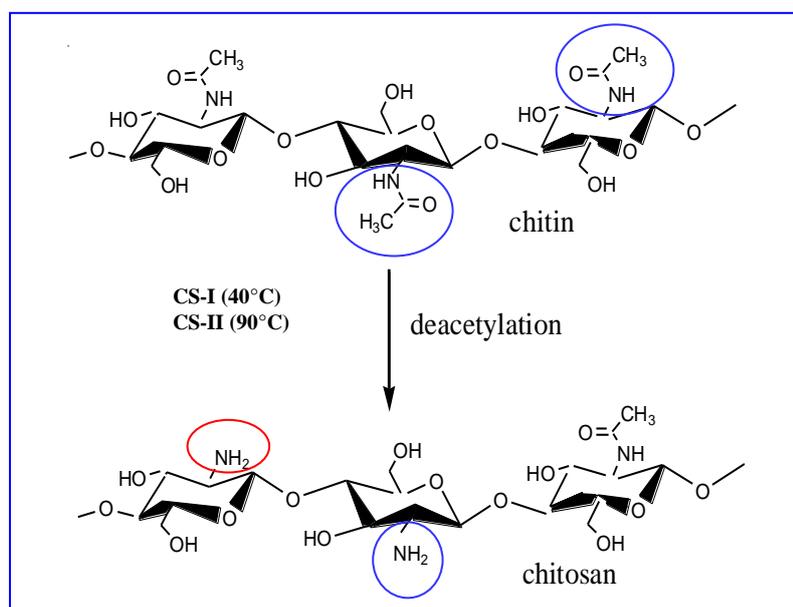


Figure III-01. Mécanisme de la désacétylation

I.1. Caractérisation du chitosane.

I.1.1. Détermination du DDA par mesure conductimétrique et pH-métrie.

Le chitosane extrait a été caractérisé par l'évaluation de son DDA, de son poids moléculaire, de son pKa et de sa solubilité (Tableau III-01 et Figure III-02,03 et 04), ainsi que par des analyses spécifiques telles que les analyses FTIR, DSC et XRD (Figure III-04, 05 et 06).

Tableau III-01. Caractéristiques de la matière première extraite de la carapace de crevettes.

	Température (°C)	DDA (Conductimétrie)	DDA (pHmétrie)	Pourcentage DDA	pKa	$[\eta_{\text{red}}]$ (dl/g)	M (KDa)
CS-I	40	63%	69%	66%	6,02	0,523	412
CS-II	90	88,90%	85,16%	87%	6,49	0,469	354

Le tableau III-01 indique que le DDA du CS extrait à 90 °C est supérieur à celui correspondant au CS produit à 40 °C en raison de la présence d'un plus grand nombre de groupes amines générés lors du processus de désacétylation.

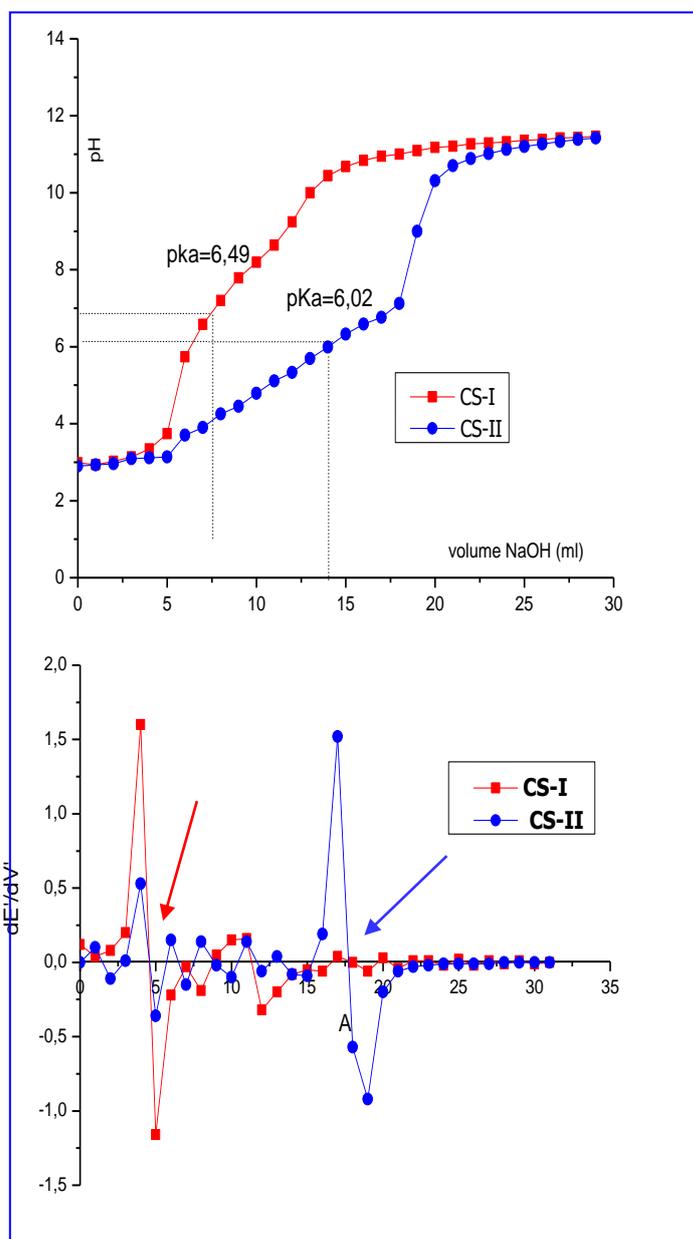


Figure III-02. Détermination du DDA de CS-I et CS-II par
 (a) mesures pH-métriques (b) Courbes dérivées
 (T = 30 °C ; mcs=135mg ; C_{HCl}=0,1N ; C_{NaOH}=0,05N)

Des résultats similaires ont été rapportés par Tsaih et Chen (1), qui ont confirmé qu'une augmentation de la température peut améliorer l'élimination des groupes acétylamide

(-NHCOCH₃) de la chitine, ce qui entraîne une augmentation des groupes amino (-NH₂) dans le CS.

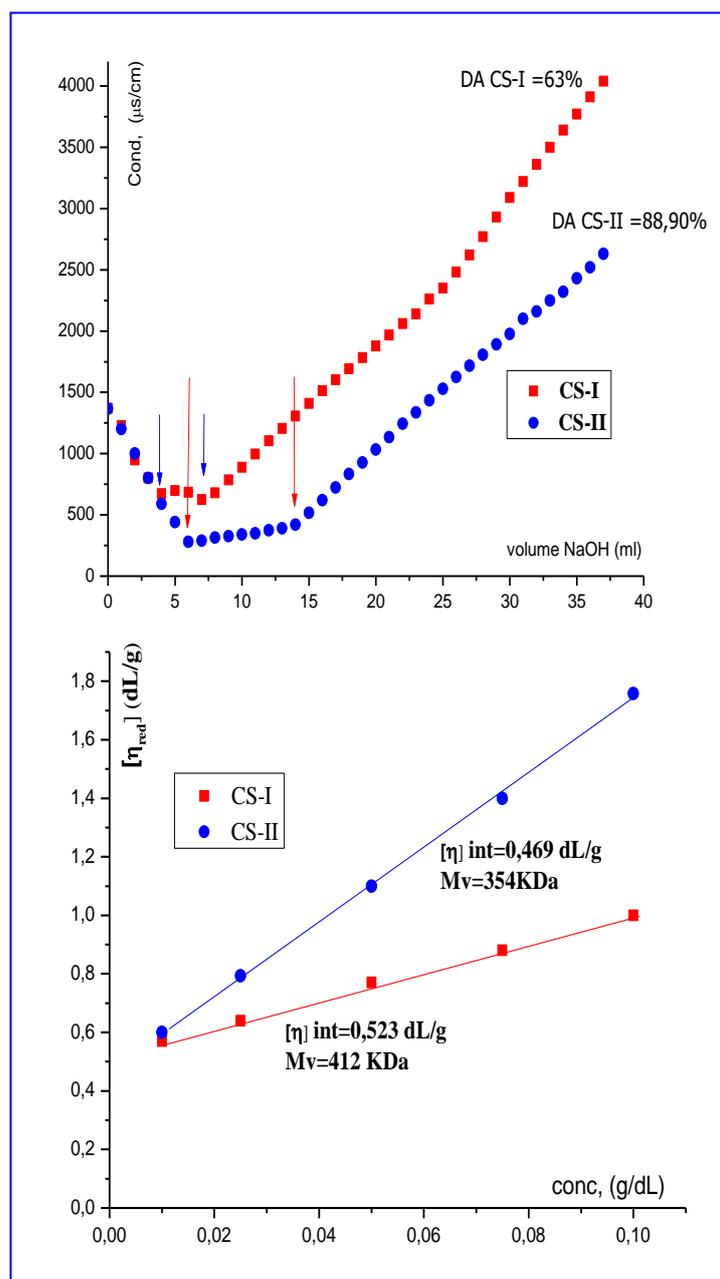


Figure III-03. (a) Détermination du DDA de CS-I et CS-II par mesures conductimétriques
 (b) Détermination du poids moléculaire de CS-I et CS-II par mesures viscosimétriques
 $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m_{\text{CS}}=135\text{ mg}$; $C_{\text{HCl}}=0,1\text{ N}$; $C_{\text{NaOH}}=0,05\text{ N}$

Les tests de solubilité du CS ont confirmé que le CS-I et le CS-II étaient insolubles dans l'eau. De plus, le CS-II était plus soluble dans les milieux acides (HCl et CH₃COOH) que le CS-I (tableau III-02). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le CS avec un DDA plus élevé (CS-II) possède plus de groupes amines, qu'à faible pH, les groupes amines libres

sont protonés, ce qui provoque une répulsion électrostatique entre les chaînes du polymère, qui est plus prononcée dans le cas du CS-II favorisant ainsi sa solubilité.

D'autre part, la présence du groupe N-acétylé dans la chaîne (à faible DDA) augmente son caractère hydrophobe et modifie sa solubilité dans la solution en raison de la formation de liaisons hydrogène (2-4).

Tableau III-02. Test de solubilité de CS-I et CS-II.

Solvants	CS-I	CS-II
H ₂ O	Insoluble	Insoluble
HCl 0,1N	Peu soluble	Soluble
CH ₃ COOH 0,17M	Peu soluble	Parfaitement soluble

I.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les études FTIR (Figure III-04) ont montré la présence d'une bande de vibration d'étirement dans CS-II plus grande que CS-I dans la plage de 3450 à 3200 cm⁻¹ correspondant à NH (primaire et secondaire) et aussi aux Hydroxydes OH.

Les groupes NHC₂H₅ et CH₂OH dans le cycle pyranose ont été observés dans la gamme de 2880 à 2960 cm⁻¹. Les principales bandes d'absorption observées entre 1200 et 1000 cm⁻¹ ont été attribuées à l'amine libre (-NH₂) en position C2 de la glucosamine présente dans le CS. Le pic à 1624 cm⁻¹ pourrait être basé sur l'étirement des vibrations C–N lié au groupe OH par collage (5) et la bande d'adsorption à 1377 cm⁻¹ représente l'étirement C–O du groupe alcool primaire. Les bandes à 1100, 1060 et 1024 cm⁻¹ montraient un étirement C-O des liaisons polysaccharides.

Au cours de la réaction de désacétylation de la chitine à 40 °C et à 90 °C effectuée dans les mêmes conditions alcalines, on a observé une intensification de toutes les bandes avec un chevauchement des pics compris entre (1600-1660) cm⁻¹ (Amide I) un seul pic plus grand indiquant une diminution des groupes acétylés et des liaisons hydrogènes, selon Kumari et Rath (6), l'intensité de la bande à 1597 cm⁻¹ est supérieure à celle de 1655 cm⁻¹, ce qui donne à penser que le processus de désacétylation était efficace.

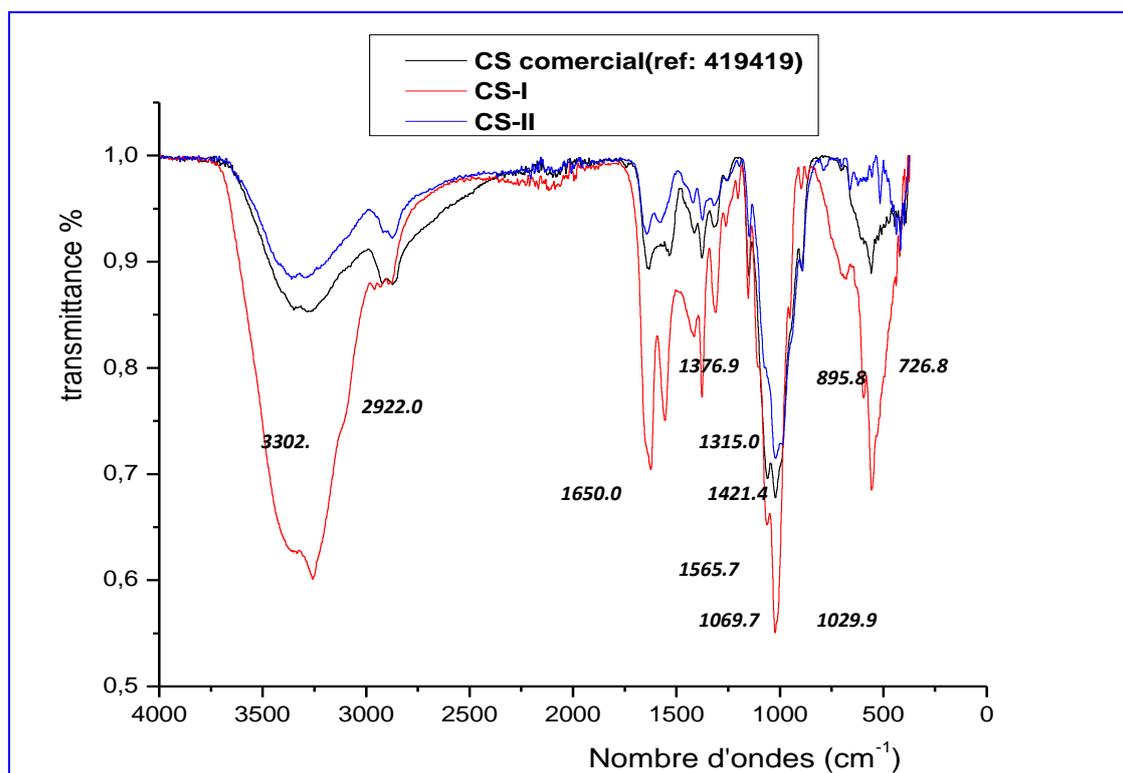


Figure III-04. Spectres FTIR des CS-I et CS-II.

L'intensité dans la région (3000-3400) cm^{-1} attribuée aux groupements OH et NH suggère une diminution de ces régions en accord avec l'intensité observée dans la région (1660-1600) cm^{-1} . Ce résultat a été confirmé par des travaux antérieurs (7).

I.1.3. Diffraction des rayons X (XRD).

Le diffractogramme de CS-I (Figure III-05) montrait trois pics majeurs à 26° , 32° et 40° et deux pics mineurs autour de $9-10^\circ$ et $20-21^\circ$, ce qui reflète la présence de différentes structures de chitine dans CS-I alors que le diffractogramme de CS-II montrait deux pics majeurs cristallins de fortes réflexions à 10° et à 20° et confirmait que la cristallinité de CS-II augmentait avec l'augmentation du DDA. Ce résultat est en accord avec la littérature (8).

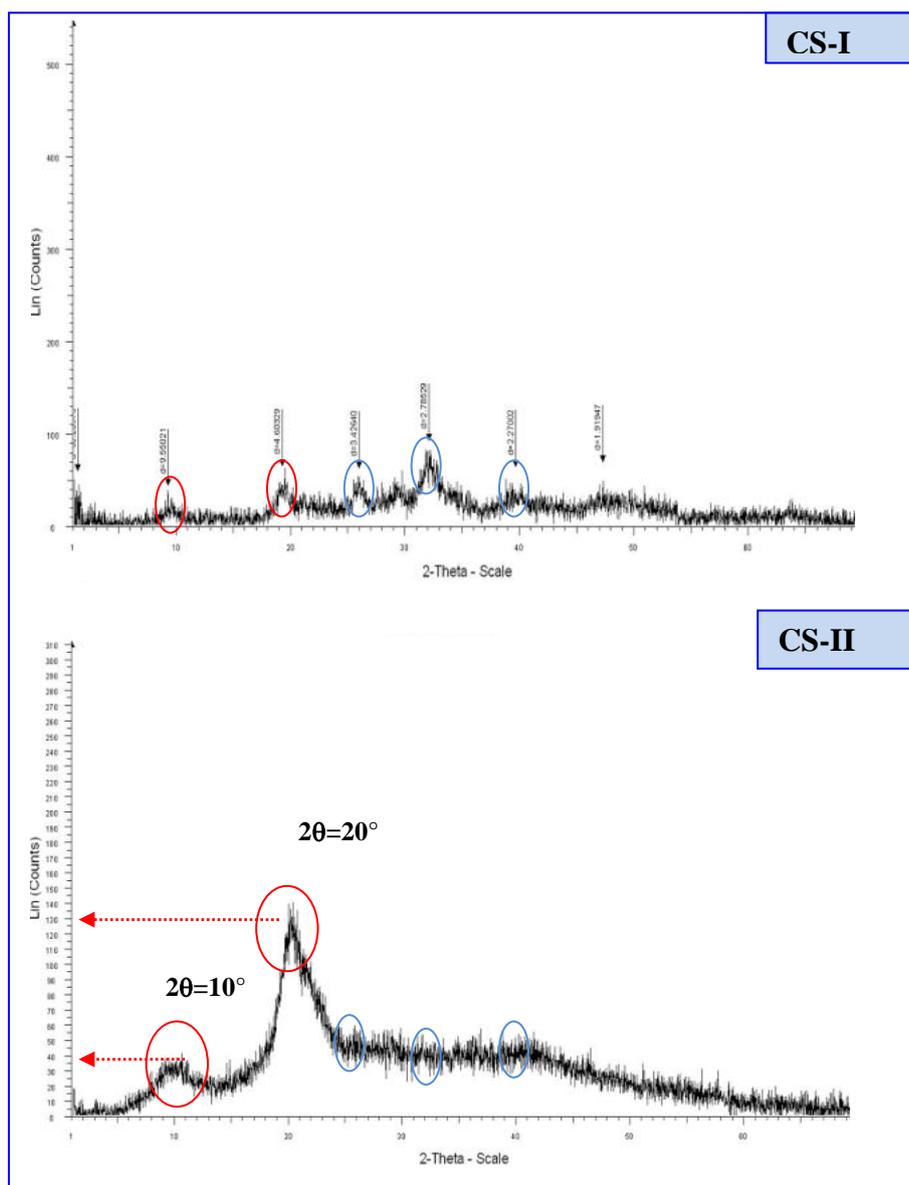


Figure III-05. Diffractogrammes des rayons X des CS-I et CS-II

I.1.4. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

L'analyse thermique de CS-I et CS-II a montré un large pic endothermique à 86 °C et à 92 °C pour le CS-I et CS-II respectivement (Figure III-06). Yuan et al. (9) ont fait des observations similaires. La différence de pics endothermiques pourrait s'expliquer par un changement de mécanisme de rétention d'eau.

Deux pics ont été observés à 290 °C et 300 °C pour le CS-I et CS-II, indiquant des pics exothermiques pouvant être liés à la décomposition des unités amines (10).

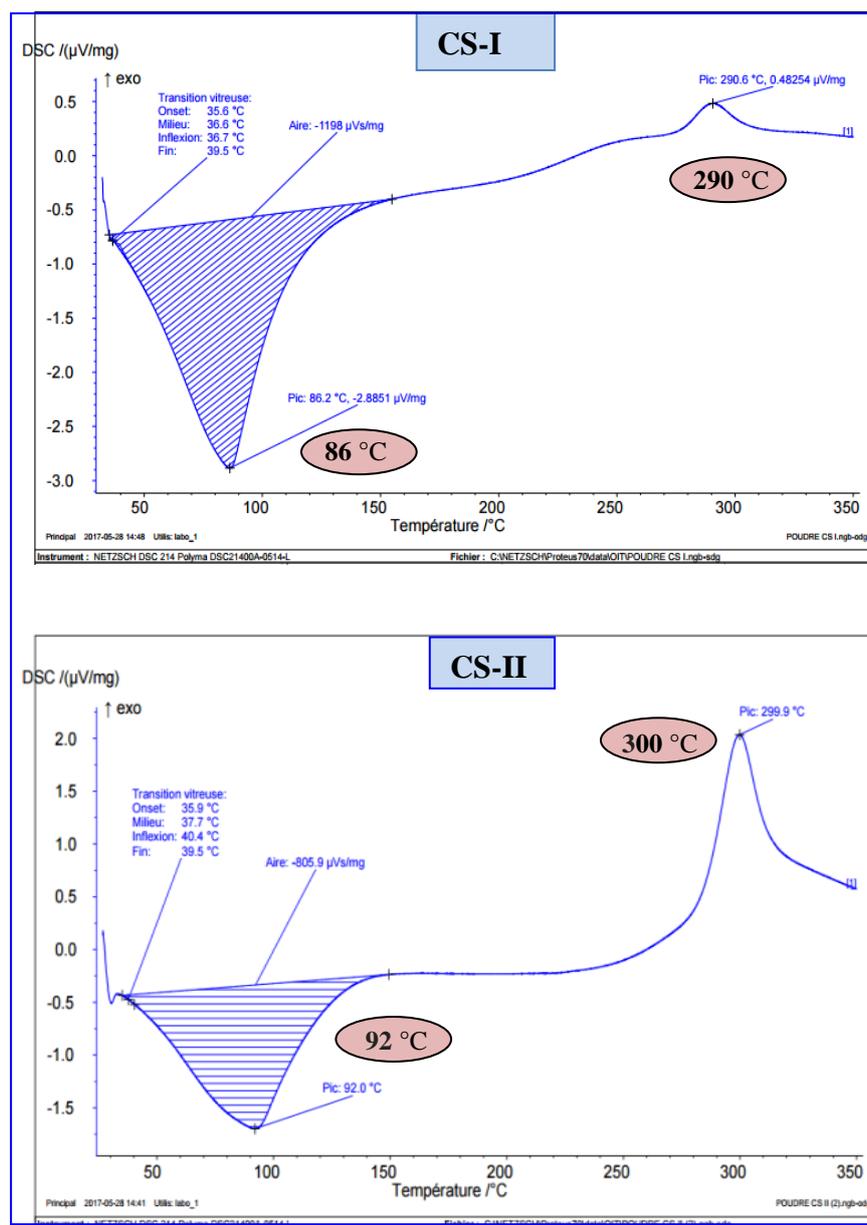


Figure III-06. Thermogrammes DSC des CS-I et CS-II

Compte tenu de ces résultats, le CS-II était efficacement extrait des déchets de carapaces de crevettes et présentait des caractéristiques intéressantes en termes de stabilité, de poids moléculaire et de degré de désacétylation.

I.2. Etude du gonflement du film CS-II.

Le taux du gonflement a été étudié en fonction du temps de contact (0, 2, 10, 2, 30, 40, 50, 6, 70, 80, 90, 100, 110, 120 et 130 minutes), du pH (3.2, 4.5, 6.5, 8.2, 10.1).

Le comportement du gonflement du film CS-II est représentée dans la Figure III-07- (a), nous observons que la capacité du gonflement augmente dès les premières minutes, ceci est dû certainement au processus d'incorporation de molécules d'eau dans la matrice du polymère. Puis, le taux se stabilise jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre après une heure, la capacité a été évaluée à 380% environ.

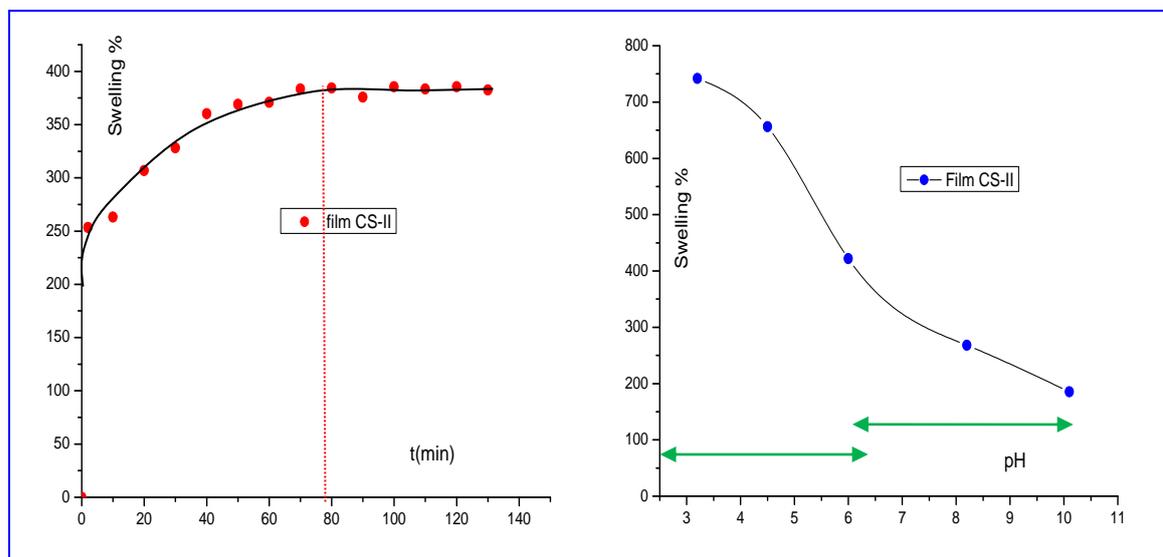


Figure III-07. Étude des effets des paramètres sur le gonflement du film CS-II.
(a) Temps de contact (b) pH

Afin d'observer la réponse du film CS-II exposés à différentes conditions de pH, le film a été mis à l'eau à l'équilibre dans une solution aqueuse de pH 3,2 ; 4,5 ; 6,5 ; et 8,2 à une température de 25 °C. L'influence du pH sur la capacité du gonflement est résumée dans la figure III-07-(b). Il peut être conclu que le film CS-II a gonflé le plus dans le pH acide comparé au pH basique, la capacité du gonflement diminue lorsque le pH augmente. Cette diminution était plus marquée au-dessus de pH=4.

À faible pH, la protonation des groupes amines du CS est prédominante, cela conduit à la répulsion dans les chaînes de polymère. Au fur est à mesure que le pH augmente, les fonctions amines se déprotonent, les forces de répulsions intramoléculaires s'amenuisent permettant ainsi la diminution.

Cependant, le comportement du gonflement du film CS-II était sensible au pH. Il est important aussi de noter, l'apparition de l'inflexion entre pH 5 et 6 des courbes en forme S en

équilibre avec le pH, montré sur la figure III-07- (b), citée dans des travaux antécédents (11-13).

Les résultats de l'étude cinétique et thermodynamique du gonflement du film CS-II sont données sur la figure (III-08), nous constatons en vue de ces résultats (tableau III-03), un bon accord avec un bon coefficient de corrélation 0,998 et la cinétique du gonflement du CS-II film est dite pseudo-deuxième ordre cinétique.

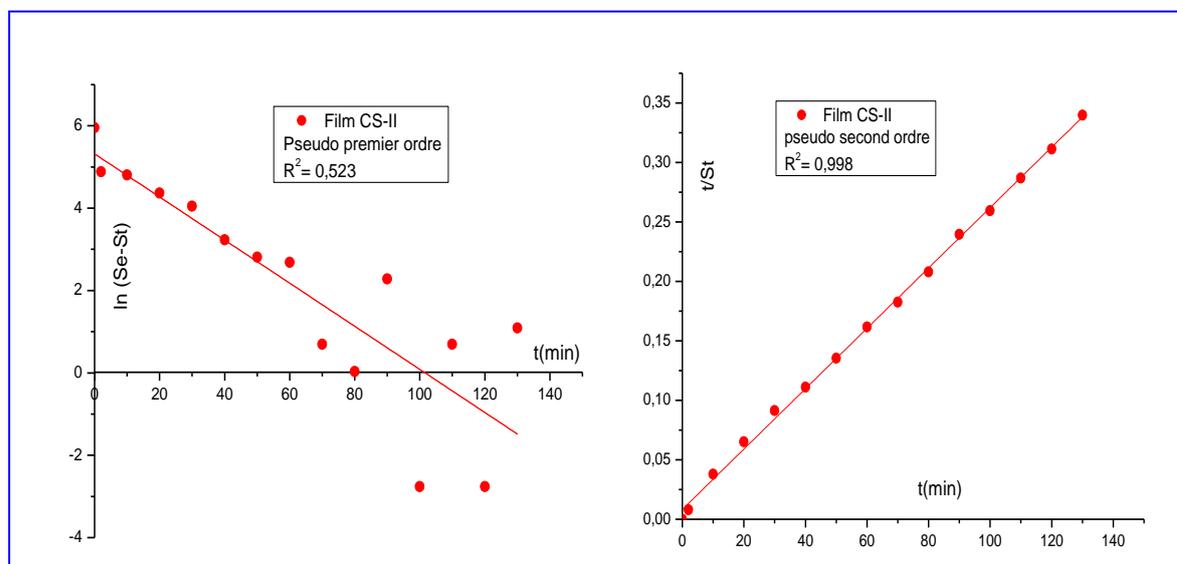


Figure III-08. Etude cinétique du gonflement du CS-II film
(a) pseudo-premier (b) second ordre.

Tableau III-03. Paramètres cinétiques du processus de gonflement du CS-II film.

Film	Données cinétiques					
	pseudo-second ordre			Pseudo-premier ordre		
	$k_2 \cdot 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Se ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	k_1 (min)	Se ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
CS-II	0,778	393,7	0,998	0,52	14,49	0,723

I.3. Mécanisme de diffusion de l'eau dans le film CS-II.

Lorsque le CS-II film est mis en contact avec de l'eau, l'eau diffusera dans la matrice du film, ce dernier gonfle. La diffusion s'explique par une migration dynamique de l'eau entre les chaînes polymères du film.

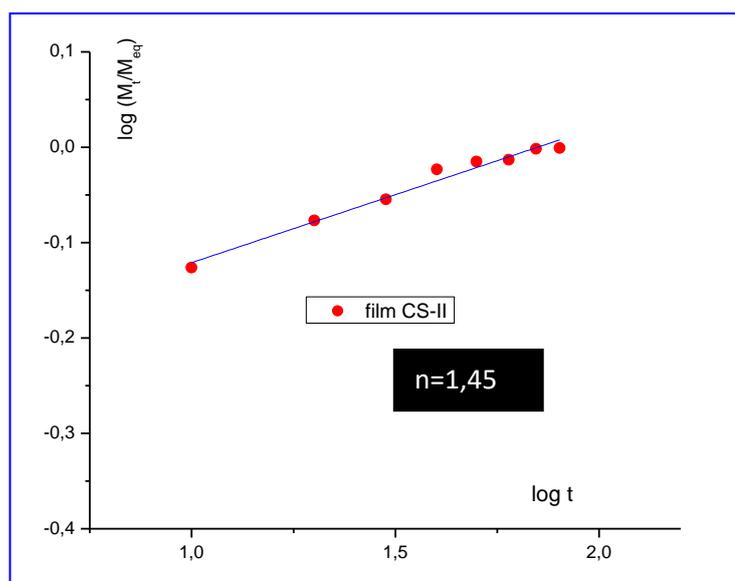


Figure III-09. Tracés de $\log (M_t/M_{eq})$ par rapport à $\log (t)$ pour le film CS-II

La ligne droite $\log (M_t / M_{eq})$ en fonction du $\log t$ présentée dans La figure III-09 permet de déterminer à partir de sa pente, la valeur de $n=1,45$ indiquant que le type de diffusion ou le mode de transport de l'eau dans le CS-II film est moins fickien (super cas-II), où le taux de diffusion de l'eau est beaucoup en dessous du taux de relaxation de la chaîne de polymère, en accord avec des travaux antécédents (14-15).

I.4. Conclusion.

Le chitosane a été préparé avec succès à partir de mollusques et crustacés locaux présentant deux températures de désacétylation à 40°C et à 90°C. Les propriétés fonctionnelles et physicochimiques du CS produit ont été évaluées par plusieurs méthodes telles que la conductométrie, pH-métrie, viscosimétrie, FTIR, DRX et la DSC. L'évolution du DDA en fonction du : poids moléculaire, la viscosité, la cristallinité et la stabilité du CS est influencé par la température.

Les résultats de l'étude du comportement du gonflement ont révélés que le film CS-II était sensible au pH et se reproduit selon un pseudo second ordre cinétique selon une diffusion moins fickienne de l'eau dans le film CS-II.

I.5. Références du Partie III-Chapitre I.

1. Tsaih M.L., Chen R.H. (2003) The effect of reaction time and temperature during heterogenous alkali deacetylation on degree of deacetylation and molecular weight of resulting chitosane. *J Appl Polym Sci.*, 88, 2917–2923.
2. Wang Y., Wang W., Wang A. (2013) Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. *Chemical Engineering Journal*, 228, 132–139.
3. Pavinatto A., Pavinatto F.J., Barros-Timmons A., Oliveira O.N. Jr. (2010) Electrostatic interactions are not sufficient to account for chitosan bioactivity. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2(1), 246–51.
4. Philippova O.E., Korchagina E.V., Volkon E.V. (2012) Aggregation of some water-soluble derivatives of chitin in aqueous solutions: Role of the degree of acetylation and effect of hydrogen bond breaker. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 687–694.
5. Rinaudo M. (2006) Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632.
6. Kumari S., Rath P.K. (2014) Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (Labeo Rohit) Fish Scales. *Procedia Material Science*, 6, 482–489.
7. Yen M.T., Yang J.H., Mau J.L. (2009) Physicochemical Characterization of Chitin and Chitosan from Crab Shells. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), 15–21.
8. Muzzarelli R.A.A., Morganti P., Morganti G. (2007b) Chitin nanofibrils/chitosan glycolate composites as wound medicaments. *Carbohydr. Polym.*, 70(3), 274–284.
9. Yuan Y., Chesnutt B.M., Haggard W.O., Bumgardner J.D. (2011) Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and in vitro Evaluation via Albumin Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures. *Materials*, 4(8), 1399–1416.
10. Guinesi L.S., Cavalheiro E.T.G. (2006) The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. *Thermochimica Acta.*, 444, 128–133.
11. Singh A., Narvi S. S., Dutta P. K., Pandey N. D. (2006) External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde, *Bull. Mater. Sci.*, 29, 233-238.
12. Bamgbose J.T., Bamigbade A.A., Adewuyi S., Dare E.O., Lasisi A.A., Njah A.N. (2012) Equilibrium swelling and kinetic studies of highly swollen chitosan film, *J. Chem. Chem. Eng.*, 6, 272-283.

13. Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N., Wang S.X., Liu C.S., Meng X.H., Liu C.G. (2006) Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation, *Carbohydr. Polym.*, 65, 194-201.
14. Karimi M. (2011) In: Markos J (Ed) Diffusion in polymer solids and solutions. Mass transfer in chemical engineering. InTech., 17–40.
15. Peppas N.A., Brannon-Peppas L. (1994) Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods. *J Food Eng.*, 22,189–210.

II. Modifications chimiques et physiques du chitosane

II.1. Modification par réticulation covalente (CS- terephthaldehyde).

Comparant aux autres polysaccharides, le CS offre des possibilités de modification plus facile à la position C2 par activation des groupements amines réactifs. Il est souvent réticulé par des liaisons covalentes en utilisant des aldéhydes comme le formol, le glyoxal et le glutaraldéhyde. L'inconvénient de ces agents de réticulation est qu'ils sont toxiques et polluants. Le terephthaldehyde s'offre comme une solution naturelle et biodégradable comparants aux autres produits synthétiques, Sa non toxicité et sa bonne hydrosolubilité permettent de nombreuses utilisations. La synthèse par dérivation CS-terephthaldehyde sujet de notre étude est représentée sur la figure III-10.

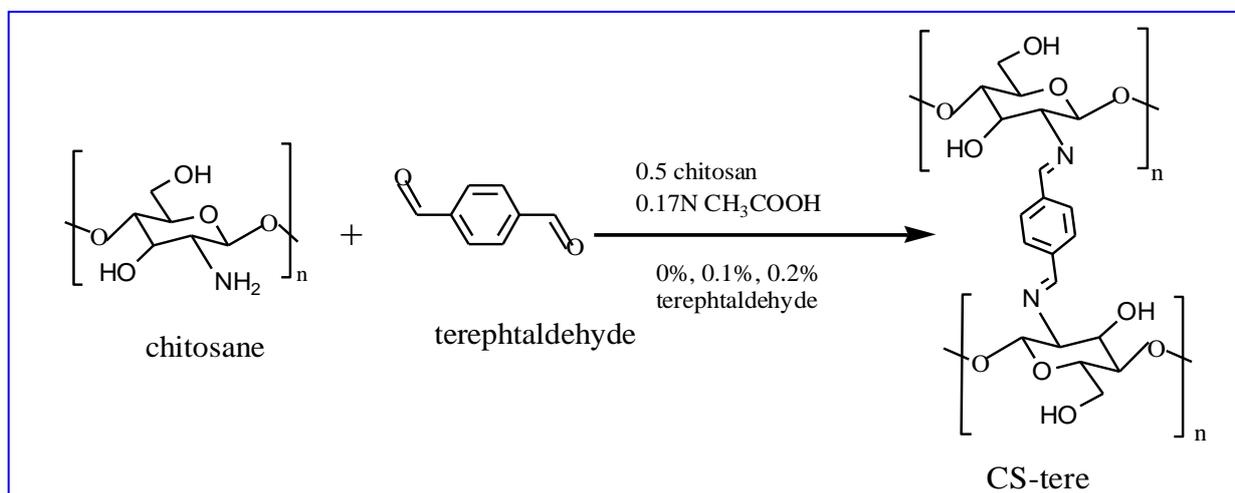


Figure III-10. Schéma réactionnel de la réticulation covalente des films Chitosane-terephthaldehyde (CS-tere)

II.1.1. Caractérisation des films CS-terephaldéhyde (CS-tere).

II.1.1.1. Examen FTIR des films CS-tere.

Les spectres FTIR des films CS et CS-tere, représentés dans la figure III-11, montrent la disparition de la bande à 1690 cm^{-1} relative à la fonction aldéhyde libre (1) et l'apparition d'un nouveau pic fort d'absorption correspondant à la vibration de la fonction azométhine CN d'imine (2), ceci explique que dans ces conditions expérimentales, l'agent de réticulation a réagi avec succès et des bases de Schiff ont été formées.

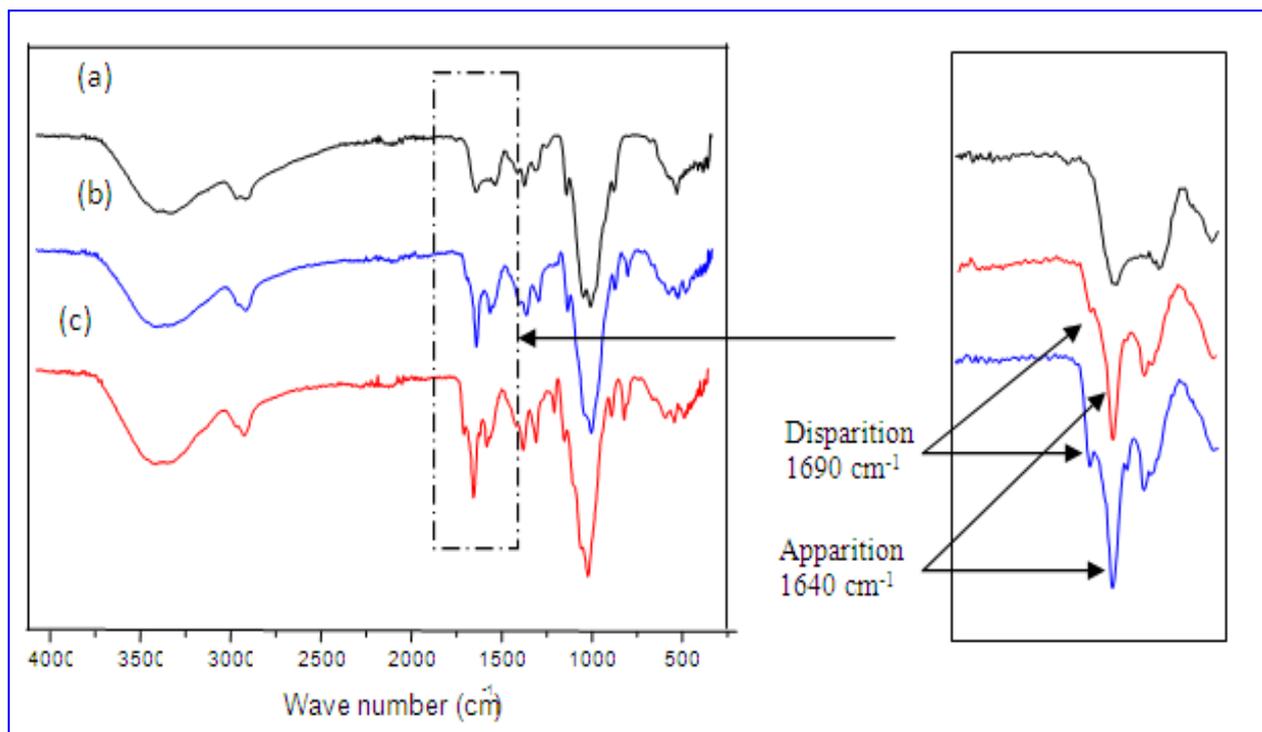


Figure III-11. Spectres FTIR des films
(a) CS, (b) CS-tere 0,1% et (c) CS-tere 0,2%

On note aussi, la présence d'une bande d'absorption large à 3284 cm^{-1} relative aux étirements des groupes OH et NH existants dans la structure du CS. D'autres part, la présence des trois bandes polysaccharidiques caractéristiques à 1150 , 1060 et 1022 cm^{-1} (3) ont été observés (Figure III-10).

II.1.1.2. Etude MEB des films CS-tere.

La figure III-12 représente la structure des surfaces des films préparés. Au vu des résultats, le film CS-tere 0,2% présente une structure compacte poreuse par rapport à celle du CS-tere 0,1% qui montre une morphologie lisse en accord des travaux antérieurs.

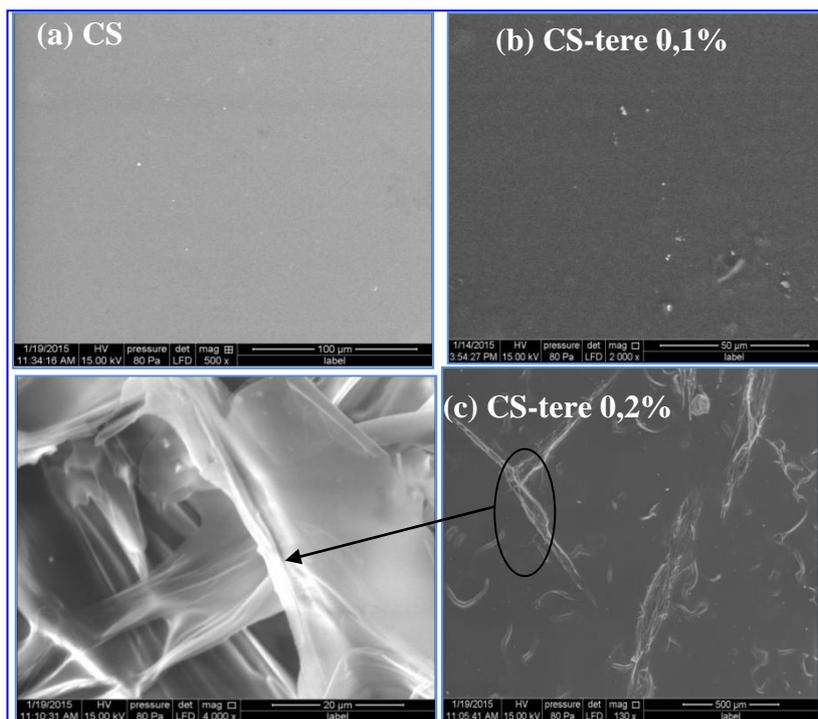


Figure III-12. Photogrammes MEB des films (a) CS, (b) CS-tere 0,1% et (c) CS-tere 0,2%

II.1.1.3 Analyses DRX des films CS-tere.

Le diffractogramme du CS-tere 0,1% dans la figure III-13 ci-dessus montre plusieurs reflets, deux pics majeurs cristallins de fortes réflexions à $2\theta > 10^\circ$ et à 20° et une troisième réflexion mineure à 40° , en accord avec la littérature (4).

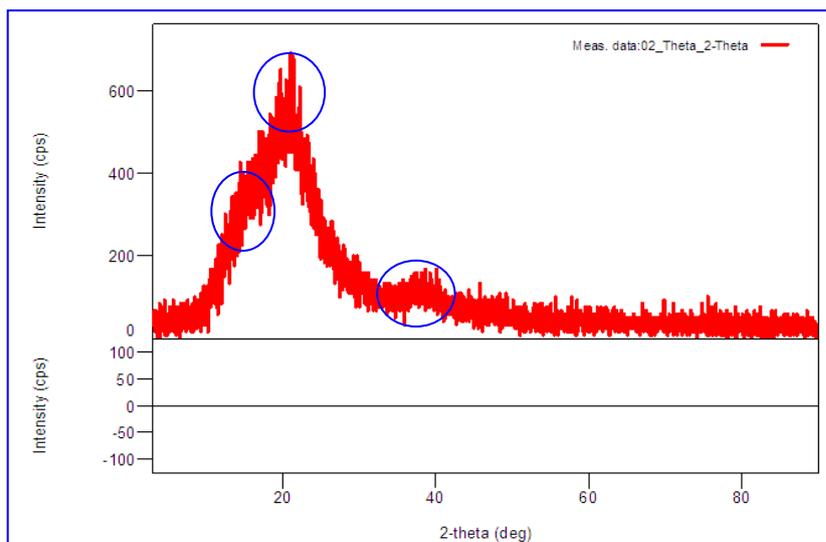


Figure III-13. Diffractogramme DRX du film CS-tere 0,1%.

II.1.1.4. Analyse DSC des films CS-tere.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est représentée sur la figure III-14. Les trois thermogrammes (a), (b) et (c) présentent 3 pics endothermiques entre 60°C et 100°C dû à l'évaporation d'eau résiduelle liée aux chaînes de la matrice en accord avec la littérature (5-8). Un pic exothermique à partir de 250 °C correspond à la dégradation thermique des dérivés CS-tere. Pour la Tg du CS, dans notre cas, elle est observée vers 150 °C déterminée à partir du thermogramme de la figure III-14, des auteurs ont rapporté différentes valeurs de Tg allant de 140°C, 183°C jusqu'à 203°C. Pour les dérivés CS- tere, il a été observé une augmentation du Tg, ce décalage est due probablement à l'effet de la réticulation qui réduit la mobilité et la flexibilité des chaînes.

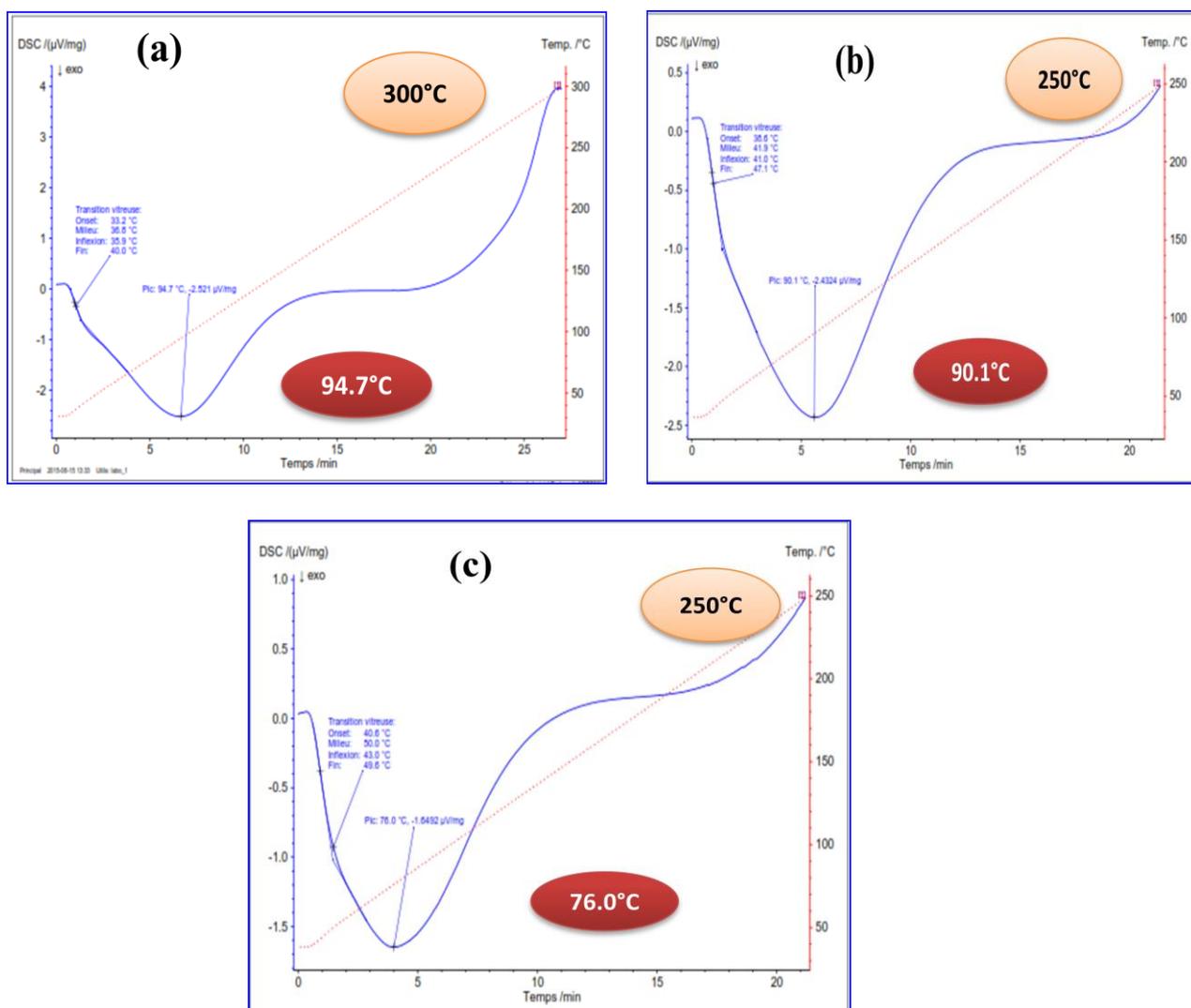


Figure III-14. Thermogrammes DSC des films
(a) CS, (b) CS-tere 0,1% et (c) CS-tere 0,2%

II.2. Modification par réticulation ionique (CS-SLF et CS-CITR).

II.2.1. Caractérisation des films CS-SLF et CS-CITR.

La réticulation ionique se fait par des molécules anioniques polyvalentes. Elle est réalisée soit par l'immersion dans une solution contenant l'agent réticulant ionique soit par un mélange de la solution polymère avec la solution de réticulant. Ce mécanisme s'explique par la formation des ponts entre l'ion et l'ammonium, expliquée en détaille dans la première partie (Figure III-15).

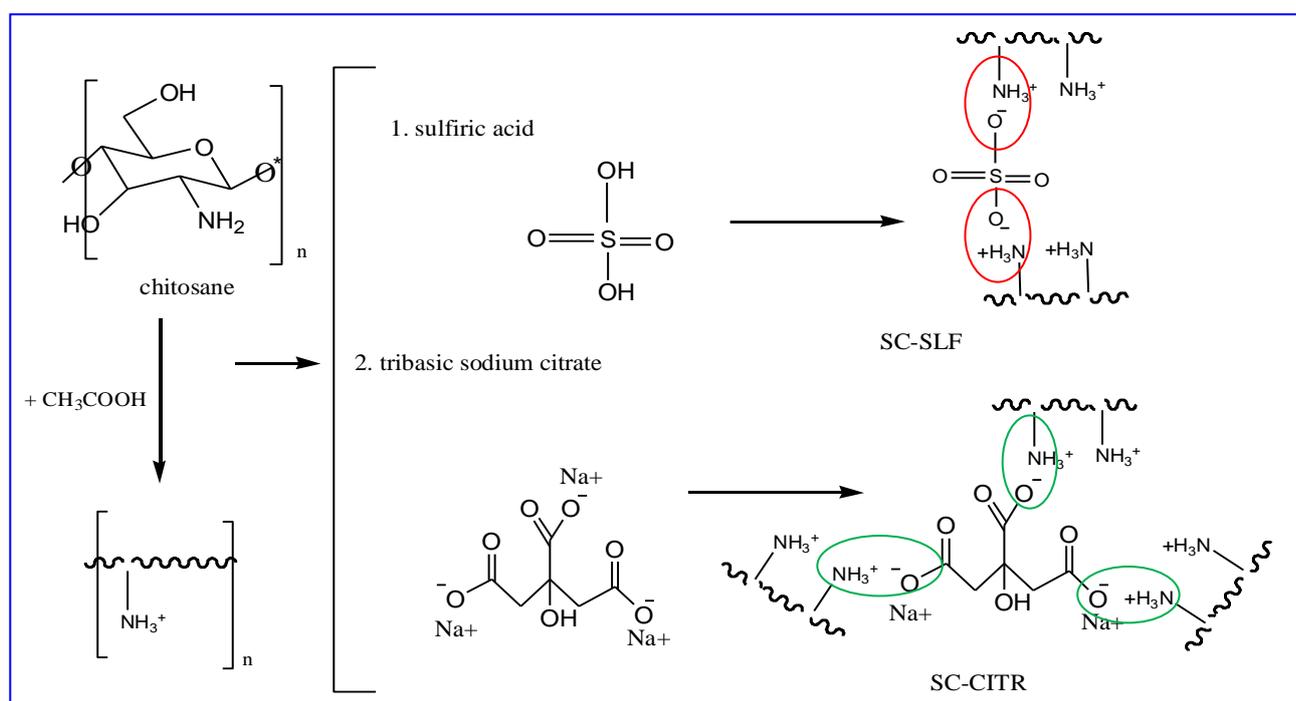


Figure III-15. Proposition du schéma réactionnel de la Réticulation ionique CS-SLF et CS-CITR

Lors du protocole opératoire précédemment réalisé, un mécanisme réactionnel est établi par réaction des groupes amines actifs sur la chaîne du CS et le réticulant ionique (acide sulfurique et citrates tribasiques de sodium), la réticulation se traduit par la formation de réseaux tridimensionnels entraînant des modifications chimiques directes sur le biomatériau, améliorant ainsi sa résistance mécanique et sa capacité d'adsorption. Quoiqu'une étape de protonation précède (9-13). Les films CS-SLF et CS-CITR ont été analysés par FTIR, UV-Visible, MEB, DSC et DRX pour élucider leurs structures et comprendre le processus de la réticulation ionique (14-15).

II.2.1.1. Examen FTIR des films CS-SLF et CS-CITR.

Les spectres FTIR des films CS-SLF et CS-CITR comparés à celui du CS indiquée sur la figure III-16 ont montré une forte bande d'absorption d'élongation vers 3234,98 et 3294,85 cm^{-1} attribuées aux groupements OH et NH, une autre bande de vibration des liaisons CH (dans les groupements CH_2 et CH_3) apparaît vers 2900 cm^{-1} . Nous avons observé une bande d'absorption observée vers 1640 et 1650 cm^{-1} correspondante de la vibration de valence d'étirement du groupe carbonyle, les bandes à 1025 et 1150 cm^{-1} correspondent aux vibration de valence de la liaison C-O-C, la bande de vibration de valence à 1024,56 cm^{-1} correspond à la liaison C-O glucosidique. Pour le CS-SLF, un pic à 1404 cm^{-1} typique de la liaison $-\text{SO}_2-\text{O}-$, les bandes 1318,06 et 1428,35 cm^{-1} correspondent aux bandes d'élongation des groupements C-O de l'acide, les bandes caractéristiques des groupements C-O-H apparaissent à 1375,93 cm^{-1} .

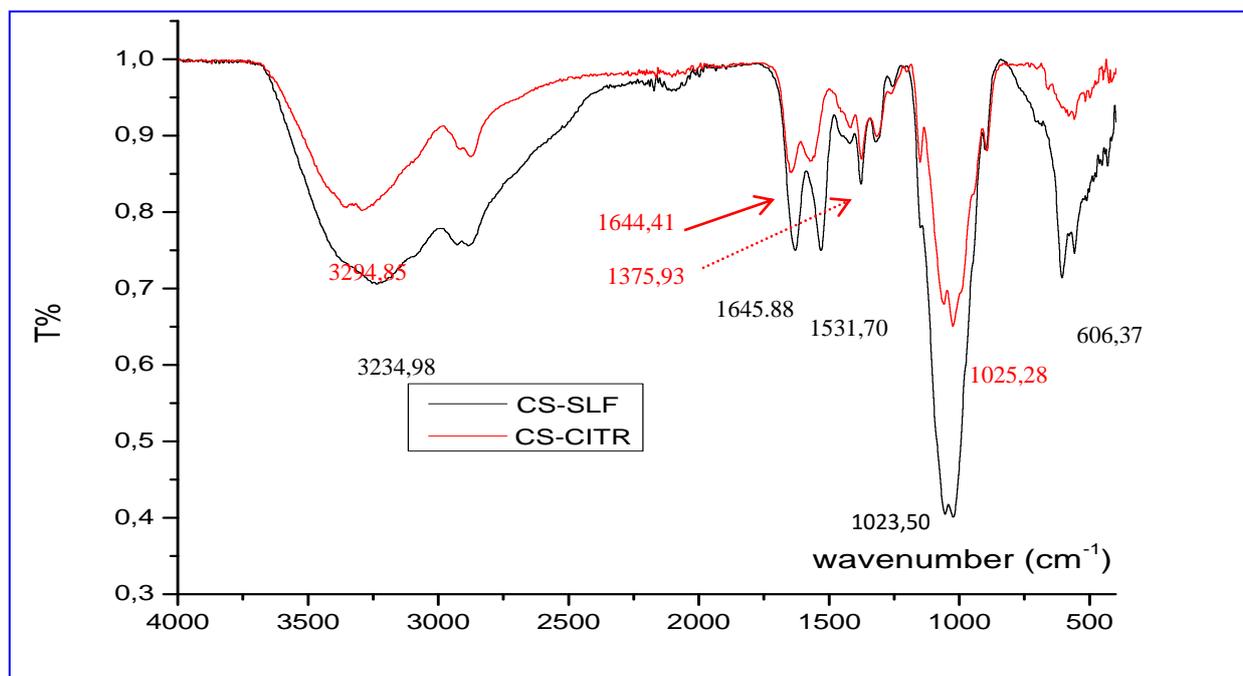


Figure III-16. Spectres FTIR des films CS-SLF et CS-CITR

Le spectre du film CS-CITR présente des interactions entre le CS et l'ion citrate, une bande caractéristique apparue à 1644,41 cm^{-1} qui correspond au groupement C=O du sel formé par interaction ionique entre le CS et l'ion citrate, un autre pic apparue à 1375,93 cm^{-1} caractéristique de l'étirement symétrique de groupe carboxyle. De plus, une bande très large à 3294,85 cm^{-1} se réfère au chevauchement du groupement OH de l'ion citrate avec le OH de celui du CS. Les pics spectroscopiques ci-dessus indiquent l'interaction entre les groupes

amines protonés du CS (NH_3^+) avec le groupe carboxyle du citrate (COO^-) et cette réticulation avait été faite avec succès. Les autres bandes caractéristiques apparaissant dans le spectre de CS-CITR existaient même dans le spectre du CS et du citrate pur.

II.2.1.2. Analyse MEB des films CS-SLF et CS-CITR.

Les images MEB montrent la morphologie des surfaces des films CS-SLF et CS-CITR. On peut noter sur la figure III-17 que la surface des films modifiés par réticulation ionique utilisant des ions sulfates bivalents et citrates trivalents présentent des irrégularités,

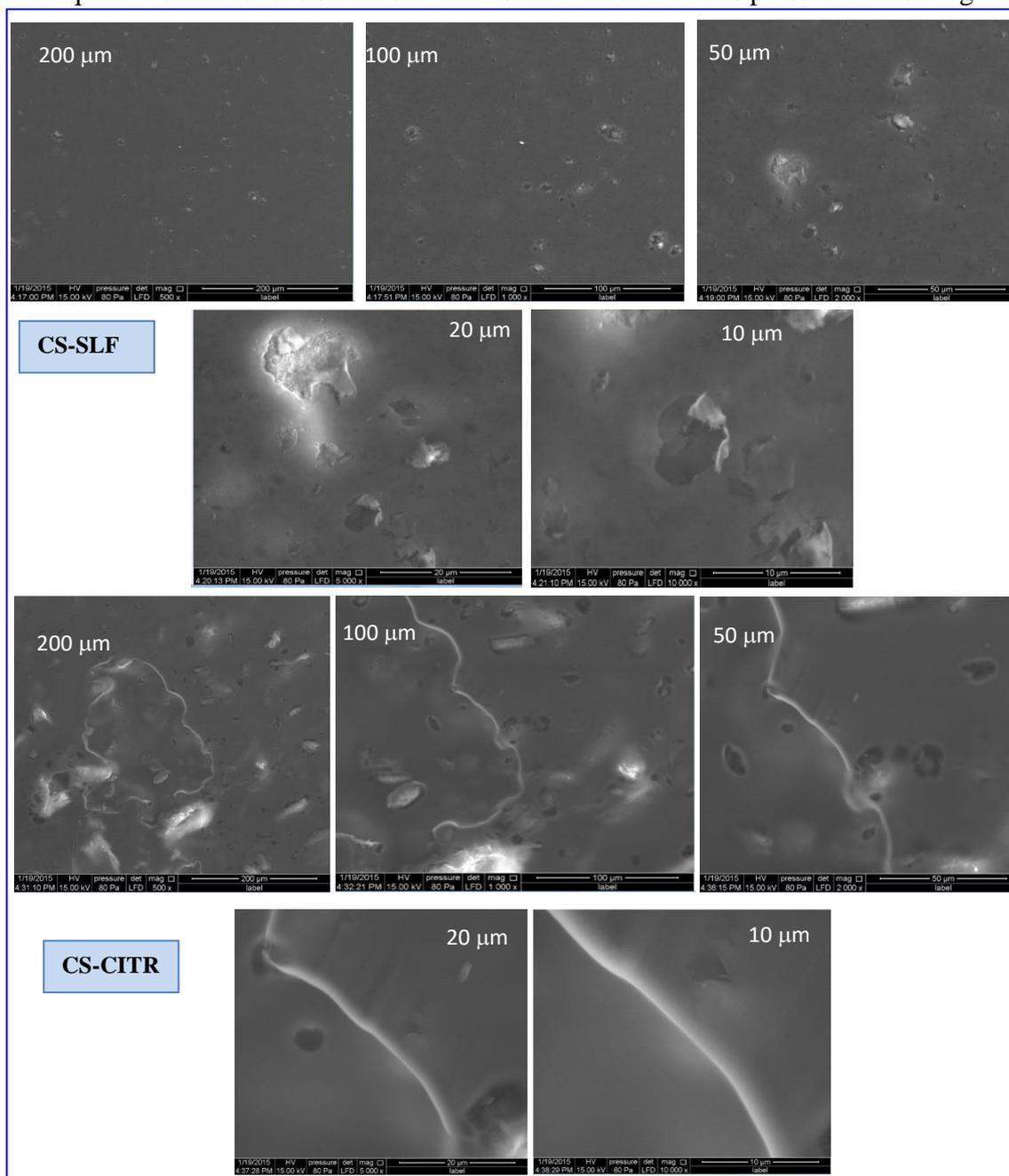


Figure III-17. Photogrammes MEB des films CS-SLF et CS-CITR (plusieurs résolutions).

alors que le CS pur est lisse et plate, sans aucune fissure. D'autre part, le CS-CITR a produit des flocons plus importants, ce qui a entraîné ces irrégularités à la surface du film préparé. Bien que leurs surfaces ne soient pas très lisses, elles ne présentent pas de pores. Cela s'explique probablement par les interactions ioniques causées par les ponts sulfates/ammoniums et citrates/ammoniums, qui ont créé cet arrangement pendant le processus de réticulation.

II.2.1.3 Analyse DRX des films CS-SLF et CS-CITR.

Les deux diffractogrammes du CS-SLF et CS-CITR dans la figure III-18 ci-dessus montrent plusieurs pics cristallins de fortes réflexions à 2θ autour de 20° et 30° et une

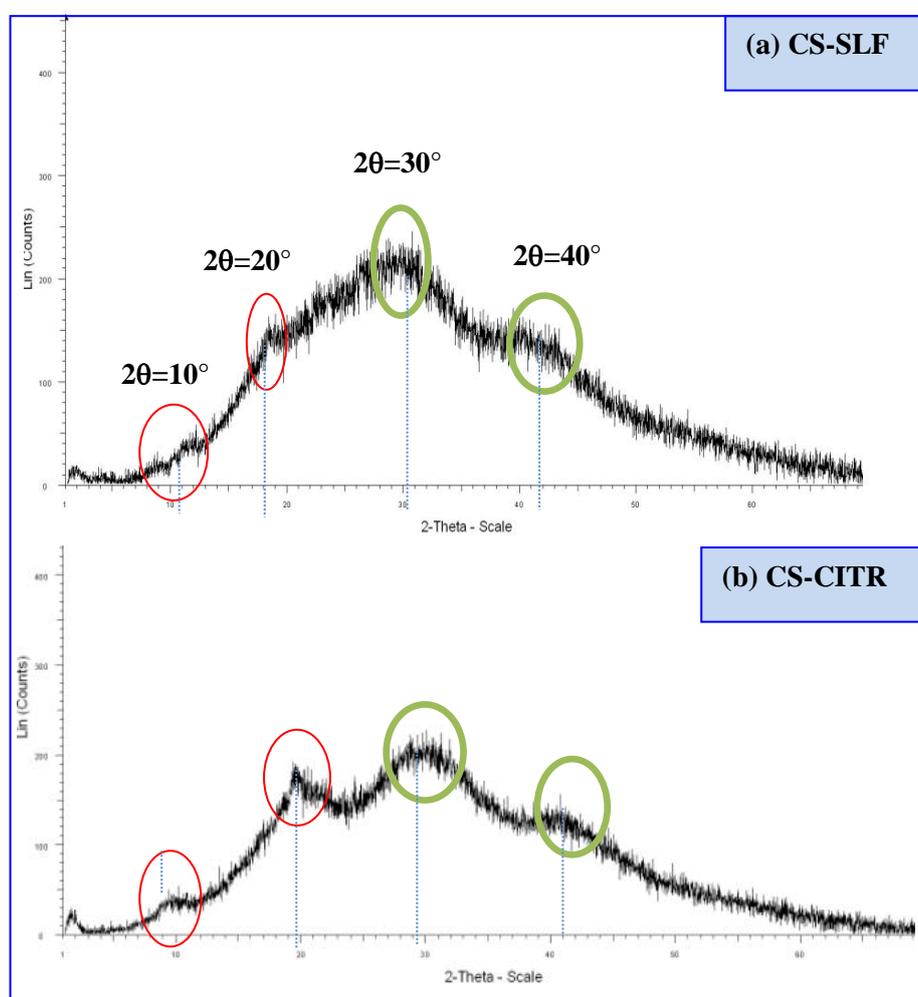


Figure III-18. Diffractogrammes DRX des films
(a) CS-SLF (b) CS-CITR.

troisième à 40° , les DRX de la chitine et chitosane ont montré de fortes réflexions à 2θ autour de $9-10^\circ$ et 2θ de $20-21^\circ$ et réflexions mineures à $2\theta > 26.4^\circ$ et plus élevé, en accord avec

la littérature (5). La nature semi cristalline du CS a été modifiée par le réticulant sulfates ou citrates en une structure semi amorphe, ceci entraine la formation de paires d'ions dans les films du CS, Il est noté aussi l'aspect du film plus dure CS-CITR comparant au CS-SLF.

II.2.1.4. Analyse DSC des films CS-SLF et CS-CITR.

L'analyse thermique des deux films a permis de suivre leurs comportements vis à vis la température, les deux thermogrammes montrent l'apparition d'un pic endothermique

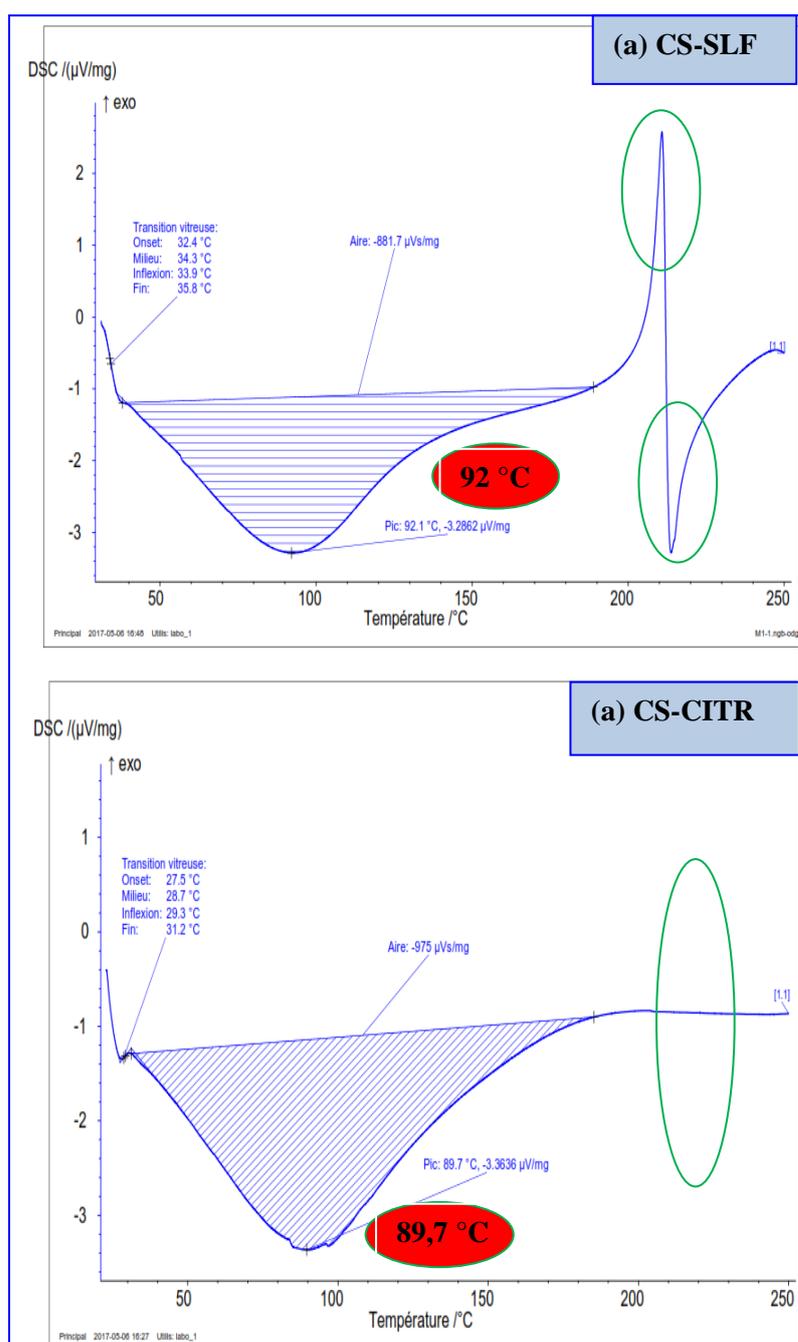


Figure III-19. Thermogrammes DSC des films (a) CS –SLF (b) CS-CITR

environ 100°C caractérisant l'évaporation d'eau résiduelle liée aux chaînes de la matrice durant le premier cycle en accord avec la littérature dans des travaux cités antérieurement.

L'examen des deux DSC (Figure III-19) révèle une différence du comportement thermique entre 200°C et 250°C où le film CS-SLF présente un net pic de fusion contrairement au deuxième film CS-CITR où on observe l'absence d'un changement exothermique dans cette zone.

II. 3. Modifications physiques du CS-Sciure de bois.

II.3.1. Caractérisation des biocomposites CS-SCB.

II.3.1.1. Examen FTIR des biocomposites CS-SCB.

Les spectres FTIR (figure III-20) présentent une large bande d'élongation vers 3279 cm⁻¹ pour le SCB caractéristique des liaisons hydrogènes présentes entre les groupements OH hemicellulosiques et aussi de la lignine importants constituants de la SCB.

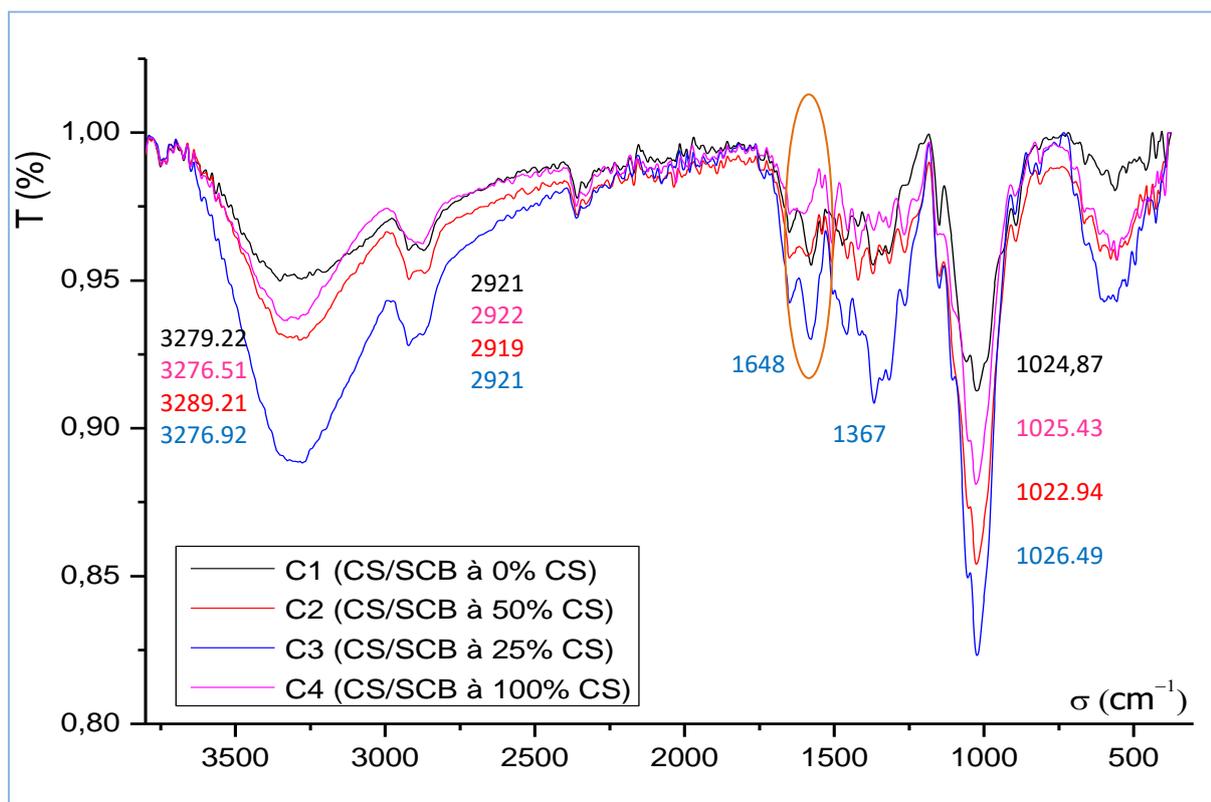


Figure III-20. Spectres FTIR des films CS/SCB

En plus, pour les biocomposites C2 (CS/SCB à 50% CS) et C3 (CS/SCB à 25% CS), cette bande encore plus large apparaît dans la même région, expliquée par la diminution de la cristallinité après modification de la composition du polymère, les deux bandes à 2921 et 1648 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirements des liaisons C-H et C=O respectivement. Le pic de vibration significatif vers 1024 cm^{-1} caractérisant la liaison C-O spécifique à la lignine. Le spectre FTIR du C4 a montré une forte bande d'absorption d'élongation vers 3328 cm^{-1} attribué aux groupements OH et NH, une autre bande de vibration des liaisons CH (groupements CH_2 et CH_3) apparaît vers 2875 cm^{-1} . Nous avons aussi observé un pic d'absorption à 1648 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence d'étirement du groupe carbonyle acétamide, une bande de vibration de déformation de la liaison NH à 1600 cm^{-1} propre à l'amine, la vibration de déformation de la liaison C-H observée à 1419 cm^{-1} correspond aux groupements CH_2 , un pic à 1368 cm^{-1} est celui du groupement $-\text{CH}_3$ et un pic à 1316 cm^{-1} celui de la vibration de valence de la liaison C-N, les bandes à 1080 et 1160 cm^{-1} sont celles des vibrations de valence des liaisons C-O-C, la bande de vibration de valence à 1026 cm^{-1} sont relatives à la liaison C-O glucosidique.

Les interactions des groupements réactifs existants dans les deux substances (CS/SCB) sont traduites par des changements structurels des bandes caractéristiques sur les spectres.

II.3.1.2. Analyse MEB/EDAX des biocomposites CS-SCB.

L'analyse MEB des échantillons montrée sur la figure III-21, nous permet de évaluer la morphologie superficielle des biomatériaux CS/SCB de rapport massique différents, la morphologie des photographies ont montrés clairement des cavités sur la surface spécifique expliquant ainsi la nature fibrillaire des biocomposites, dû principalement à l'ajout de SCB dans la structure de la matrice, le C2 apparaît plus ordonné que le C3. On peut donc en déduire d'une part, que la surface des biocomposite CS/SCB est agencée de façon continue et poreuse, cette porosité est dans les espaces intercellulaires. D'autre part, les photogrammes montrent une polydispersité et une hétérogénéité de la taille de la structure poreuse des biocomposites préparés.

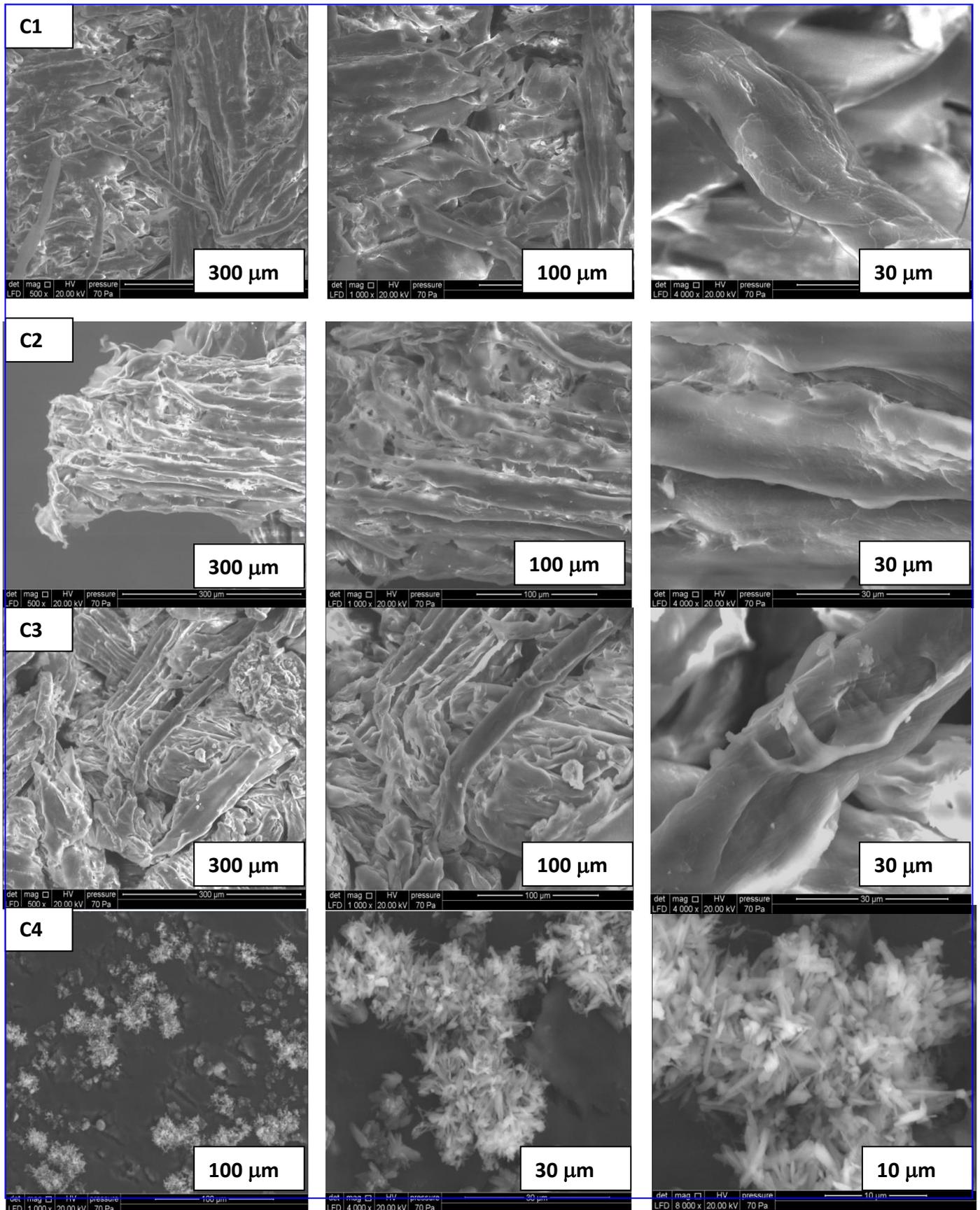


Figure III-21. Photographes MEB des biocomposites CS/SCB (plusieurs résolutions)

II.3.1.3. Analyse DSC des biocomposites CS-SCB.

Les thermogrammes DSC présents sur la figure III-22 des biomatériaux montrent globalement que l'augmentation du rapport massique dans le CS améliore les propriétés thermiques du biocomposite.

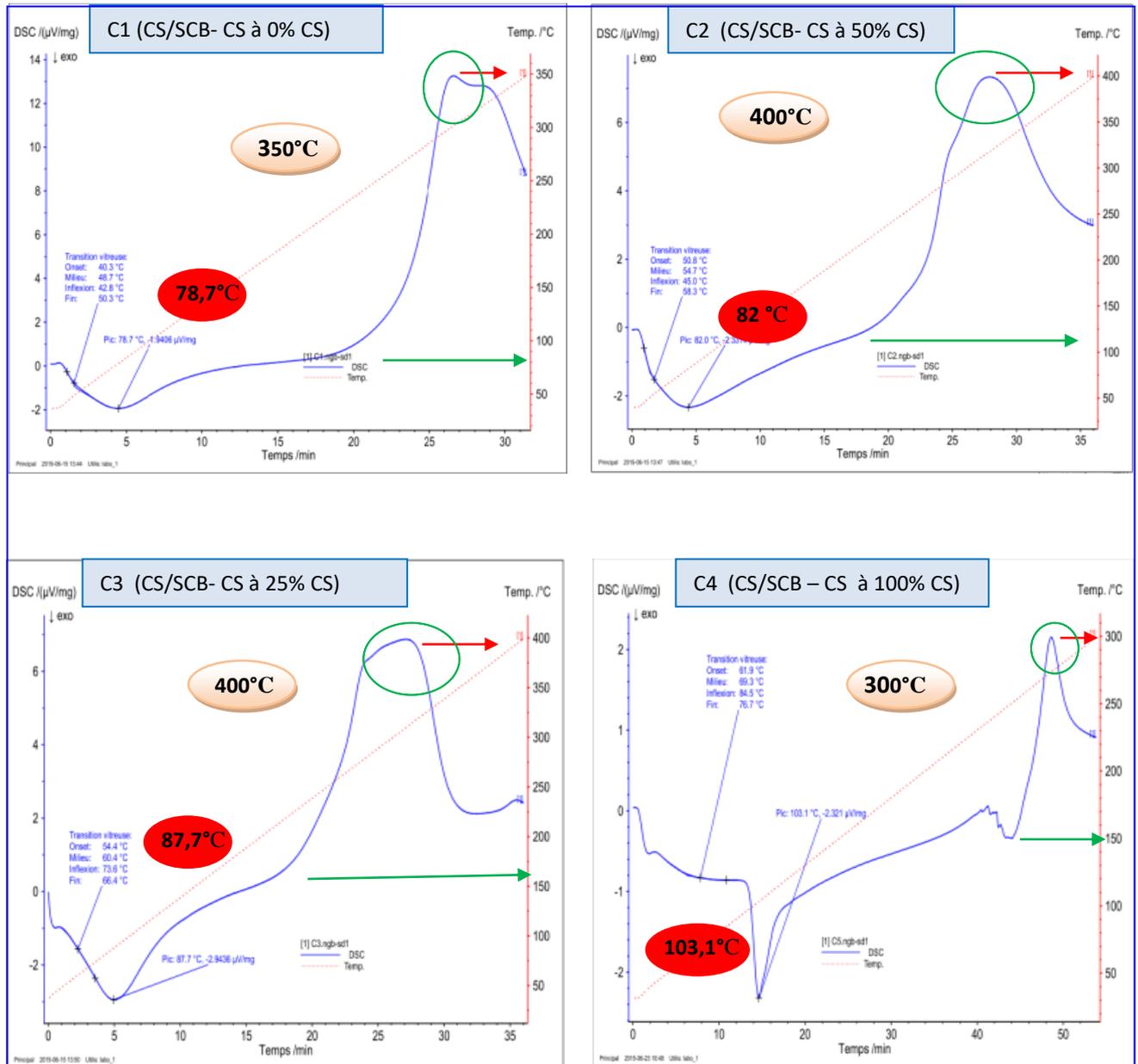


Figure III-22. Les thermogrammes DSC des films CS/SCB

Les deux thermogrammes présentent un pic endothermique vers la température de 100°C caractéristique de l'évaporation d'eau résiduelle liée aux chaînes du polymère durant le premier cycle en accord avec la littérature, l'intensité du pic est proportionnel au rapport du CS. L'analyse thermique des deux thermogrammes a permis aussi, de montrer la différence du

comportement du biocomposite entre 200°C et 250°C, où il a été remarqué la présence d'un pic de fusion net proportionnel au rapport massique pour les biocomposites contrairement à CS ou à la SCB pure, le renforcement de la matrice par ce biomatériau a amélioré nettement ces propriétés thermiques, ceci a été traduit par un décalage de la température de dégradation vers des valeurs dépassant 400°C.

II.4. Etude du gonflement des films.

II.4.1. Paramètres influençant le gonflement.

Le comportement du gonflement des films préparés a été élucidé en fonction du temps de contact, de l'agent de réticulation, du pH et de la température.

II.4.1.1. Effet du temps de contact.

Comme le montre la figure III-23, le gonflement augmente rapidement la première fois, cette observation peut s'expliquer par un effet éponge au premier contact avec l'eau, puis décroît jusqu'à l'établissement de l'état d'équilibre (à partir d'une heure dans notre cas), le taux de gonflement a été évalué à 400%, 300% et 200% pour CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2% respectivement. Cette diminution du taux de gonflement est justifiée par l'effet de la réticulation qui augmente le nombre de nœuds dans les chaînes polymères, l'incorporation de molécules d'eau est ralentie (16-17).

Le suivi cinétique du comportement du gonflement des films CS-SLF et CS-CITR a permis d'atteindre un état d'équilibre au bout d'une heure. Le maximum de gonflement est observé à un pourcentage environ 150% pour le CS-SLF et 200% pour CS-CITR.

II.4.1.2. Effet de la température.

La figure III-24 décrit le comportement du gonflement des films préparés à différentes températures de 25, 40 et 60 °C à pH=7. Nous observons que l'augmentation de la température entraîne un taux de gonflement croissant par rapport à la dissociation des liaisons hydrogènes entre groupes amines dans la chaîne CS qui permet la relaxation des chaînes de polymère et la rupture de l'interaction secondaire produisant de l'hydrogène et créer plus d'espace pour l'eau à l'intérieur du film.

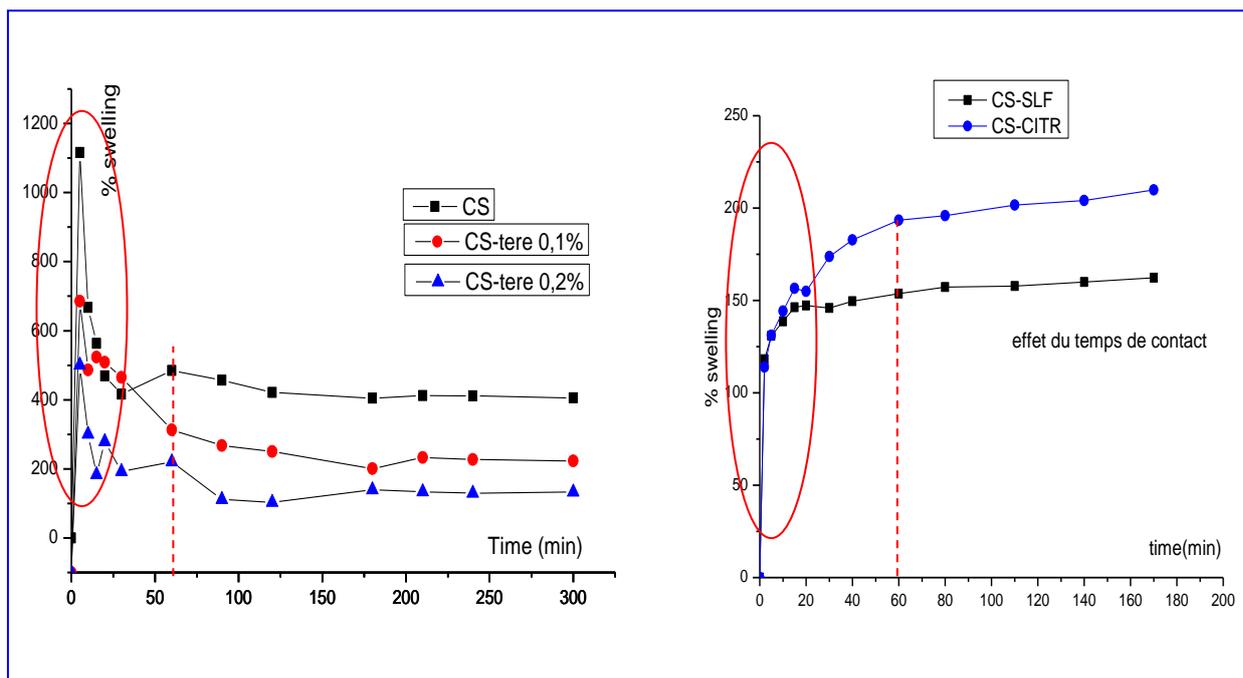


Figure III-23. Étude du temps de contact sur le des films CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2%, CS-SLF, CS-CITR

D'autre part, la capacité de gonflement de CS réticulé était moins importante que CS, la raison étant que les chaînes dans le film se sont relâchées, mais cette relaxation a été limitée par le taux de réticulation. A partir des résultats, l'augmentation du taux de réticulation diminue le gonflement des films.

Contrairement aux observations précédentes, les films CS-SLF et CS-CITR ont présenté un comportement inverse ou leur capacité du gonflement diminue avec la température (figure III-24). La réticulation ionique a diminué la flexibilité entre les chaînes en minimisant l'espace dans la matrice pour la pénétration de l'eau dans le film.

Nous avons remarqué que l'écart était plus marqué dans le film CS-CITR comparant au film CS-SLF, ce phénomène peut être expliqué par la force des liaisons sulfates/ammoniums par rapport à celle des citrates /ammoniums.

On peut affirmer que les films présentent un comportement de gonflement sensible à la température (18-20).

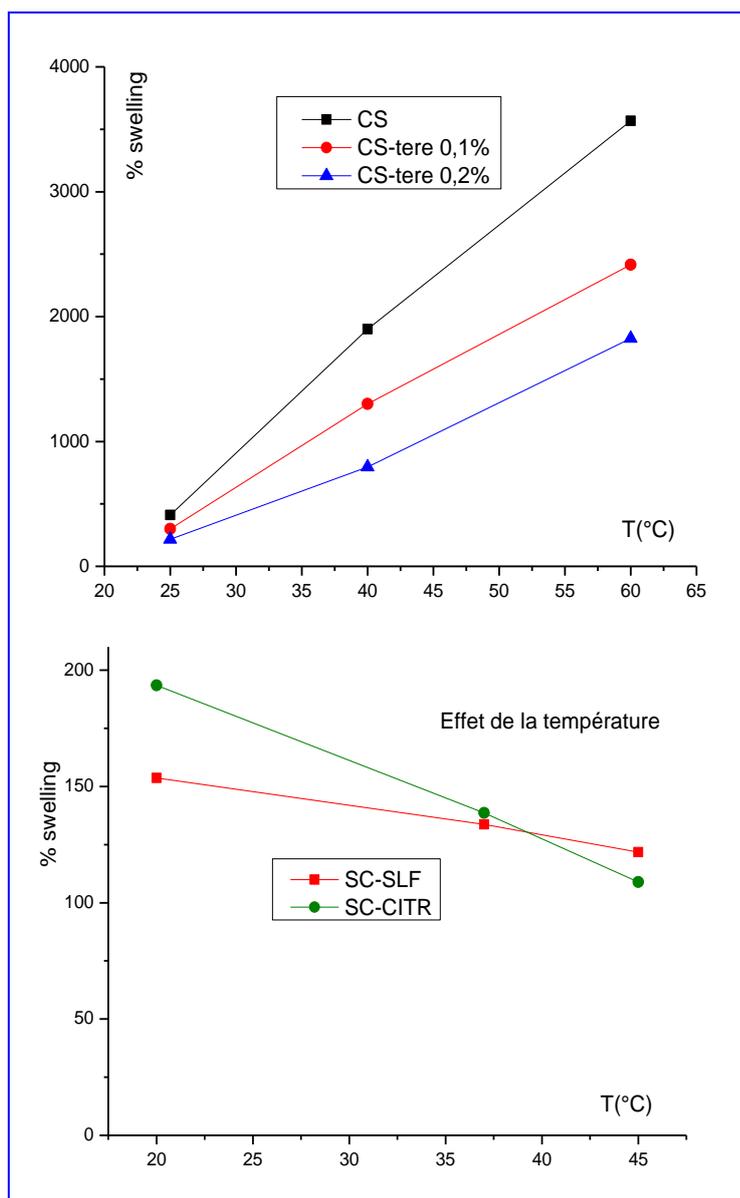


Figure III-24. Étude de la température sur le gonflement des films
 (a) CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2% (b) : CS-SLF, CS-CITR

II.4.1.3. Effet du pH.

Les films CS non-réticulés et réticulés appartiennent à la famille des films hydrogels ioniques (21-30). Le gonflement des films réticulés dépend de la vitesse de réticulation et de la nature de l'agent de réticulation (23, 26).

Nous avons observé une diminution du degré de gonflement pour les films (CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2% et CS-CITR) avec l'augmentation du pH montrée sur la figure (III-25) en accord avec d'autres études (27-29). Il est aussi important à noter que le pH n'avait aucune influence sur le film CS-SLF.

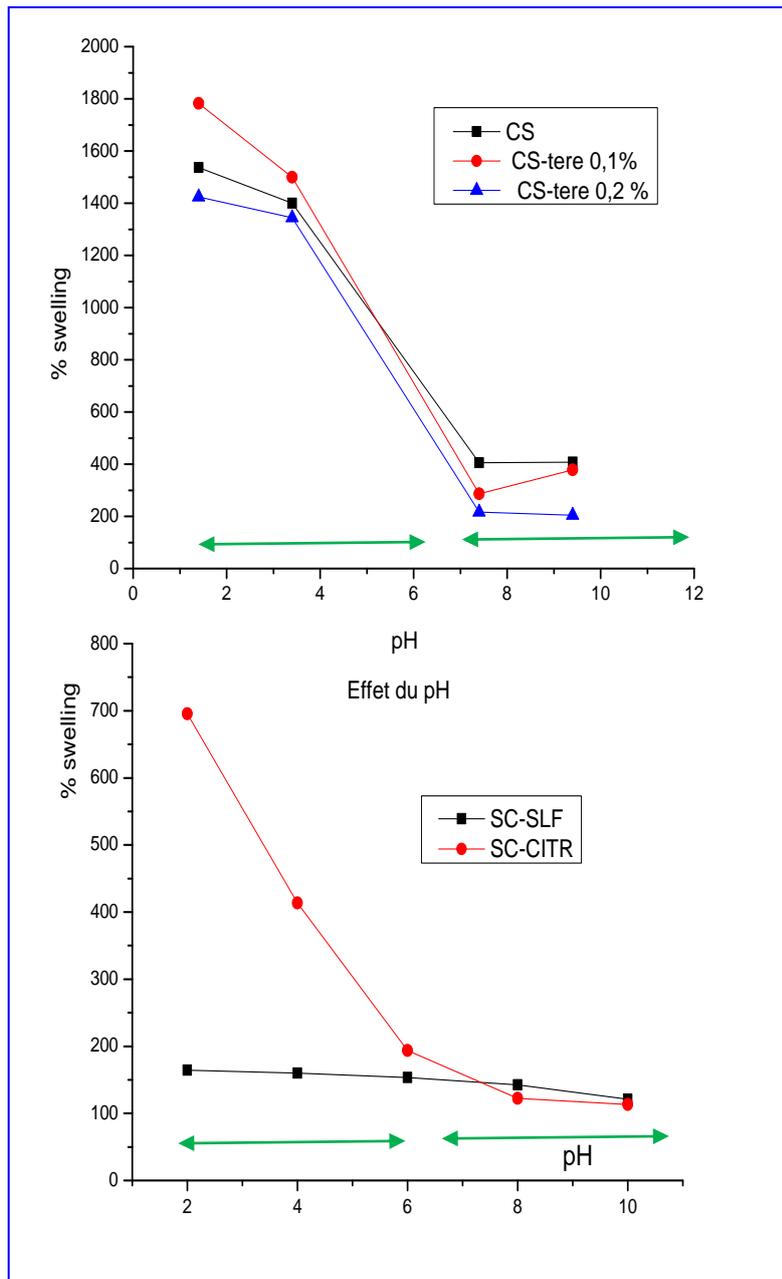


Figure III-25. Étude de l'effet du pH sur le gonflement des films.
 (a) : CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2% (b) : CS-SLF, CS-CITR

Le CS est une polybase faible de $pK_a = 6,5$ (30), donc, dans une solution tampon à pH bas, les fonctions amine CS sont protonées, la répulsion électrostatique entre les chaînes CS chargées conduit à l'expansion de la matrice, la pénétration du tampon dans le film, est traduit par un fort gonflement. Lorsque le pH augmente, le degré d'ionisation de CS diminue et, par conséquent, la structure est plus compacte et un faible gonflement est observé. Ainsi, le comportement du gonflement sensible au pH du film réticulé et non réticulé est interprété par

des interactions ioniques entre CS. Nous avons remarqué une inflexion entre pH 5 et 6 des courbes en forme S en équilibre avec le pH, montré sur la figure III-25 (a), ceci peut être utilisé pour évaluer un pKa approximatif des films CS, CS-tere 0,1% et CS-tere 0,2%. Nous avons également observé une inversion des courbes dans cette zone d'inflexion, une remarque citée dans un travail antécédent (31). Les films CS, CS-tere 0,1%, CS-tere 0,2% et CS-CITR étaient sensibles au pH, par contre, les films CS-SLF étaient non-sensibles.

II.4.1.4. Effet de la salinité.

L'effet de la salinité sur le taux de gonflement des films CS, CS-tere 0,1%, CS-tere 0,2%, CS-SLF et CS-CITR a été étudié (figure III-26). Des sels de KCl, KBr et KI à diverses concentrations (0,005 M, 0,01 M, 0,05 M, 0,1 M) ont été choisis à cette fin.

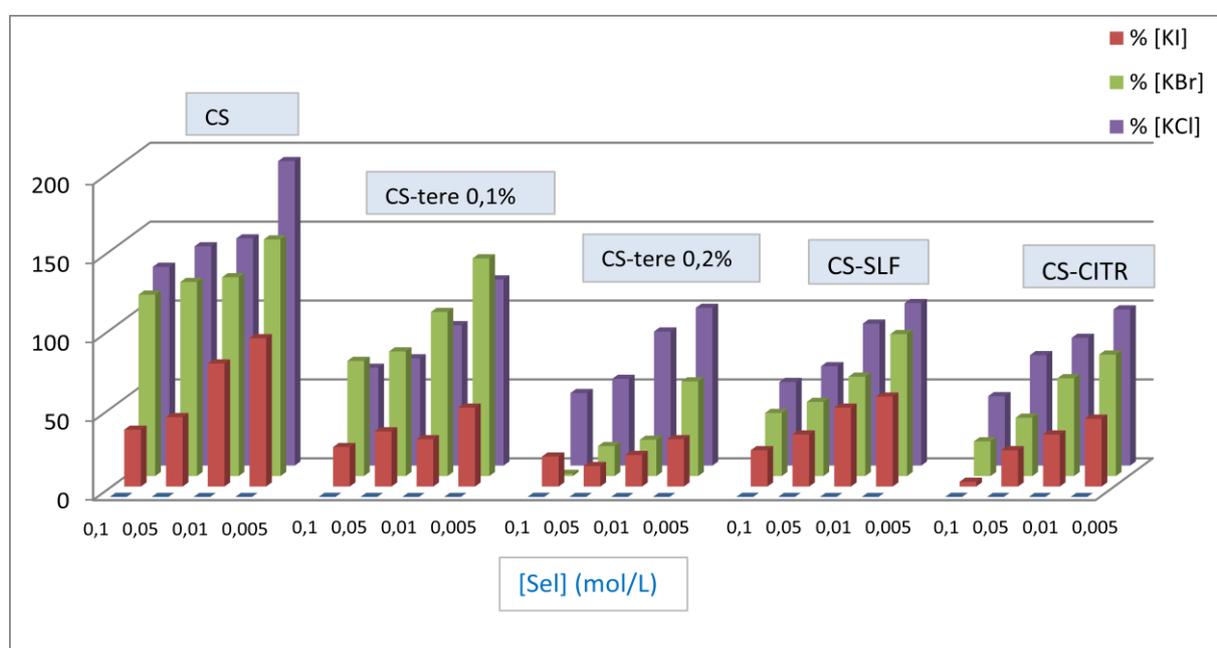


Figure III-26. Effet de salinité de CS, CS-tere 0,1%, CS-tere 0,2%, CS-SLF et CS-CITR (a) KCl, (b) KBr (c) KI.

Ce résultat est conforme au comportement attendu (32). L'augmentation du rayon de l'anion entraîne également un faible gonflement. Par conséquent, la capacité du gonflement des films CS, CS-tere 0,1%, CS-tere 0,2%, CS-SLF et CS-CITR dans les solutions salines étudiées est de l'ordre de KCl, KBr, KI.

D'autre part, le taux de gonflement diminue avec la réticulation dans ces milieux salins, en accord avec les résultats trouvés dans les milieux aqueux.

II.4.2. Etude cinétique et thermodynamiques du gonflement.

Les données obtenues sur la figure III-27 montrent que les cinétiques du gonflement des films préparés CS, CS-tere 0,1%, CS-tere 0,2%, CS-SLF et CS-CITR reproduisent, avec un bon coefficient de corrélation et un modèle de pseudo second-ordre. Les valeurs cinétiques sont tabulées ci-dessous (tableau III-04).

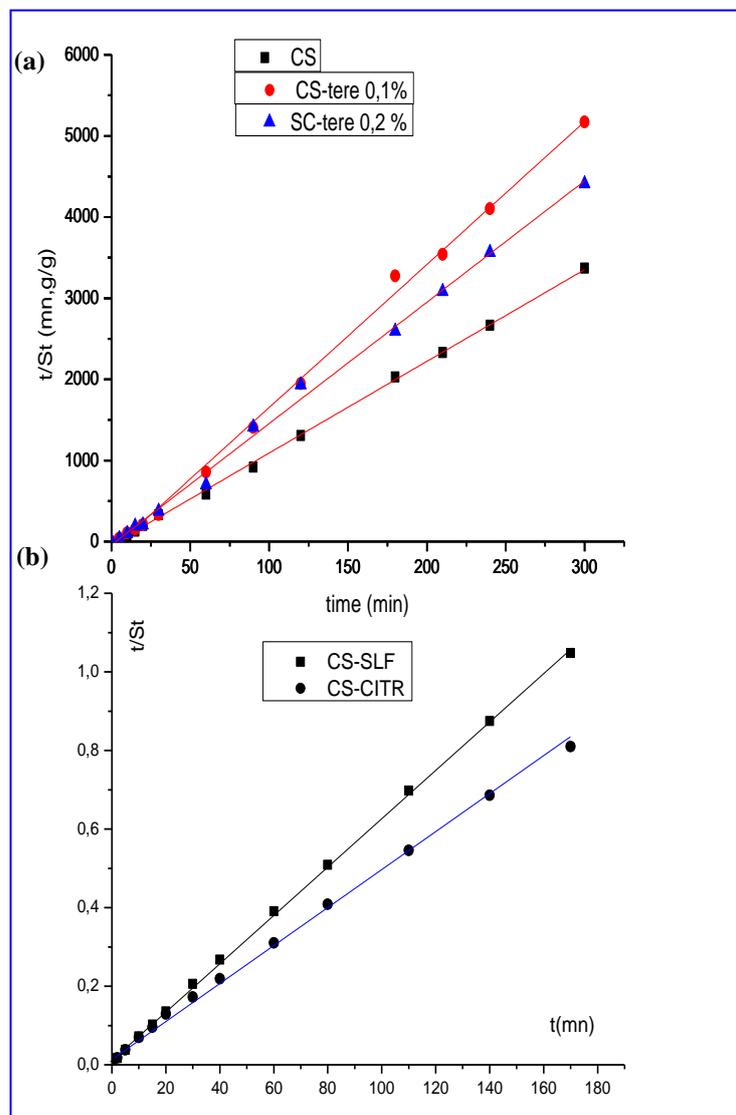


Figure III-27. Etude cinétique du pseudo-second ordre du gonflement des films
(a) CS, CS-tere 0,1%, CS-tere 0,2% (b) CS-SLF et CS-CITR

Les valeurs du ΔH sont positives pour nos films indiquant un processus endothermique, les valeurs positives du ΔS confirment le caractère aléatoire à l'interface solvant-film et les valeurs négatives de ΔG ont indiqué que le processus de gonflement est faisable et spontanée (Figure III-28) (16, 33).

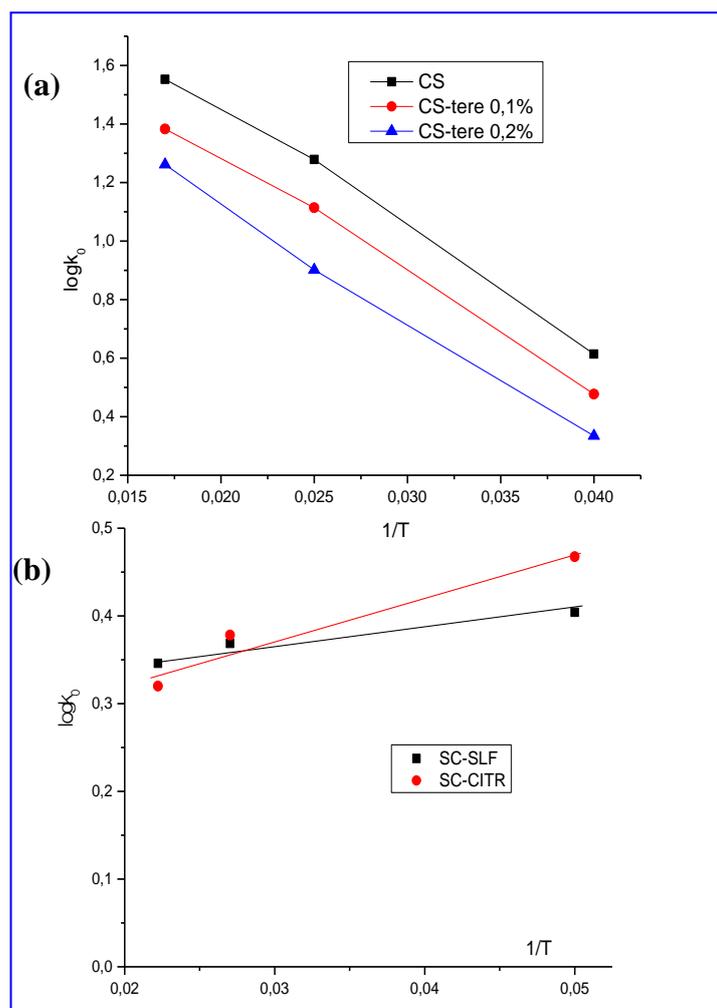


Figure III-28. Etude thermodynamique du gonflement des films
 (a) CS, Cs-tere 0,1%, CS-tere 0,2%, (b) CS-SLF et CS-CITR

Les valeurs de ces paramètres thermodynamiques sont tabulées ci-dessous (tableau III-04).

Tableau III-04. Paramètres cinétiques et thermodynamiques du gonflement des films.

Films	Données cinétiques pseudo-second ordre			Paramètres thermodynamiques		
	$k_2 \cdot 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$S_e \cdot 10^{-2}$ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	ΔH ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
CS	0.6	4.03	0.9993	0.789	43.64	-0.301
CS-tere 0,1%	0.4	2.91	0.9975	0.761	39.77	-0.233
CS-tere 0,2%	1.18	2.13	0.9970	0.765	36.94	-0.158
CS-SLF	0.35	0.68	0.9998	0.037	5.916	-0.0721
CS-CITR	0.94	0.48	0.9983	0.093	4.357	-0.0159

II.5. Références Partie III. Chapitre II.

1. Rao C.N.R. (1963) Chemical application of infrared spectroscopy, Academic Press, New York.
2. Knaul J.Z., Hudson S.M., Creber K.A.M. (1999) Improved mechanical properties of chitosan *fibers*, Journal of Applied Polymer Science. 72, 1721-1732.
3. Santos J.E., Dockal E.R., Cavalheiro E.T.G. (2005) Synthesis and Characterization of Schiff Bases from Chitosan and Salicylaldehyde Derivatives, Carbohydrate Polymers. 60(3), 277-282.
4. Cheung M.K., Wan K.P., Yu P.H. (2002) Miscibility and morphology of chiral semi crystalline poly-(R)-(3-hydroxybutyrate)/chitosane and poly-(R)-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/chitosan blends studied with DSC, ¹H T1 and T1ρ CRAMPS, Journal of applied polymer science, 86(5), 1253-1258.
5. Muzzarelli R.A.A., Morganti P., Morganti G. (2007b) Chitin nanofibrils/chitosan glycolate composites as wound medicaments. Carbohydr Polym., 70(3), 274–284.
6. Shantha K. L., Harding D.R.K. (2002) Synthesis characterisation of chemically modified chitosan microspheres, Carbohydrate Polymers, 48(3), 247-253.
7. Sakurai K., Maegawa T., Takahashi T. (2000) Glass Transition Temperature of Chitosan and Miscibility of Chitosan/Poly (N-vinyl pyrrolidone) Blends, Polymer, 41(19), 7051-7056.
8. Dong Y., Ruan Y., Wang H., Zhao, Y., Bi D. (2004) Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques. J. Appl. Polym. Sci., 93(4), 1553-1558.
9. Osifo P. O., Masala A. (2010) Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with H₂SO₄ modified chitosan membrane. J. Power Sources, 195 (15), 4915-4922.
10. Berthold A., Cremer K., Kreuter J. (1996) Preparation and Characterization of Chitosan Microspheres as Drug Carrier for Prednisolone Sodium Phosphate as Model for Antiinflammatory Drugs, J. Controlled Release, 39, 17–25.
11. Chen S., Liu M., Jin S., Wang B. (2008) Preparation of Ionic-crosslinked Chitosan-based Gel Beads and Effect of Reaction Conditions on Drug Release Behaviors, Int. J. Pharm., 349, 180–187.

12. Tanigawa J., Miyoshi N., Sakurai K. (2008). Characterization of Chitosan/Citrate and Chitosan/Acetate Films and Application for Wound Healing. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 608-615.
13. Libio I.C., Demori R., Ferrão M.F., Lionzo M.I.Z., Da Silveira N.P. (2016) Films based on neutralized chitosan citrate as innovative composition for cosmetic application. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.*, 1, 67, 115-124.
14. Zheng C., Yan X., Si J. , Meng Y. (2008) Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes, *Carbohydrate Polymers*, 73(1), 111-116.
15. Mukoma P., Jooste B.R., Vosloo H.C.M. (2004) Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells, *Journal of Power Sources*, 136(1), 16-23.
16. Diez-Pena E., Quijada-Garrido I., Barrales-Rienda J.M. (2002) Hydrogen-Bonding Effects on the Dynamic Swelling of P(*N*-iPAAm-*co*-MAA) Copolymers. A Case of Autocatalytic Swelling Kinetics. *Macromolecules*, 35(23), 8882-8888.
17. Ruiz-Caro R., Veiga-Ochoa M.D. (2009) Characterization and dissolution study of chitosan freeze-dried systems for drug controlled release, *Molecules*, 14, 4370-4386.
18. Singh A., Narvi S.S., Dutta P.K., Pandey N.D. (2006) External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde. *Bull Mater Sci.*, 29, 233-238.
19. Budianto E., Muthoharoh S.P., Nizardo N.M. (2015) Effect of Crosslinking Agents, pH and Temperature on Swelling Behavior of Cross-linked Chitosan Hydrogel, *Asian J. of Appl. Sci.*, 3(05), 582-588.
20. Bamgbose J.T., Bamigbade A.A., Adewuyi S., Dare E.O., Lasisi A.A., Njah A.N. (2012) Equilibrium Swelling and Kinetic Studies of Highly Swollen Chitosan Film, *J. Chem. Chem. Eng.*, 6, 272-283.
21. Ostrowska-Czubenko J., Gierszewska M., Pieróg M. (2015) pH-responsive hydrogel membranes based on modified chitosan: water transport and kinetics of swelling. *J. Polym. Res.*, 22, 153.
22. Peppas N.A., Khare A.R. (1993) Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11, 1-35.
23. Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H. (2000) Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50, 27-46.
24. Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Peppas N.A., Gurny R. (2004) Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 57(1), 19-34.

25. Bajpai S.K., Singh S. (2006) Analysis of swelling behavior of poly (methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake *React. Funct. Polym.*, 66(4), 431-440.
26. Mudassir J., Ranjha N.M. (2008) Dynamic swelling studies: crosslinked pH sensitive methyl methacrylate-co-itaconic acid (MMA-co-IA) hydrogels. *Journal of Polymer Research.*, 15, 195-203.
27. Gierszewska-Drużyńska M., Ostrowska-Czubenko J. (2015) Structural and swelling properties of hydrogel membranes based on chitosan crosslinked with glutaraldehyde and sodium tripolyphosphate. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 20, 43-53.
28. Gierszewska M., Ostrowska-Czubenko J. (2016) Chitosan-based membranes with different ionic crosslinking density for pharmaceutical and industrial applications. *J. Polym. Res.*, 53, 501-515.
29. Ostrowska-Czubenko J., Pieróg M., Gierszewska-Drużyńska M. (2011) Equilibrium swelling behavior of crosslinked chitosan hydrogels, *Polish Journal of Applied Chemistry*, 55(2), 49-56.
30. Domard, A. (1987) pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: application to Cu^{II} polymer interactions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 9 (2), 98-104.
31. Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N., Wang S.X., Liu C.S., Meng X.H., Liu C.G. (2006) Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. *Carbohydrate Polymers*, 65, 194-201.
32. Castel D., Ricard A., Audebert R. (1990) Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39(1), 11-29.
33. Pokhrel D., Viraraghavan T. (2004) Treatment of pulp and paper mill effluent wastewater-a review, *Sci. Total. Environ.*, 333(1-3), 37-58.

III. Etude de l'Adsorption d'Eriochrome noir T (EBT)

III.1. Etude d'adsorption des Films (CS-II, CS-tere, CS-FLF et CS-CITR).

III.1.1. Etude des paramètres d'adsorption.

Afin d'étudier l'effet de l'adsorption du CS-II (film et bille) à éliminer des colorants comme modèle organique (colorant anionique EBT), des cinétiques d'adsorption ont été suivies en immergeant 0,5 g de billes et 30 mg/cm² de film dans 100 mg /L de solution de EBT. Les résultats d'adsorption de CS-II avec les deux formes (bille et film) sont illustrés sur la figure III-29.

Ensuite, il a été étudié l'effet de la réticulation sur la capacité d'adsorption des films à éliminer des colorants, des cinétiques d'adsorption du EBT sur le CS et le CS-0,1%, CS-SLF et CS-CITR ont été suivies en immergeant un film de 1cm² du CS et du CS-tere 0,1% dans 100 ml d'une solution 200 mg/L de EBT.

Les premiers résultats ont montré que, l'adsorption du EBT sur les billes CS-II atteignait lentement l'équilibre après 250 min, la capacité était estimée à 18 mg/L, alors que le film CS-II présente une capacité beaucoup plus importante estimée à 276 m/g et avec des temps plus courts que la forme bille. Au vu des résultats du suivi cinétique, une étude complète (cinétique, thermodynamique et isothermes d'adsorption) a été réalisée sur la forme CS-II film.

D'autre part, il a été étudié l'effet de la réticulation sur la capacité d'adsorption des films à éliminer l'EBT, des tests d'adsorption sur CS/commercial et sur CS-tere 0,1% ont été suivis par immersion de 1 cm² du film dans 100 ml de 200 mg/L de solution d'EBT à pH aqueux. Les résultats sont présentés sur la Figure III-30.

L'adsorption du EBT sur les films CS/commercial et CS-tere 0,1% était rapide au début, jusqu'à atteindre un équilibre après 50 minutes, la capacité d'adsorption a été estimée à 260 mg/g pour CS-tere à 0,1% de manière significative supérieur à CS (200 mg/g).

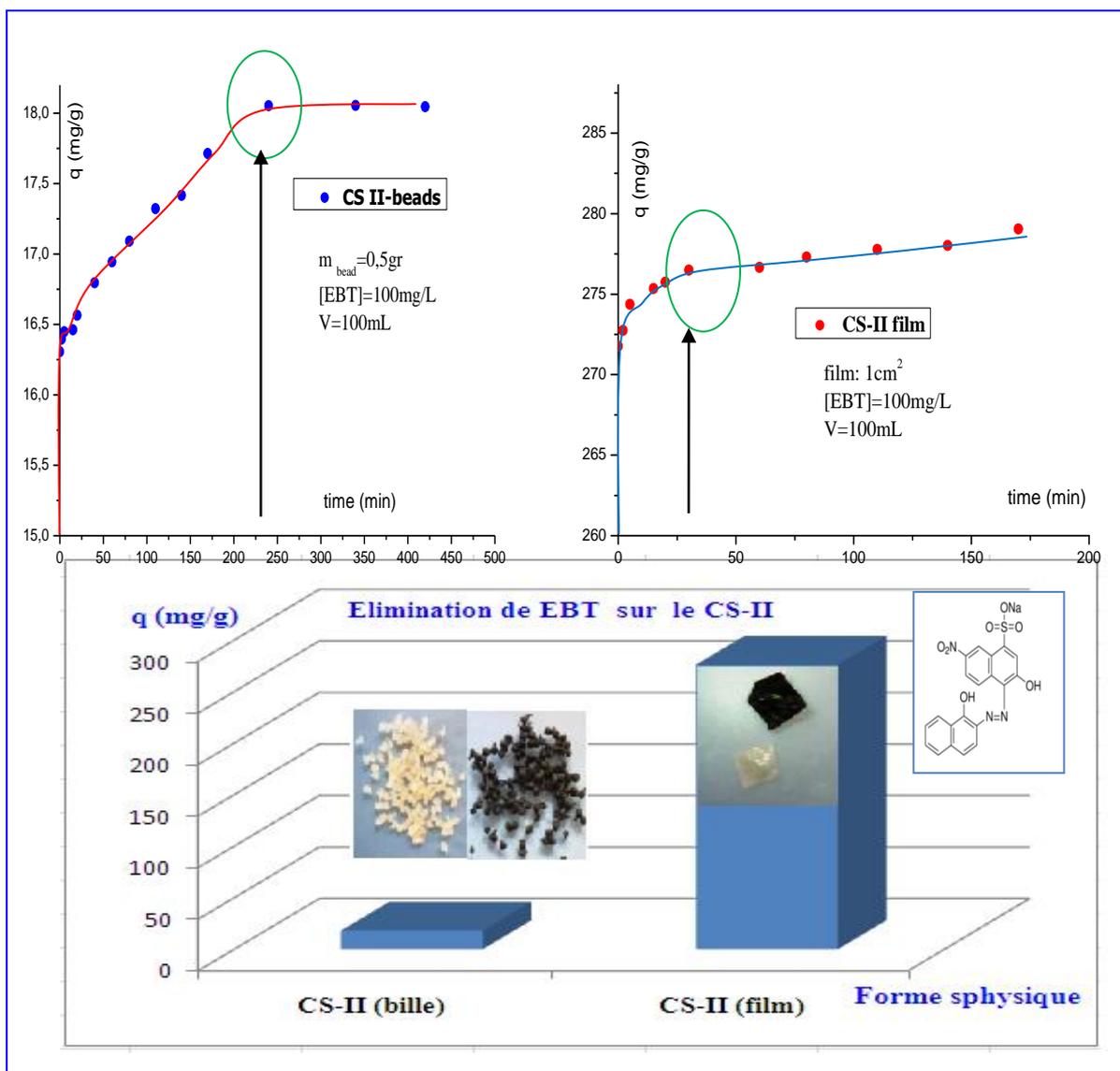


Figure III-29. Adsorption du EBT sur le CS-II
 (a)CS-II bille (0,5g) (b) CS-II film (30mg/cm²)
 ([EBT] =100mg/L ; V=100ml ; Température ambiante; 300trs/min)

Cette différence est probablement due à la structure du CS réticulé. Les équations du pseudo-premier ordre ainsi que du second ont été appliquées pour déterminer l'ordre cinétique de l'absorption, les résultats apparaissent sur la figure ci-dessus et montrent que l'élimination de l'EBT sur les films préparés respecte le pseudo-second ordre ($R^2=0,9997$ et $0,9993$) pour CS/commercial et CS-tere 0,1% respectivement.

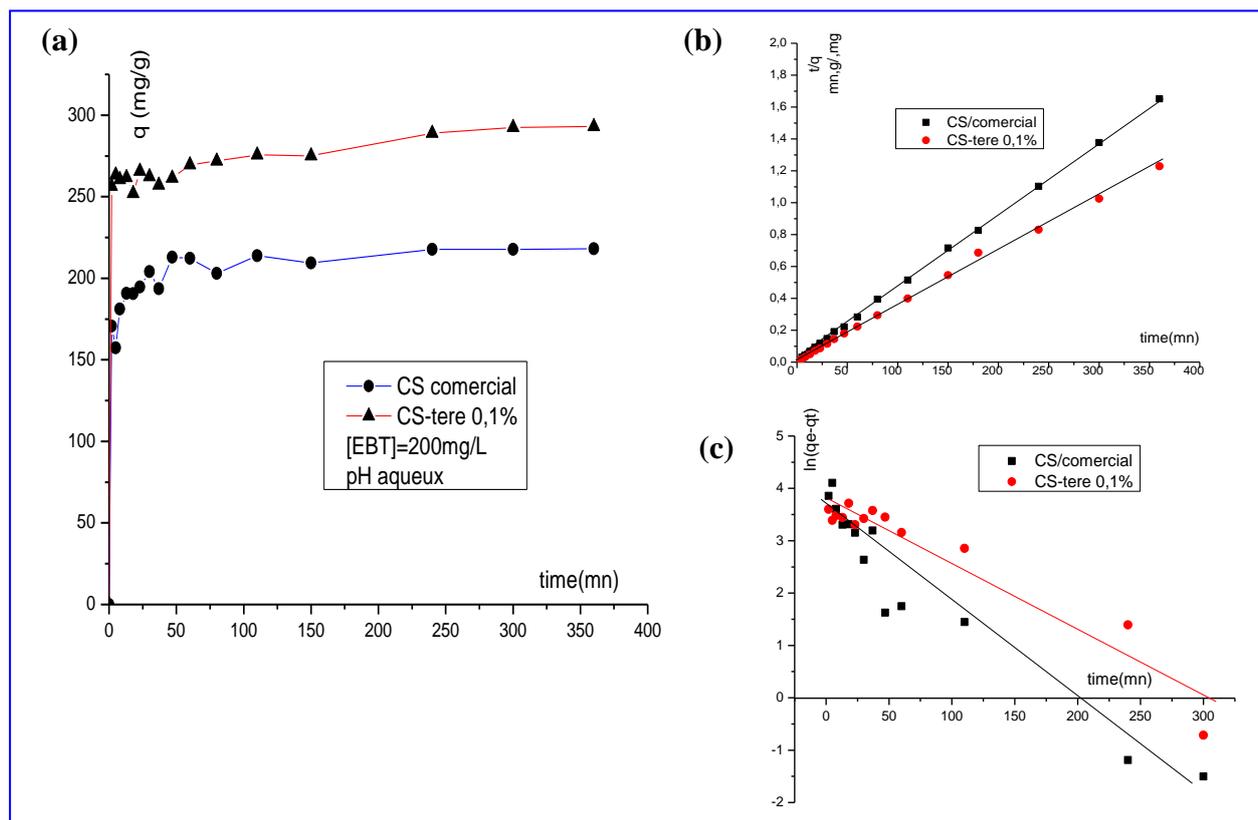


Figure III-30. Etude cinétique

(a) adsorption de l'EBT sur le CS/comercial et CS-tere 0,1%.

(b) pseudo-premier ordre (c) pseudo-deuxième ordre. ($[EBT] = 200 \text{ mg/L}$, pH aqueux)

III.1.1.1. Effet du temps de contact et concentration initiale du EBT.

L'effet du temps de contact sur l'adsorption d'EBT sur les films de choix ayant les meilleure capacité CS-II et CS-tere 0,1% a été exploré en premier. La quantité de colorant adsorbée sur le film CS-II a augmenté de façon marquée pendant les 5 à 20 premières minutes de contact et a atteint un maximum de 413 mg d'EBT par gramme de film de CS-II environ 50 minutes, tandis qu'une capacité maximale de 293 mg/g a été observée pour le film réticulé à la même concentration (Figure III-31).

Après 50 min, la quantité de colorant adsorbé était presque constante, ce qui indique que les conditions d'équilibre ont été atteintes. L'adsorption rapide du colorant EBT au cours des 5 à 20 premières minutes peut être attribuée à la disponibilité des sites actifs à la surface de l'adsorbant. Par conséquent, le temps de contact optimal est fixé à 50 min.

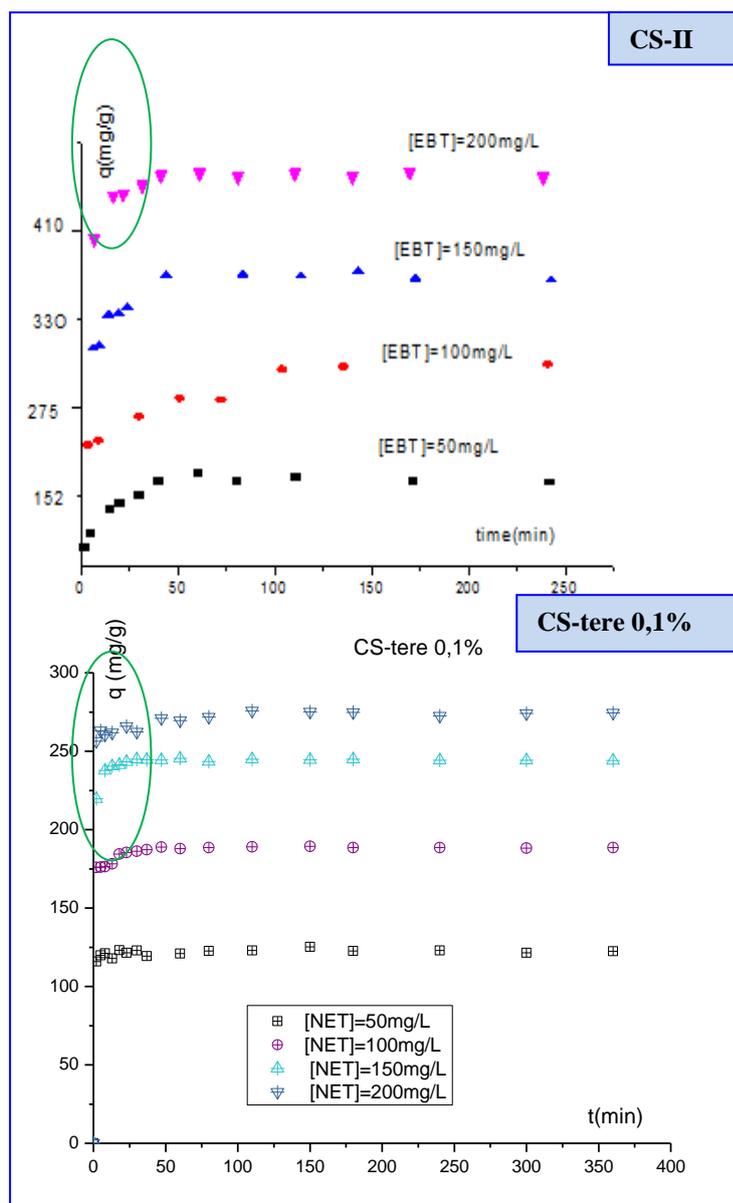


Figure III-31. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du EBT sur l'efficacité de l'adsorption du CS-II et CS-tere 0,1%

On a remarqué aussi que le temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale de l'EBT. Ceci a été observé par d'autres travaux (1-2).

La figure III-32 montre également que la quantité de colorant EBT adsorbée à l'équilibre augmente avec une augmentation de la concentration du colorant. Cela peut être dû à l'augmentation du nombre de molécules EBT, ce qui entraîne d'avantage de contacts entre le

colorant et l'adsorbant. Par conséquent, une concentration initiale plus élevée en colorant EBT améliore le processus de sorption, ce qui conduit à une capacité d'adsorption plus élevée (3).

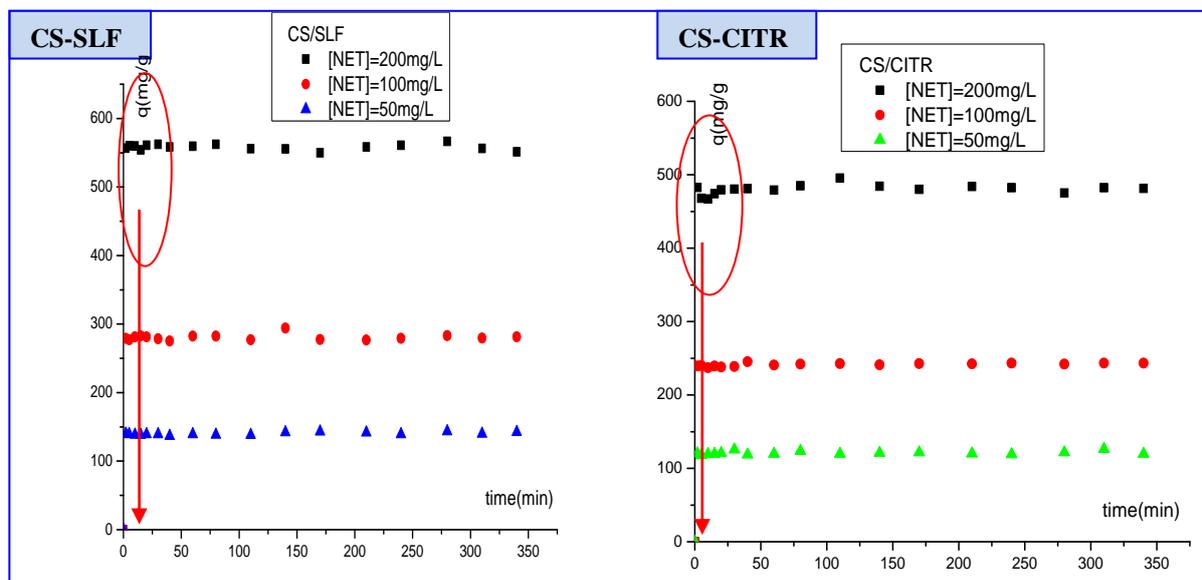


Figure III-32. Effet du temps de contact et la concentration initiale du EBT sur l'efficacité de l'adsorption du CS-SLF et CS-CITR

D'autre part, pour les films obtenus par réticulation ionique CS-SLF et CS-CITR, l'effet du temps de contact et de la concentration initiale de l'adsorption du EBT a été suivi. Nous avons observé que la quantité du EBT adsorbée sur ces films a été très rapide pendant les premières minutes de contact et un état d'équilibre est atteint après environ 5 minutes seulement avec une capacité 550 mg/g du film de CS-SLF, tandis qu'une capacité maximale environ 500 mg/g a été observée pour le film CS-CITR à la même concentration 200 mg/L de EBT.

Ces films ioniques sont principalement liés par des liaisons électrostatiques entre l'amine protonée et l'ion carboxylate du CS-CITR et l'ion sulfate du CS-SLF (figure III-33). Un résultat similaire a montré que le taux de décoloration de l'effluent de colorant (Orange II) d'une forme analogue au EBT, par du CS citrique non cristallisé était plus rapide que celui de chitosane et charbon actif (17).

Par ailleurs, Nous remarquons nettement l'effet de la concentration initiale du EBT sur l'adsorption des films préparés, où la capacité est proportionnelle à la concentration initiale du EBT, les deux films présentent un comportement identique dû à la grande disponibilité des sites actifs sur la surface du film, conduisant à une augmentation supplémentaire de l'adsorption et aussi à la diffusion moléculaire à la surface accélérée par l'augmentation de la

concentration en EBT, affecté directement par le caractère hydrophile des films réticulés. Les molécules de EBT se propagent à partir de la solution en vrac sur la surface extérieure des deux films.

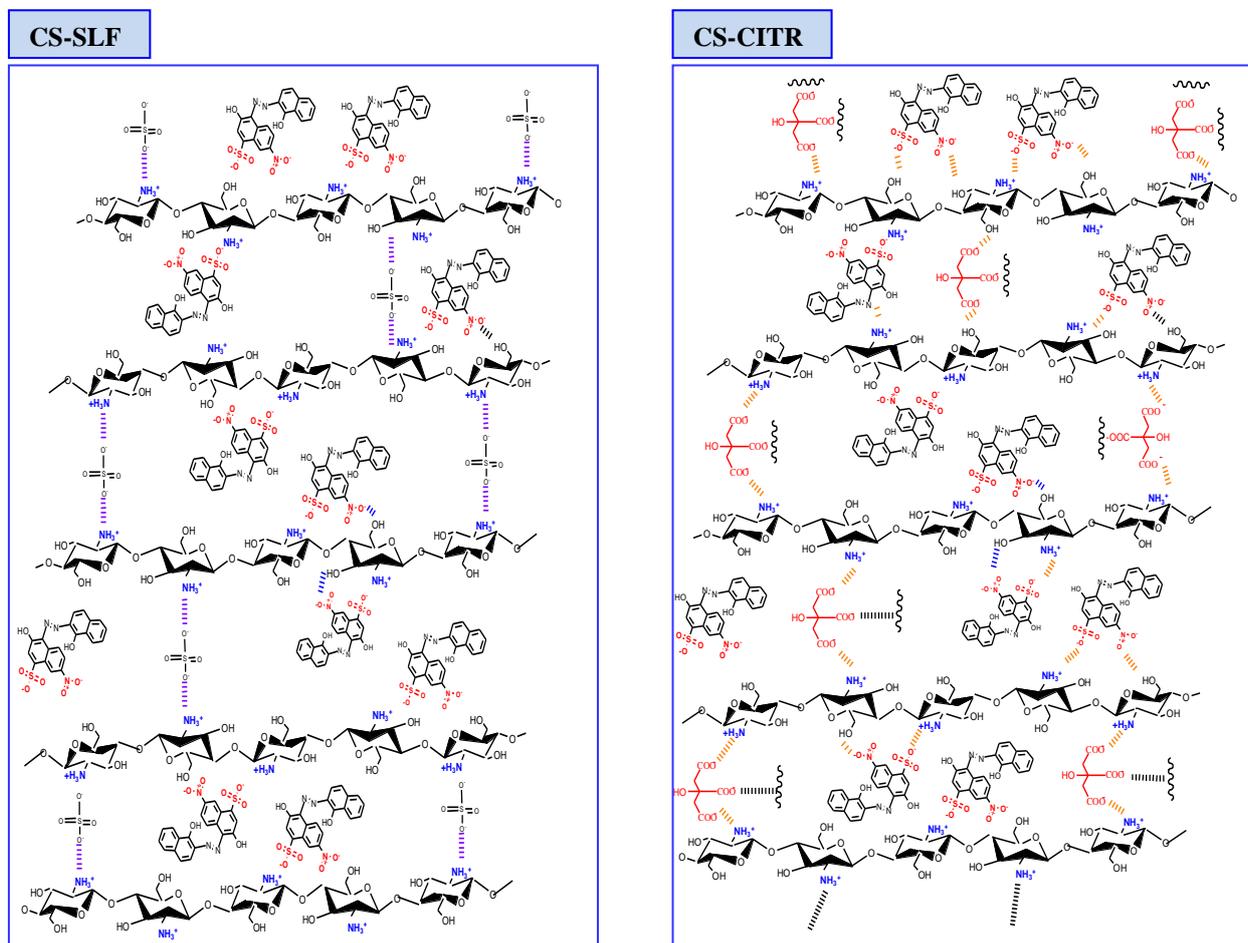


Figure III- 33. Proposition du mécanisme de rétention de EBT sur les films CS-SLF et CS-CITR

Afin d'évaluer les performances des films CS-II, CS-teré 0,1%, CS-SLF et CS-CITR pour l'élimination de l'EBT des solutions aqueuses et prédire le mécanisme du processus de sorption, des modèles cinétiques pseudo-premier et pseudo-second ordres ont été appliqués aux données expérimentales.

Les formes linéaires de ces deux modèles sont exprimées par les équations II-11 et II-12 respectivement (tableau II-01). Où, k_1 , k_2 , q_e et q_t sont les constantes de vitesse du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t respectivement.

Les valeurs de k_1 , k_2 et q_e ont été calculées à partir de la pente et de l'interception des tracés linéaires citées précédemment. Le coefficient de corrélation a souvent été utilisé pour décider si le modèle représente correctement les données expérimentales (Figure III-34).

Tableau III-05. Paramètres cinétiques de l'ads. du EBT sur les films CS-II et CS-tere 0,1%.

Films	[EBT] (mg/L)	pH	Pseudo second-order			Pseudo premier-order		
			$k_2 \cdot 10^2$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2	$k_1 \cdot 10^2$ (mn^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
CS-II	200	4.66	10.2	413.22	0.9999	9.27	1.03	0.154
CS-tere 0,1%	200	5.1	0.48	274.76	0.9999	0.978	6.395	0.488
CS-SLF	200	4.1	1.48	243.31	0.9999	0.0026	2.224	0.727
CS-CITR	200	4.1	---	280.90	0.9997	0.0061	5.155	0.5164

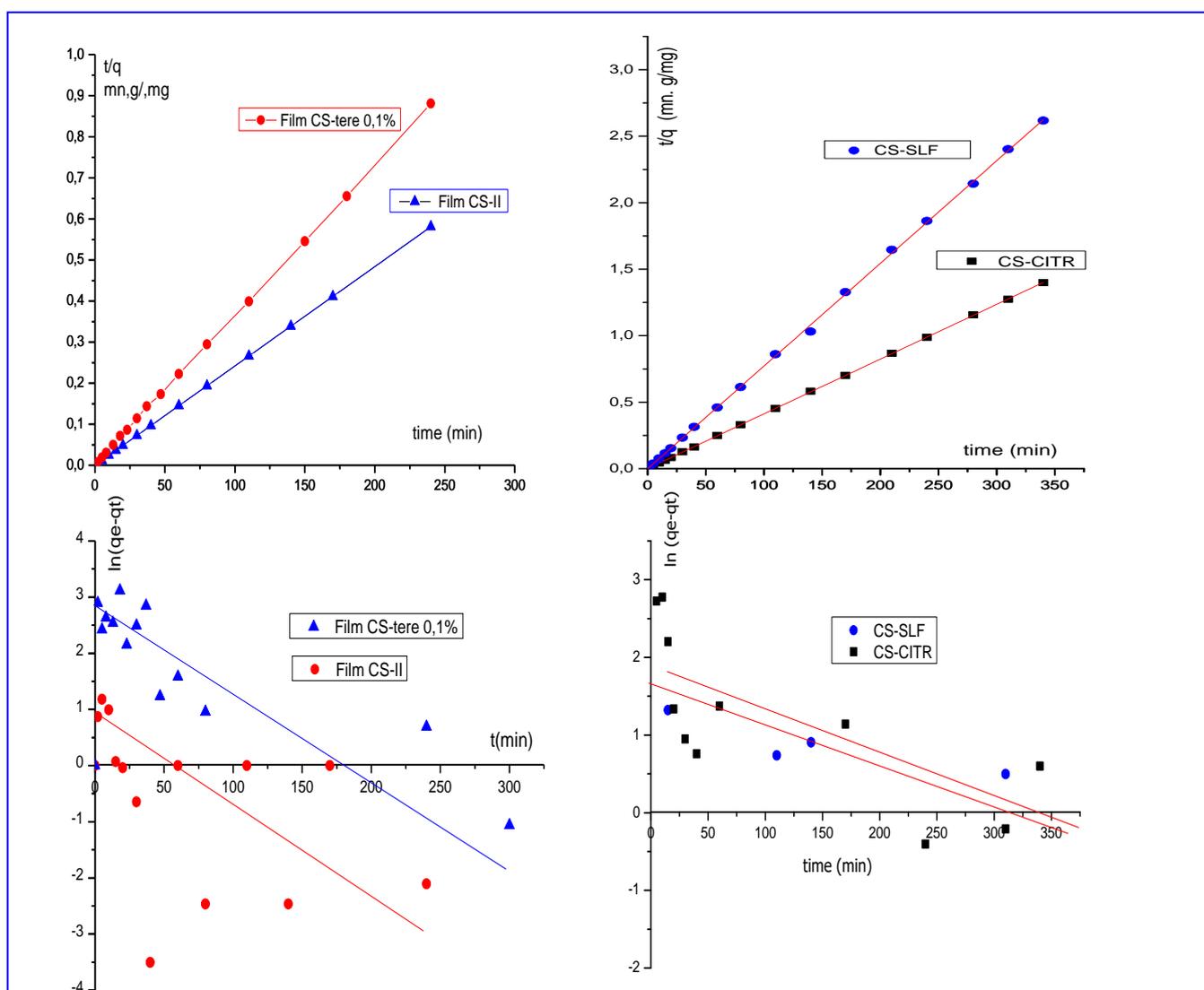


Figure III-34. Etude cinétique de l'adsorption EBT sur des films (CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR) (a) pseudo-second ordre (b) pseudo-premier ordre

D'après les données du tableau III-05, il apparaît clairement que le modèle de pseudo-second ordre donnait une meilleure corrélation ($R^2 = 0,9999$) pour l'adsorption du colorant EBT par rapport au modèle de pseudo-premier ordre et que la valeur théorique q_e était très proche de la valeur expérimentale. Ceci indique que l'étape limitante de l'adsorption du colorant EBT sur ces films, implique une chimisorption avec l'établissement d'une liaison électronique forte entre les molécules de colorant et les sites fonctionnels de surface. Un comportement similaire a été observé par Zubair et al. (4).

III.1.1.3. Effet du pH.

Le pH de la solution aqueuse est un paramètre primordial lors de la rétention du colorant, car il affecte la charge de la surface du matériau adsorbant ainsi que le degré d'ionisation de la molécule de colorant (8).

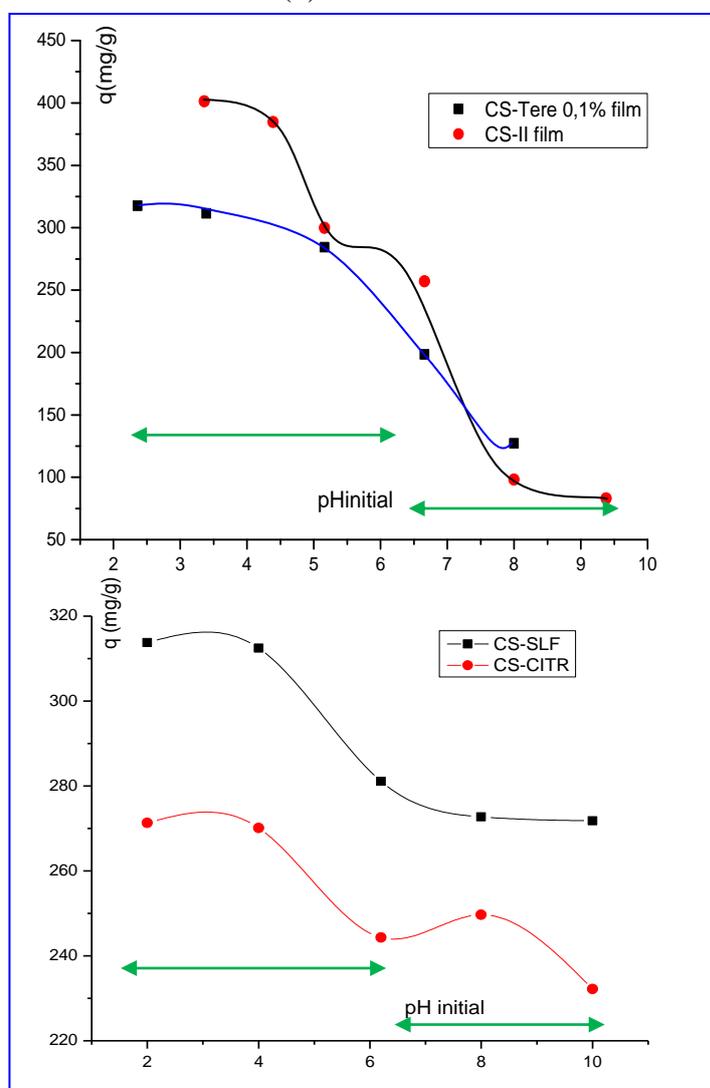


Figure III-35. Effet du pH sur l'adsorption du EBT sur les filmz CS-II, CS-tere 0.1%, CS-SLF et CS-CITR

Comme il a été déjà dit précédemment, le pKa de -NH_3^+ dans le CS est 6,1, la protonation du CS en milieu acide est intéressante pour les attractions électrostatiques des colorants anioniques. Pour évaluer l'effet du pH de la solution du colorant sur la capacité d'adsorption des films CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR, des expériences d'adsorption ont été réalisées à différentes valeurs de pH entre 2 et 10. Les données expérimentales indiquent que la capacité d'adsorption des adsorbants analysés était influencée à la fois par le type de colorant et du pH.

La figure III-35 montre l'influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du EBT sur les films CS-II, CS-tere, CS-SLF et CS-CITR, on peut clairement voir que le processus d'adsorption est favorable en milieu acide, on observe aussi la même allure des courbes de la capacité en fonction du pH, montrant ainsi une tendance à une plus grande adsorption au pH de 2 à 5, avec des capacités maximales 400, 320, 310 et 270 mg/g pour le CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR respectivement. Puis, Une diminution de l'adsorption du colorant a été observée à $\text{pH} > 5$. Ceci est en accord avec les résultats des études précédentes et les résultats d'autres auteurs (5-7). L'augmentation de la capacité d'adsorption à un pH bas pourrait s'expliquer par:

- i) La protonation de groupes amines libres dans les films augmentant les attractions électrostatiques avec les ions EBT chargés négativement (9) (Figure III-33 et III-36).
- ii) La charge de surface de l'adsorbant, le pH_{zpc} du film de CS-II était d'environ 8,1 et 6,5 pour celui CS-tere 0.1% et environ 5 pour CS-SLF et CS-CITR (Figure III-37), en dessous de cette valeur, la surface du film était chargée positivement et l'adsorption anionique de colorant EBT se produit facilement.
- iii) La présence des cycles Benzéniques dans la structure du EBT favorise les interaction π - π .

Cette évolution de l'adsorption du EBT en fonction du pH initial indique que les forces électrostatiques n'est pas le seul mécanisme qui explique ce phénomène, puisque la diminution de l'adsorption est très faible comparativement avec l'augmentation du pH et son influence sur la charge cationique des particules de surface du CS.

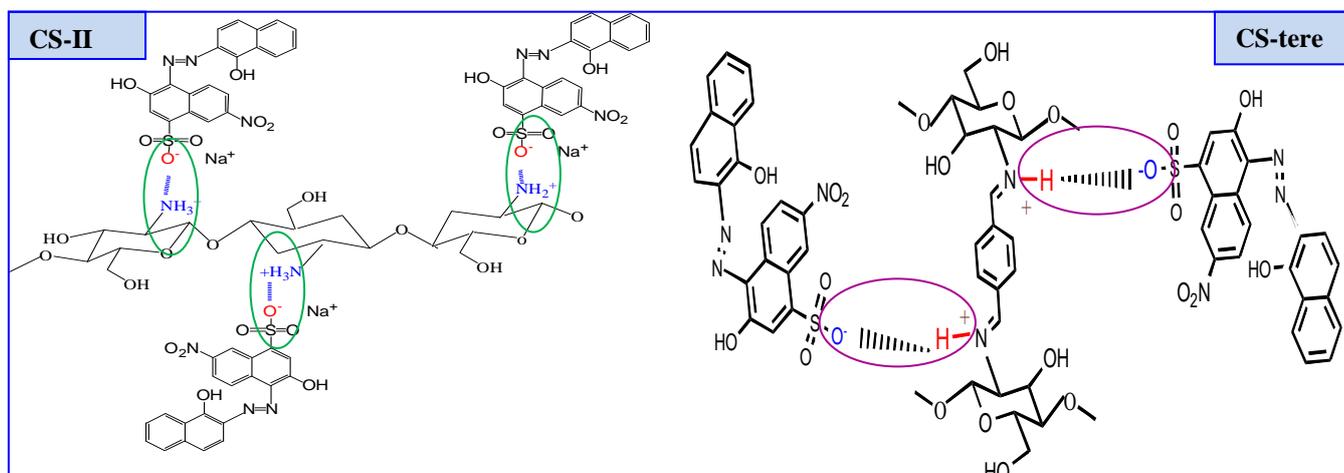


Figure III- 36. Proposition du mécanisme de rétention de EBT sur les films CS-II et CS-tere 0,1%

Vers un pH neutre (6→7), l'adsorption est un processus plus complexe et un autre mécanisme pourraient être impliqués, tels que les interactions hydrophobes, les liaisons hydrogènes (film/EBT) et les groupements hydroxyles (surtout en position C3). Ceci a également été observé à pH alcalin car les groupes amines du polymère sont déprotonés. Le pH optimal pour l'adsorption du colorant par les films s'est avéré être 4-5.

La différence nette de la capacité d'adsorption observée pour ces films, est due probablement à la réticulation qui provoque la non-disponibilité des groupes amines, limitant la capacité de sorption du film réticulé, comparant au film non-réticulé.

Lorsque la valeur du pH augmente, la capacité d'adsorption plus faible résulte de l'excès d'ions OH^- en concurrence avec les charges négatives du colorant anionique pour accéder aux sites d'adsorption.

À un pH supérieur à pH_{zpc} , la surface du film a une charge négative conduisant à des répulsions électrostatiques entre les espèces EBT négatives et le film chargé négativement, ce qui entraîne une diminution de l'absorption de colorant anionique (10).

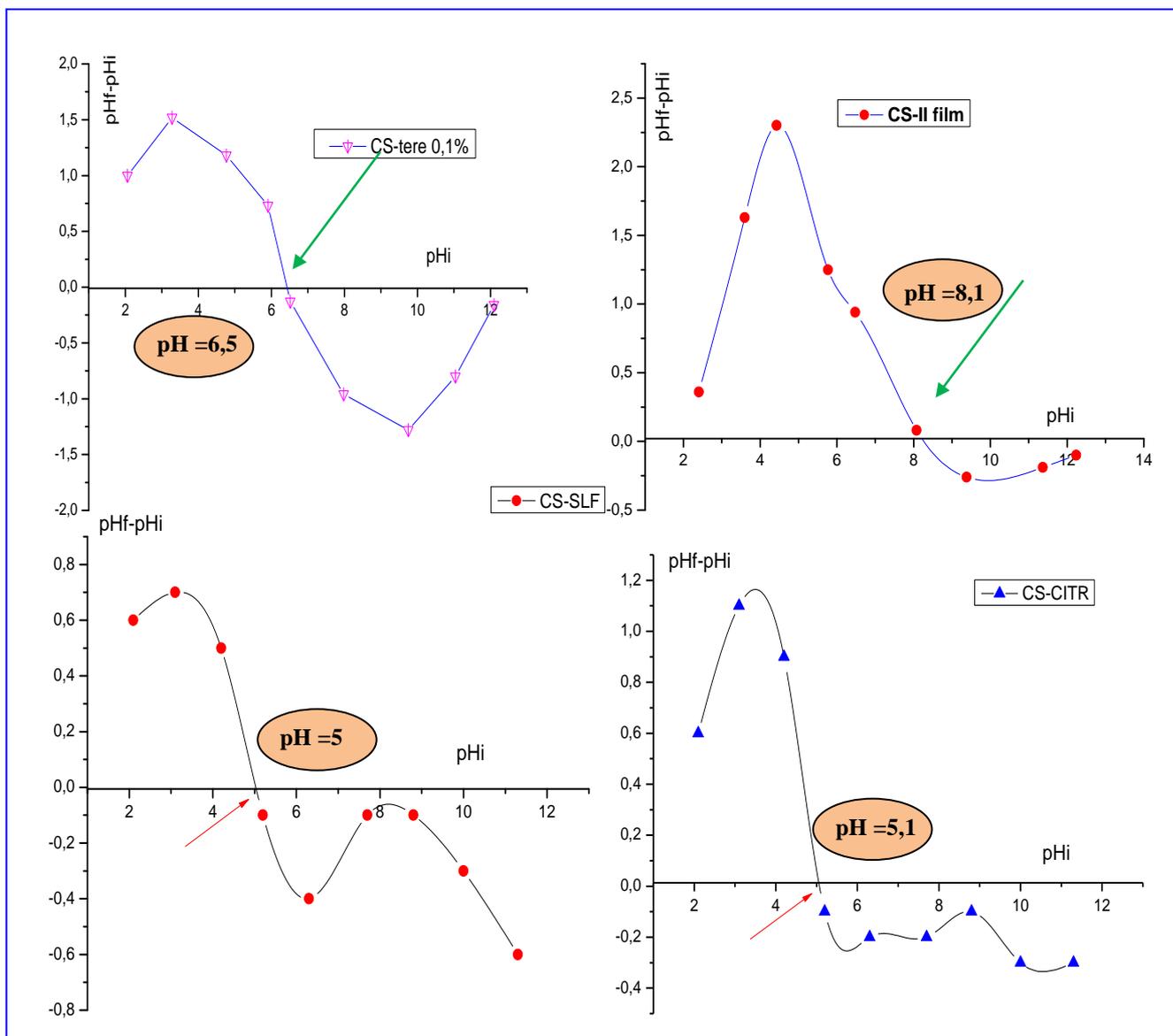


Figure III-37. Détermination du pHpzc des films CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR

III.1.1.4. Effet de la température.

Testée sous 20 °C, 30 °C, 40 °C et 50 °C (Figure III-38 (a)), la capacité d'absorption des films préparés diminue à mesure que la température augmente. Il est bien connu que la température a un effet positif sur plusieurs propriétés d'adsorption de colorants, telles que la mobilité des molécules de colorants, le nombre de sites actifs et les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant (11).

Dans notre cas, à des températures plus élevées, les interactions adsorbant – adsorbant sont surmontées par l'énergie cinétique EBT et, par conséquent, le processus d'adsorption n'est

pas efficace. Des observations similaires ont été rapportées par Wang et al. (12) et Vaz et al. (13) lorsqu'ils étudient l'élimination du bleu de méthylène par des composites à base d'alginate et de chitosane.

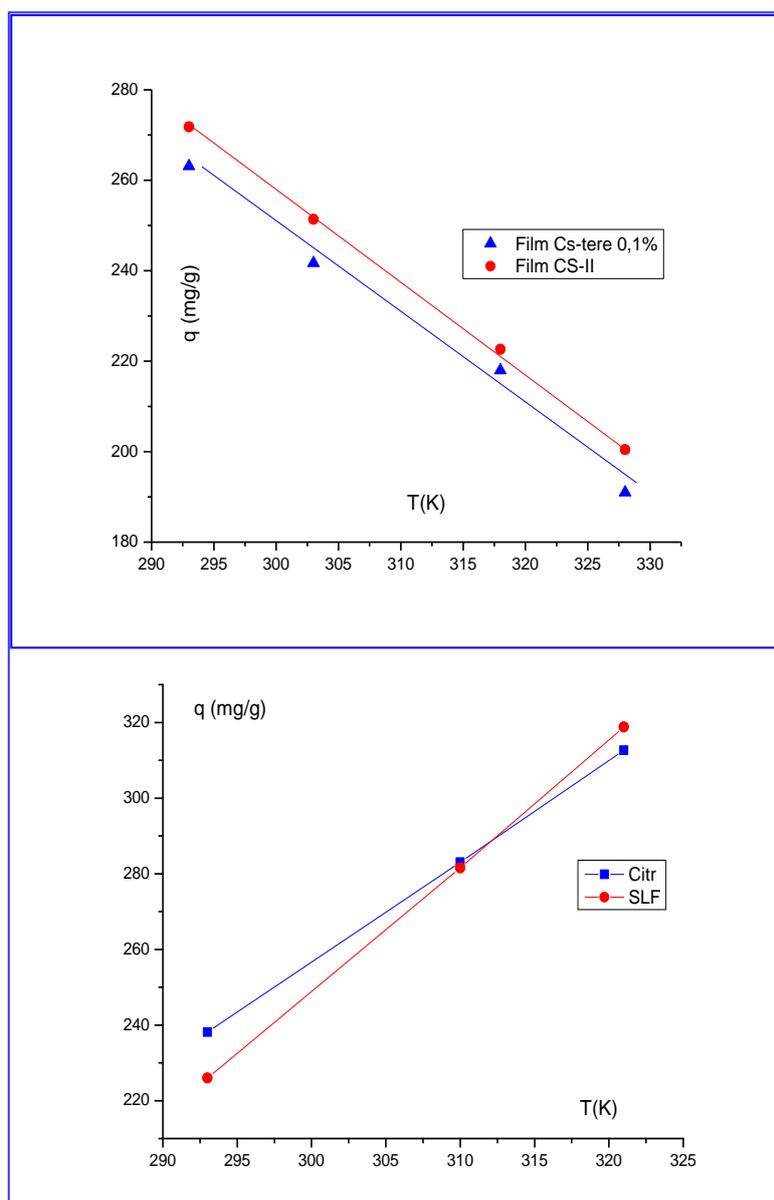


Figure III-38. Effet de la température sur l'adsorption du EBT sur les films (a) CS-II, CS-tere 0,1% (b) CS-SLF et CS-CITR

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption du EBT a été étudié à différentes températures, telles que 20 °C, 37 °C et 45 °C sur les films ioniques CS-SLF et CS-CITR à pH 4,0 (Figure III-38 (b)). Les allures des droites montrent que la capacité d'adsorption du EBT sur le film CS-SLF est passée de 220 mg/g à 320 mg/g avec une augmentation de la

température de 20 °C à 45 °C. Alors que, pour le film CS-CITR indique aussi une augmentation mais l'écart était plus faible que celui du premier film.

Ce résultat suggère que l'adsorption du EBT sur les deux films était de nature endothermique. Cela peut s'expliquer par le fait que les films peuvent gonfler au fur et à mesure que la température augmente, plus marqué pour le CS-SLF par rapport CS-CITR, ce qui facilite la pénétration des molécules de colorant dans la structure interne (14). Ce phénomène entraîne également une augmentation de la disponibilité de sites de surface actifs.

III.1.1.5 Etude thermodynamique.

Le graphique de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$ est présenté sur la figure III-39, ligne droite bien corrélés, voir R^2 dans le tableau ci dessous, où ΔH et ΔS peuvent être calculées à partir de la pente et de l'interception de l'ajustement, respectivement (15). Les données thermodynamiques calculées sont résumées dans le tableau III-06.

Ceci démontre que pour le colorant EBT, le caractère spontané de l'adsorption est inversement proportionnel à la température. La plus grande valeur de ΔG négative indique une adsorption plus favorable, confirmée par la plus grande capacité d'adsorption obtenue à 20 °C.

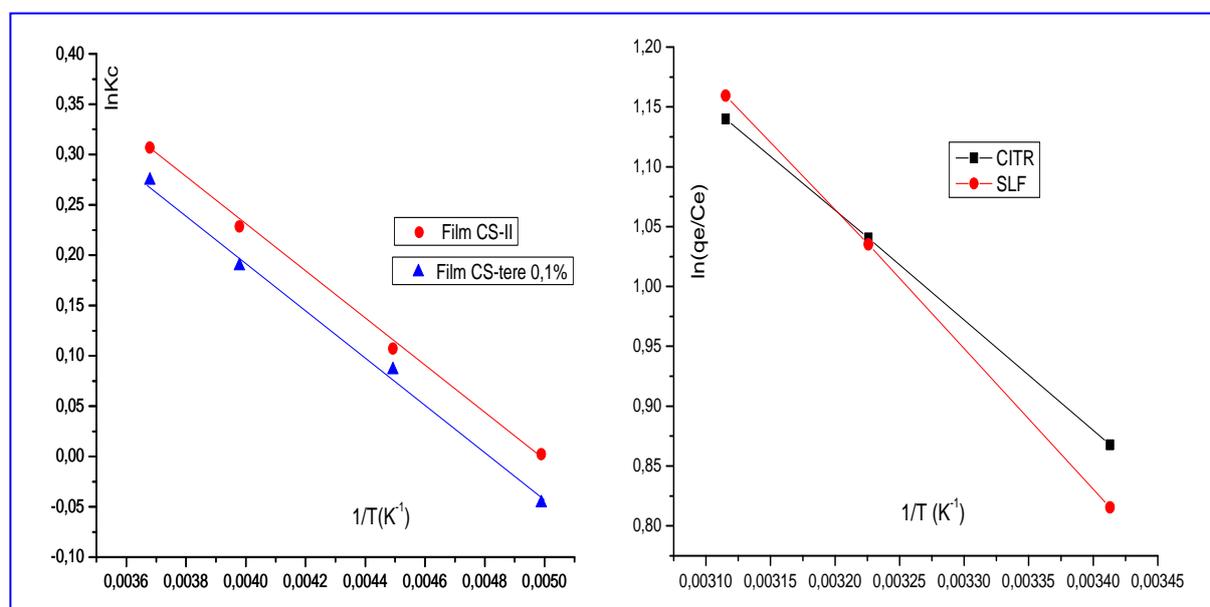


Figure III-39. Graphique de $\ln K$ contre $1/T$
Des films CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR

Les valeurs positives de ΔH suggère que l'adsorption de EBT sur les films préparés (CS-II / extraction, CS-tere / réticulation covalente ou CS / réticulation ionique) de CS est de nature endothermique et que les valeurs positives de ΔS révèle l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface (solide / liquide) au cours de l'adsorption.

La valeur négative de ΔG suggère que l'adsorption est un processus spontané et confirme sa faisabilité.

Une vue d'ensemble des travaux précédents indique que l'adsorption des colorants était significativement affectée par le degré de réticulation, degré de désacétylation de la chitine, la teneur de réticulation, le pH, la température et le temps de réaction (16).

Tableau III-06. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du EBT sur les films CS-II, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR

Films	Conditions opératoires			Paramètres thermodynamiques			R ²
	[EBT] (mg/L)	pH	T (K)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	
CS-II	200	4,66	293	1,929	9,61,	-0,888	0,997
			303			-0,982	
			318			-1,127	
			328			-1,223	
CS-tere 0,1%	200	5,1	293	1,984	9,515	-0,804	0,994
			303			-0,899	
			318			-1,420	
			328			-1,137	
CS-SLF	200	4,1	293	7,603	33,165	-2,114	0,9999
			310			-2,678	
			321			-3,043	
CS-CITR	200	4,1	293	9,619	39,611	-1,987	0,9998
			310			-2,660	
			321			-3,096	

III.2. Les isothermes d'adsorptions.

Les données d'équilibre ajusté avec le modèle isotherme de Langmuir sont représentées sur la figure III-40, en traçant C_e/q_e en fonction de C_e , les valeurs q_{max} et k_L peuvent être obtenues à partir des intersections et des pentes. Comme il apparaît dans le tableau III-07, pour le film CS-II, le rapport C_e/q_e contre C_e montre une relation linéaire approximative avec un faible coefficient de détermination (R^2) de 0,504.

Pour le modèle de Freundlich, les facteurs k_F et $1/n$ sont calculés à partir de la courbe de $\ln q_e$ contre $\ln C_e$, ce qui donne une bonne relation linéaire avec le R^2 de 0,992.

Cela suggère que le modèle de Freundlich était plus adapté à nos données expérimentales, qu'il concorde bien avec le q_e expérimental (413 mg/g) et suppose une adsorption multicouche hétérogène. La valeur calculée de l'exposant de Freundlich n était égale à 1,064, dans l'intervalle de 1 à 10, ce qui indique une adsorption favorable de l'EBT sur le film préparé (17).

Tableau III-07. Paramètres isothermes d'adsorption pour l'élimination du EBT sur les films CS-II et CS-tere 0,1%.

Films	Modèle d'isotherme de Freundlich			Modèle d'isotherme de Langmuir			
	1/n (L/g)	K_F ($\text{mg l}^{-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$)	R^2	$q_{max.}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	RL
CS-II	0.94	2.6566	0.992	3.69	0.5932	0.504	0.0084
CS-tere 0,1%	0.59	6.822	0.993	500	0.0065	0.993	0.005

Cependant, l'adsorption du EBT sur le film CS-tere 0,1% pourrait bien être simulé à la fois avec les modèles de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich. La valeur R_L paramètre sans dimension représentant l'intensité de l'adsorption (18) est répertoriée dans le tableau III-7. Il se situe dans la plage indiquant que l'adsorption est un processus favorable.

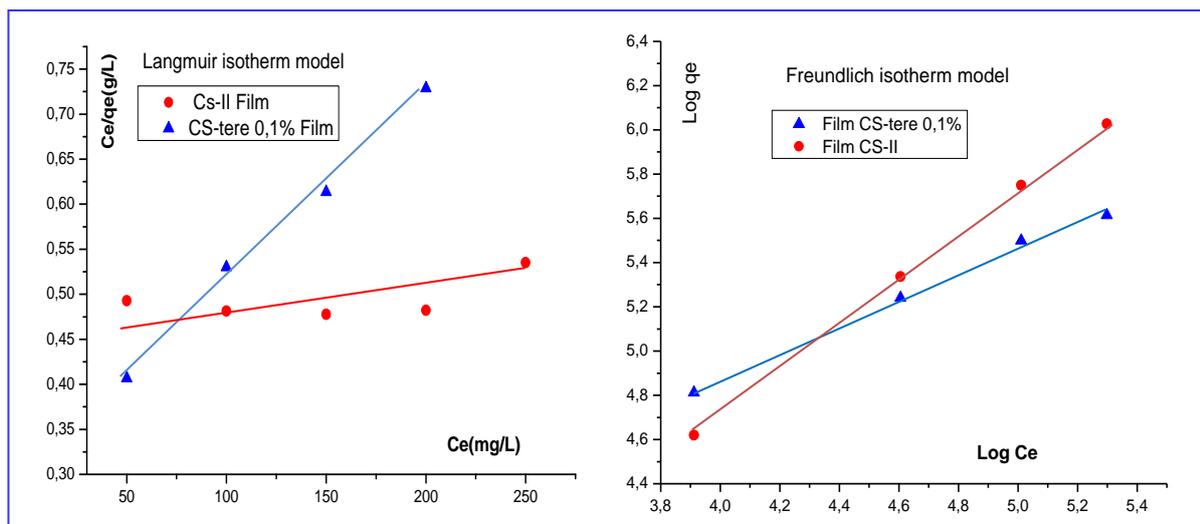


Figure III-40. Les formes linéaires des isothermes d'adsorption du EBT sur les films CS-II et CS-tere 0.1% (a) tracé de Langmuir (b) tracé de Freundlich

Comparé à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich suppose que le processus d'adsorption se déroule sur des surfaces hétérogènes. On peut donc en déduire que l'adsorption du EBT sur CS-tere 0,1% est une adsorption physique et chimique multicouches sur des surfaces hétérogènes.

III.3. Testes d'étude d'adsorption des biocomposites CS/SCB.

Premièrement, des testes cinétiques de l'adsorption du EBT sur un support biocomposite en variant la composition de la matrice (CS/SCB) sont effectués sous les conditions opératoires suivantes : $\text{pH}=5,6$, $V=100$ mL, $[\text{EBT}]_0=200$ mg/L, avec un rapport liquide /solide de 1g/L).

Les résultats sont représentés graphiquement sur les courbes de la figure III-41. Ces cinétiques montrent clairement, la rapidité du processus d'adsorption du EBT sur les biocomposites préparés, avec un état d'équilibre établi dès les premières minutes. Cependant, la figure III-41 (a) montre aussi l'effet de la composition du biocomposite sur l'adsorption du EBT, on remarque qu'un pourcentage de 25% de CS dans la matrice présente une capacité de 145 mg/g, légèrement supérieure à celle de 50% CS, mais beaucoup plus importante que la SCB.

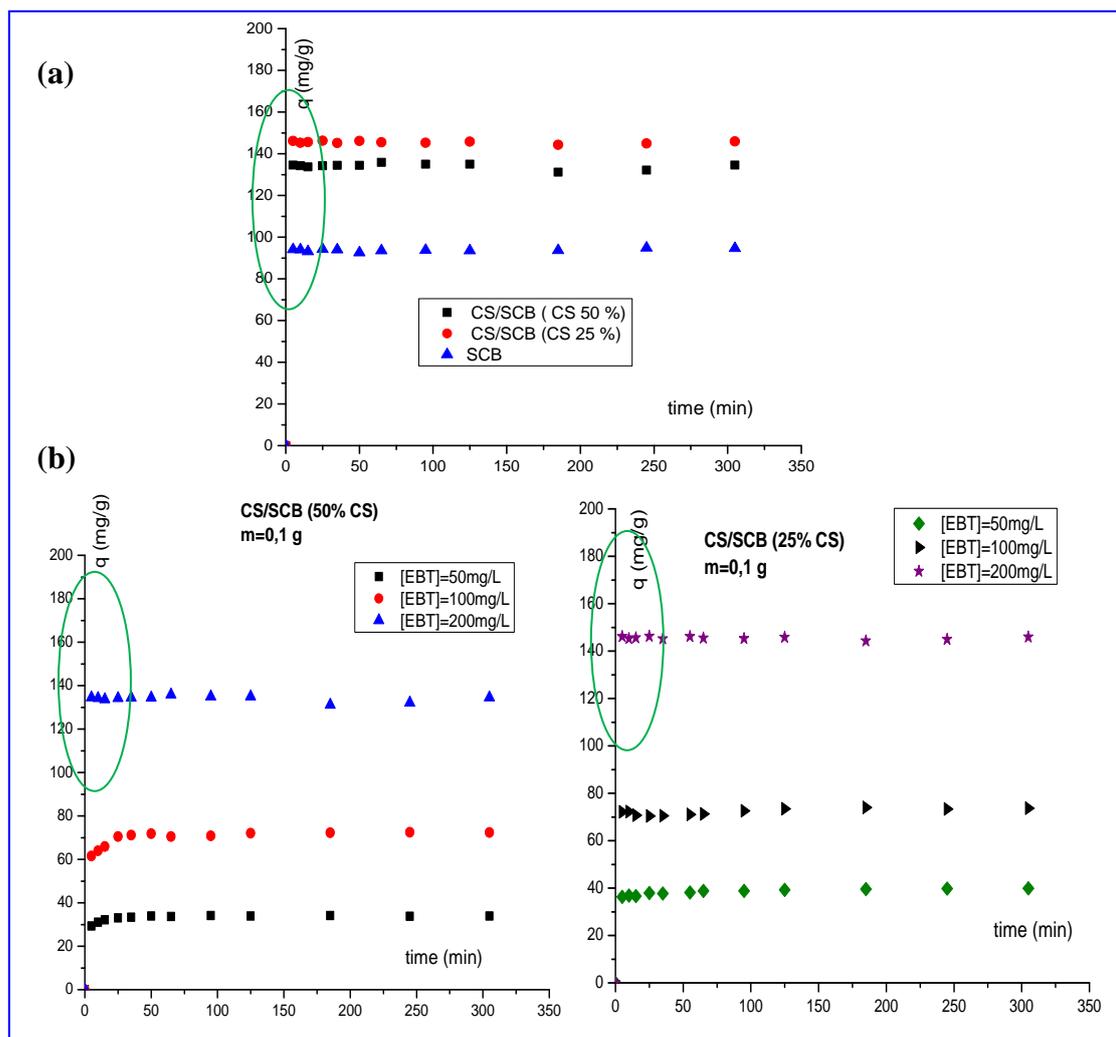


Figure III-41. (a) Effet de la composition (CS/SCB) sur l'adsorption du EBT.
(b) effet de la concentration initiale du EBT

Ensuite, Un suivie cinétique a été effectué en variant la concentration initiale du colorant EBT (200 mg/L, 100 mg/L et 50 mg/L), les résultats sont représentés sur la figure III-41 (b), on observe que la capacité d'adsorption du colorant EBT adsorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du EBT. Ceci est probablement dû à l'augmentation en nombre des molécules du colorant anionique EBT, favorisant ainsi le contact entre adsorbant/adsorbat.

Alors, une concentration initiale plus élevée en EBT améliore l'adsorption, cela est traduit par des fortes valeurs de capacités (3).

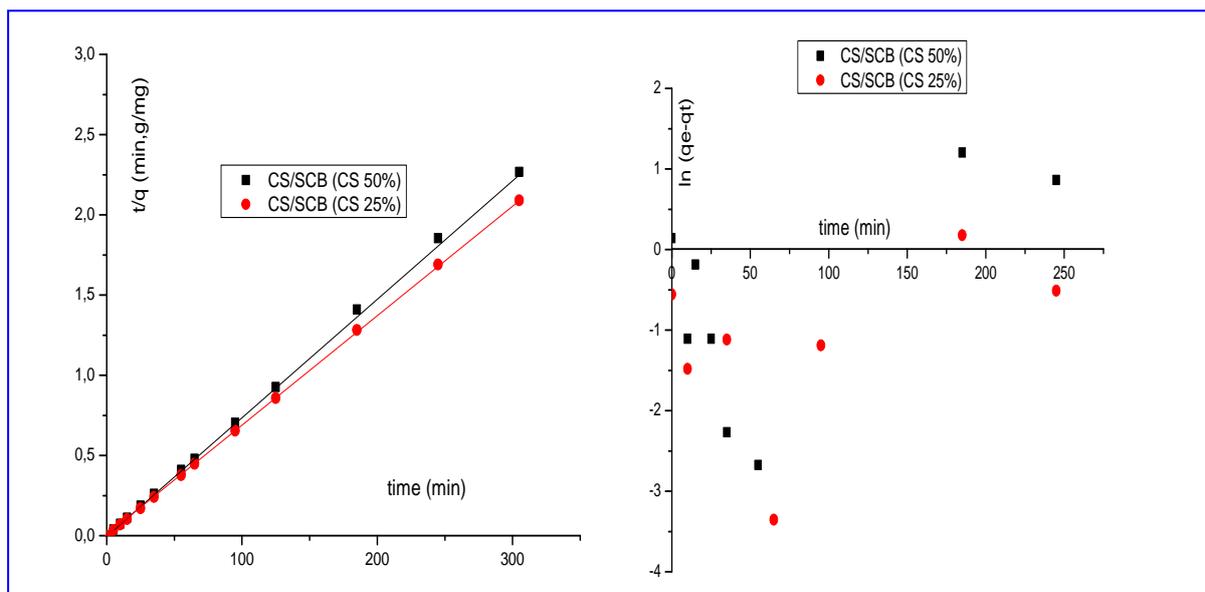


Figure III-42. Etude de l'ordre réactionnel de l'adsorption de EBT sur les biocomposite CS/SCB

D'après les données des droites sur la figure III-42, il est clairement vérifié que l'adsorption du colorant EBT sur les deux biocomposites CS/SCB à 25% CS et CS/SCB à 50% CS, respectent un modèle pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9998$) par rapport au modèle de pseudo-premier ordre. La formation des ponts électrostatiques est expliquée, premièrement, par la présence dans le milieu de la fonction ammonium après protonation de l'amine avec l'EBT (Figure III-43).

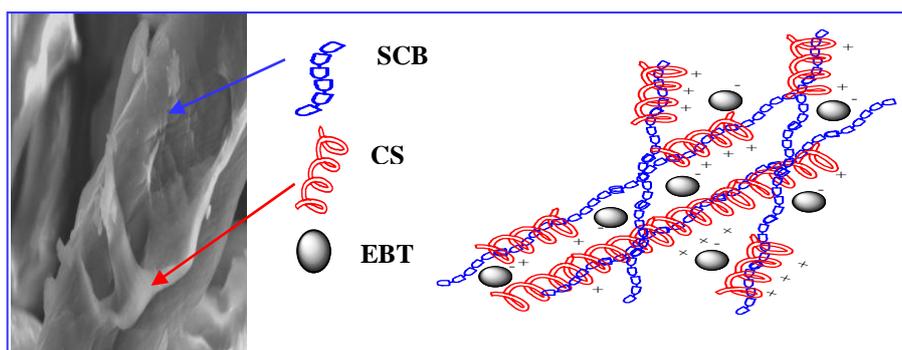


Figure III-43. Représentation graphique proposée du biocomposite CS/SCB avec le colorant EBT incorporé dans la matrice.

III.4. Etude comparative.

III.4.1. Comportement du gonflement des films.

Le comportement du gonflement des films de CS non modifiés (CS/commercial ou CS-II) et ceux modifiés par réticulation covalente ou ionique (CS-tere 0,1 %, CS-SLF et CS-CITR) est très similaire, mais de densité de réticulation différente (figure III-44).

En général, le film CS présente la plus haute valeur de capacité de gonflement, ceci est dû à la pénétration du solvant au sein du volume libre qui se fait facilement. Ce phénomène est expliqué principalement par l'hydratation du CS qui a une affinité pour l'eau et qui se traduit par la formation des liaisons hydrogènes.

L'étude comparative a indiqué que le taux de gonflement est étroitement lié à la nature et au degré de réticulation, en plus du caractère hydrophile de l'agent utilisé (19-20). Au vu des résultats de l'étude du gonflement, la capacité du gonflement des biomatériaux films préparés dans ce travail est dans l'ordre:

CS (commercial.) \cong CS (par Extraction.) > CS-tere 0,1% > CS-tere 0,2% \cong CS-CITR > CS-SLF

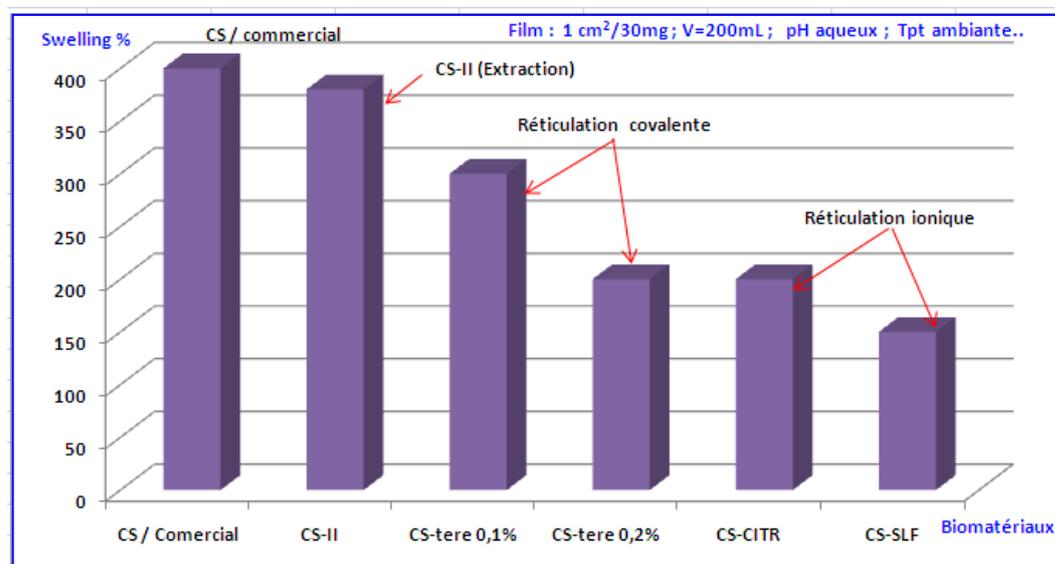


Figure III-44. Comparaison de la capacité de gonflement des films : (CS-commercial ; CS-II extraction ; CS-tere 0,1% & 0,2%; CS-CITR et CS-SLF).

III.4.2 Capacités d'adsorption.

La comparaison est principalement basée sur la capacité d'adsorption des bio-adsorbants de CS sous des formes physiques différentes présentées dans l'histogramme ci-dessous (Figure III-45).

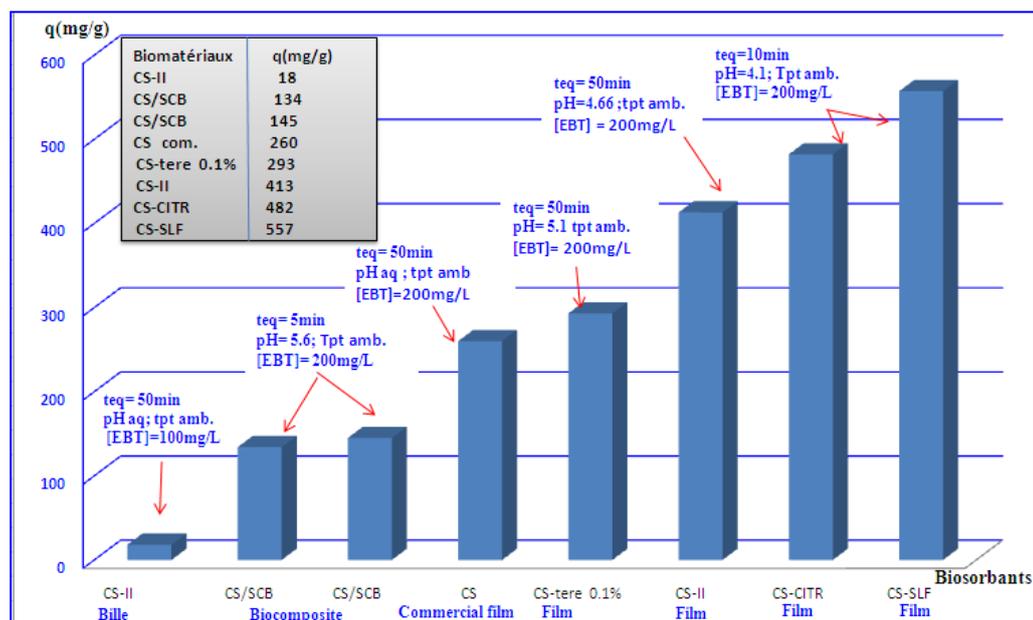


Figure III-45. Comparaison de la capacité d'adsorption des différents biosorbants.

Les bio-adsorbants comparés sont le CS-II (bille et films), les films CS-tere obtenus à partir de la réticulation covalente et ceux de la réticulation ionique (CS-SLF et CS-CITR) et les biocomposites CS-SCB (25% CS et 50% CS), en plus du CS commercial.

L'histogramme ci-dessus montre que les biosorbants en forme film sont des biomatériaux très intéressants pour l'élimination du colorant EBT, ils présentent des capacités d'adsorption plus importantes par rapport aux autres formes. On note également, la capacité élevée du CS obtenu par extraction d'une source locale par rapport à celle du CS commercial. De plus, il est clairement montré que la capacité des différents biomatériaux est nettement supérieure pour la réticulation ionique par rapport à celle de la réticulation covalente.

III.5. Références Partie III-Chapitres III

1. Onal Y. (2006) Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater.*, 137,1719–1728.
2. Maximova A., Koumanova B. (2008) Equilibrium and kinetics study of adsorption basic dyes onto perfil from aqueous solution. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43(1), 101 -108.
3. Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S., Ang H. M. (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Coll Inter Sci.*, 209, 172–184.
4. Zubair M., Jarrah N., Manzar M.S., Al-Harhi M., Daud M., Mu'azu N.D., Haladu S.A. (2017) Adsorption of Eriochrome black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl- and NiFe- calcined layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 344–352.
5. Dotto G.L., Pinto L. A. A. (2011) Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *J Hazard Mater.*, 187, 164-170.
6. Chen A.H., Chen S.M. (2009) Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde crosslinked chitosans. *J Hazard Mater.*, 172, 1111-1121.
7. Momenzadeh H., Tehrani-Bagha A.R., Khosravia A., Gharanjig K., Holmberg K. (2011) Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion. *Desalination*. 271, 225-230.
8. Ramakrishnan M., Nagarajan S. (2009) Utilization of waste biomass for the removal of basic dye from water. *World Appl Sci J.*, 5, 114-121.
9. Kumar M.N.V.R. (2000) A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional polymers*, 46(1), 1-27.
10. Attallah O.A., Al-Ghobashy M.A., Nebsen M., Salem M.Y. (2016) Removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution with magnetite/pectin and magnetite/silica/pectin hybrid nanocomposites: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *RSC Adv.*, 6, 1461–1480.
11. Saber-Samandari S., Gulcan H.O., Saber-Samandari S., Gazi M. (2014) Efficient Removal of Anionic and Cationic Dyes from an Aqueous Solution Using Pullulan-graft-Polyacrylamide Porous Hydrogel. *Water Air Soil Pollut.*, 225(11), 2177-2191.

12. Wang Y., Wang W., Wang A. (2013) Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. *Chemical Engineering Journal*, 228,132–139.
13. Vaz M.G., Pereira A.G.B., Fajardo A.R., Azevedo A.C.N., Rodrigues F.H.A. (2017) Methylene Blue Adsorption on Chitosan-g-Poly (Acrylic Acid)/Rice Husk Ash Superabsorbent Composite: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics. *Water Air Soil Pollution*, 228(1), 14.
14. Bhattacharyya K.G., Sarma A. (2003) Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder. *Dyes & Pigments*, 57, 211-222.
15. Xin X., Si W., Yao Z., Feng R., Du B., Yan L., Wei Q. (2011) Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites. *J Colloid Interface Sci.*, 359, 499–504.
16. Hasana M., Ahmada A.L., Hameed B.H. (2008) Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemi Eng J.*, 136, 164-172.
17. Foo K.Y., Hameed B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
18. Zhang J., Cai D., Zhang G., Cai C., Zhang C, Zhang C., Qiu G., Zheng K., Wu Z. (2013) Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto multiporous palygorskite modified by ion beam bombardment: Effect of contact time, temperature, pH and ionic strength, *Applied Clay Science*, 83–84, 137–143.
19. Trung T.S. (2003) Value adding physico-chemical modifications of shrimp chitosan. Ph.D. dissertation, Asian Institute of Technology. Thailand.
20. Tsai H-S., Wang Y-Z. (2008) Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents. *Polym Bul.*, 60, 103-113

Conclusions générales

Conclusion générale.

L'objectif principal de notre étude, est de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crustacés) pour la conception d'un biosorbant d'origine naturelle par modification physique ou chimique du chitosane et ceci en vue de l'utiliser dans le domaine de la dépollution. En effet, le but de ce travail est de donner une perspective pour les biopolymères afin de déterminer le potentiel d'élimination des colorants en solutions.

Ces travaux ont prouvé le potentiel des films biosorbants à base de chitosane pour la dépollution. En outre, la préparation de films à base de source locale, l'addition de réticulant (covalents ou ioniques) ou l'ajout d'un agent de renforcement (sciure de bois) ont montré une amélioration de plusieurs propriétés sans recourir à d'autres méthodes non écologiques.

Le chitosane a été largement étudié pour plusieurs applications environnementales sous forme de films, billes, hydrogels et biocomposites, comme a déjà été largement mentionné dans la partie bibliographique, le chitosane modifié ayant des propriétés physicochimiques, mécaniques et thermiques qui peuvent améliorer sa capacité d'adsorption. En outre, l'effet de la réticulation par le terephthaldehyde à ces biopolymères n'a été rapporté que pour le domaine médical, mais pas pour la dépollution. Tandis que le chitosane réticulé par voie ionique (sulfates et citrates) et les biocomposites formulés par chitosane-sciure de bois non pas été utilisés pour l'élimination du Erichrome noir T.

Plusieurs conclusions ont été tirées des résultats obtenus. Dans un premier temps, le chitosane a été préparé avec succès à partir de mollusques et crustacés locaux présentant deux températures de désacétylation à 40°C et 90°C. Les propriétés fonctionnelles et physicochimiques du chitosane produit ont été évaluées par plusieurs méthodes qualitativement et quantitativement appropriées pour confirmer l'extraction du chitosane telles que la conductométrie, pH-métrie, viscosimétrie, FTIR, DRX et DSC. L'évolution du DDA en augmentant la température a affecté le poids moléculaire, la viscosité, la cristallinité et la stabilité du chitosane.

D'autre part, le film du chitosane obtenu par extraction est un film-sensible pH présent une capacité de sorption d'eau plus élevée que le chitosane commercial, favorable au pH

acide, prouvant ainsi son caractère hydrophile à travers les différentes forces d'interaction eau-polymère. En revanche, ce processus suit une cinétique de gonflement pseudo-second ordre et une diffusion moins fickienne-super cas-II.

Ces travaux actuels nous ont permis de développer des films originaux à base de chitosane et de chitosane réticulé par deux voies covalente et ionique. Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'étude de ces films telles que : FTIR, SEM, DRX et DSC pour confirmer la conception des films préparés. Ces films ont montré une sensibilité aux variations de pH, de température et de salinité. Le comportement de gonflement de l'eau des films dépend fortement de la composition du milieu et de la valeur du pH, en exception des films chitosane-sulfates qui étaient non sensible-pH. La réticulation covalente et ionique conduit à une diminution du taux de gonflement des films, car la présence des ponts covalents ou ioniques diminue l'espace inter-chaîne dans la structure du polymère à l'intérieur du réseau rendant par conséquent, la pénétration de l'eau difficile, ceci augmente leur caractère hydrophobe et mène à l'abaissement de leur taux de gonflement.

Par ailleurs, l'étude du comportement du gonflement des biomatériaux films a montré que la capacité du chitosane réticulé était considérablement inférieure à celle du chitosane commercial dans l'ordre décroissant « CS-commercial ; CS-II extraction ; CS-tere 0,1% ; CS-tere 0,2% ; CS-CITR et CS-SLF ».

Le gonflement est une conséquence directe de la pression osmotique entre le réseau de film et le milieu environnant. Le comportement du gonflement semblait convenir à un pseudo-second ordre. Les valeurs du ΔH sont positives pour les films indiquant un processus endothermique, les valeurs positives du ΔS confirment le caractère aléatoire à l'interface solvant-film et les valeurs négatives de ΔG ont indiqué que le processus de gonflement est faisable et spontané.

Dans cette étude, nous avons aussi préparé des biocomposites chitosane/sciure de bois de pin avec différents rapports massiques afin d'optimiser la fraction optimale en terme de morphologie, de propriétés physicochimiques et thermiques en vue de l'utiliser comme biosorbant dans le domaine de la dépollution. Les propriétés fonctionnelles et physicochimiques des biocomposites ont été déterminées par de nombreuses techniques d'analyses pour identifier les biomatériaux. Les interactions des groupements réactifs

existants dans les substances sont traduit par des changements structurels des bandes sur les spectres FTIR, l'utilisation de la sciure de bois de pin comme agent de renforcement a créé l'aspect fibreux dans la morphologie superficielle illustré par la technique MEB-EDAX. En plus, nous avons remarqué que l'augmentation du rapport massique du chitosane par rapport à la sciure de bois a amélioré les propriétés thermiques du matériau prouvé par la technique DSC.

Ensuite, la performance des biomatériaux préparés pour l'élimination du noir d'Eriochrome T ont été testées. Par conséquent, le temps de contact optimal était moins d'une heure pour tous les bio-adsorbants et le temps d'équilibre a été indépendant de la concentration initiale de l'EBT.

On a montré également que la quantité de colorant EBT adsorbée à l'équilibre augmente avec une augmentation de la concentration du colorant. Des capacités d'adsorption de 550 mg/g et 482 mg/g ont été observées pour les films ioniques CS-SLF et CS-CITR respectivement, plus élevée par rapport à la capacité de 293 mg/g du film réticulé par le terephthalaldéhyde. Alors qu'une capacité de 413 mg/g a été trouvée pour le chitosane obtenu par extraction, beaucoup plus importante que le chitosane commercial à la même concentration.

Cependant, les biosorbants en forme bille et biocomposite (CS/Sciure de bois) ont révélés des capacités intéressantes comparant avec celles données dans littérature mais plus faible que les bioadsorbants films.

D'autre part, ces valeurs ont montré l'effet de la modification sur l'efficacité du chitosane modifié pour la rétention du colorant EBT en milieu aqueux est conforme au modèle cinétique de pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation élevé.

Par la suite, l'étude thermodynamique a permis de conclure que les valeurs positives de ΔH suggère que l'adsorption de EBT sur les biosorbants (CS-II / extraction, CS-tere 0,1%, CS-SLF et CS-CITR) est de nature endothermique et que les valeurs positives de ΔS traduit le caractère aléatoire élevé à l'interface (solide/ liquide) au cours de l'adsorption. La plus grande valeur de ΔG négative indique une adsorption plus favorable et confirme le mécanisme naturellement spontané, par la plus grande capacité d'adsorption obtenue à 20 °C.

L'équilibre de l'adsorption du chitosane film obtenu par extraction des crevettes locale et du chitosane réticulé par le terephthaldehyde ont été modélisés par les modèles

d'isothermes de Freundlich et de Langmuir et ont été appliqués de manière admissible dans l'intervalle de concentration étudié. Pour le chitosane obtenu par extraction, le modèle de Freundlich correspond bien aux données expérimentales, la valeur numérique de $n = 1,064$ indique que l'adsorption de l'EBT sur le film CS-II est favorable. Cependant, l'adsorption du EBT sur le film chitosane modifié par le terephthalaldehyde à 0,1% pourcentage de réticulation pourrait bien être simulé à la fois avec les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Enfin, nous avons pu démontrer que les biomatériaux à base de chitosane préparés sont potentiellement de bons biosorbants du colorant anionique EBT en solution aqueuse. Dans une autre optique, il serait intéressant, premièrement, d'exploiter le spectre d'application anti-pollution notamment pour l'élimination des effluents industriels. Deuxièmement, d'étudier leur mécanisme de régénération et finalement, élargir leur potentiel dans différents domaines, notamment le médical.

Résumé.

Le travail de thèse a porté principalement sur la conception et la formulation de biomatériaux à base de chitosane (CS) pour la dépollution des eaux. Dans un premier temps, le chitosane a été extrait des mollusques et crustacés locaux puis modifié par divers agents réticulants, à savoir, le terephaldéhyde, les sulfates et les citrates pour former des films. Des films composites Chitosane/sciure de bois de pin ont été aussi préparés. Les propriétés fonctionnelles, physicochimiques et thermiques des matériaux synthétisés ont été évaluées par conductométrie, pH-métrie, viscosimétrie, FTIR, MEB, DRX et DSC.

Les films élaborés ont montré des capacités de gonflement dans l'ordre décroissant : CS-commercial > CS-extrait > CS- terephaldéhyde 0.1% > Cs- terephaldéhyde 0.2% > CS-citrates > CS-sulfates. Les cinétiques du gonflement reproduisaient, avec de bons coefficients de corrélation le modèle de pseudo second-ordre. L'analyse thermodynamique a fait ressortir un processus endothermique, faisable et spontané avec un caractère aléatoire à l'interface eau-film.

Les résultats enregistrés dans le second volet de cette étude ont mis en évidence le pouvoir adsorbant des différents matériaux pour le colorant Noir Ériochrome T (NET), les capacités d'adsorption maximales ont été trouvées égales à 550, 482, 413, 293, 260, 145 et 18 mg/g pour CS-sulfates, CS-citrates, CS-extrait, CS-terephaldéhyde 0,1%, CS-commercial, CS-Sciure de bois composite, CS-extrait billes respectivement démontrant ainsi l'affinité de chaque formulation du chitosane pour le NET.

Il a été également montré que le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G^0 < 0$) et endothermique ($\Delta H^0 > 0$) conforme au modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'étude des isothermes a révélé que les modèles de Langmuir et Freundlich décrivaient bien l'élimination du NET par les films élaborés.

Mots clés : Chitosane, extraction, modification, caractérisation, gonflement, adsorption, Noir d'Ériochrome T

Summary

The thesis work focused on the design and formulation of chitosan-based biomaterials for water treatment. Firstly, chitosan was extracted from local shellfish and then modified with various crosslinking agents, namely terephthaldehyde, sulphates and citrates to form films. Chitosan / pin sawdust composite films were also prepared. The functional, physicochemical and thermal properties of the synthesized materials were evaluated by conductometry, pH-metry, viscometry, FTIR, SEM, XRD and DSC.

The developed films showed swelling capacities in decreasing order as follows: CS-commercial > CS-extract > CS-terephthaldehyde 0,1% > CS-terephthaldehyde 0,2% > CS-citrates > CS-sulfates. The kinetics of swelling were found to be of pseudo-second order with high correlation coefficients. The thermodynamic analysis revealed an endothermic, feasible and spontaneous process with a random character at the water-film interface.

The results recorded in the second part of this study highlighted the potential of the various materials to adsorb the Eriochrome black T (EBT) dye, the maximum adsorption capacities were found to be 550, 482, 413, 293, 260, 145 and 18 mg/g for CS-sulfates, CS-citrates, CS-extract, CS-terephthaldehyde 0,1%, CS-commercial, CS-sawdust composite film, CS-extracted beads respectively, demonstrating the affinity of each formulation of chitosan for EBT dye. It has also been shown that the process was spontaneous ($\Delta G^0 < 0$) and endothermic ($\Delta H^0 > 0$) consistent with the kinetic model of pseudo-second order. Study of isotherms revealed that Langmuir and Freundlich models described well the adsorption of EBT onto the developed films.

Key words: Chitosan, extraction, modification, characterization, swelling, adsorption, Eriochrome T black

ملخص

ركز عمل الأطروحة بشكل رئيسي على تصميم و صياغة المواد الحيوية القائمة على الشيتوزان (CS) للتحكم في تلوث المياه. في البداية، تم استخراج الشيتوزان من المحار المحلي ثم تم تعديله باستخدام عوامل تشابك مختلفة وهي : تيرريفثالديهايد،كبريتات وسترات، لتشكيل الأغشية. كما تم إعداد مركب شيتوزان/ نشارة الخشب. ثم تقييم الخواص الوظيفية الفيزيائية، الكيميائية و الحرارية للمواد المختلفة بواسطة قياس التوصيلية، درجة الحموضة، اللزوجة، الأشعة تحت الحمراء، المسح التفاضلي اللوني، مسح المجهر الإلكتروني و مسح الأشعة السينية.

أظهرت الأغشية المنتجة قدرة انتفاخ بالترتيب التنازلي: شيتوزان- التجارية، شيتوزان- المستخرجة، ، شيتوزان- ترفتلاهديد%0,2، شيتوزان - ترفتلاهديد % 0,1، شيتوزان- سترات، شيتوزان- سلفات. تم استنتاج حركية الانتفاخ مع معاملات ارتباط جيدة ونموذج حركي من الدرجة الثانية الزائفة. أشارت الدراسة الديناميكية الحرارية لسلوك الانتفاخ إلى وجود عملية مبطنة للحرارة قابلة للتطبيق عفوية ذات طابع عشوائي على سطح الأغشية.

أوضحت النتائج المسجلة في الجزء الثاني من هذه الدراسة : قدرة امتزاز المواد المختلفة المنتجة للملون أسود إريكروم وتم العثور على السعات القصوى لقدرات الامتزاز: تساوي 482, 550, 413, 293, 260 و 145 و 18 ملغ/غرام لـ: غشاء شيتوزان- كبريتات، غشاء شيتوزان- سترات، غشاء شيتوزان-استخراج، غشاء شيتوزان- ترفتلاهديد%0,1، غشاء شيتوزان- التجارية، مركب شيتوزان- نشارة الخشب، كرات شيتوزان- استخراج على التوالي.

وقد ثبت أيضا أن هذه عملية الامتزاز تلقائية ($\Delta G^0 < 0$) وماصة للحرارة ($\Delta H^0 > 0$) تتوافق مع النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة. كشفت دراسة خط التحاور أن طرازي لونقمير و فريندليش موصوفان جيدان لعملية امتزاز الأغشية المنتجة على الملون أسود إريكروم.

الكلمات المفتاحية : الشيتوزان، الاستخراج، التعديل، التوصيف، الانتفاخ، الامتزاز ، أسود إريكروم.