



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Inorganique et Environnement

Par :

Mr BENSAHA Sofiane

Sur le thème

Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane

Soutenue publiquement le 24 / 02 / 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{me} MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M ^{me} KARA SLIMANE Sofia	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^{me} BOUHAJERA Keltoum	Professeur	Université de Sidi-Bel-Abbès	Examinatrice
Mr BENABBOU Abdelhamid Khalil	Professeur	Université d'Oran	Examinateur
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr BENMANSOUR Kamel	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

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

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

*Il m'est agréable d'exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements à Madame **Mokhtari Malika**, Professeur à l'Université de Tlemcen, nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très reconnaissant et j'exprime mes remerciements à Madame **Bouhajera Keltoum**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes et Monsieur **Benabbou Abdelhamid Khalil**, Professeur à l'Université de l'USTO-Oran, pour avoir accepté de juger ce travail.*

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

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

Dédicace

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

A ma femme, pour son encouragement et son soutien.

A mes chers sœurs et frère : Amel et sa petite famille, Fatima et Mohamed.

A toute ma famille.

A tous mes amis

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. La pollution	5
I.1 Origine de la pollution	5
I.1.1 La pollution d'origine humaine	5
I.1.2 La pollution d'origine environnementale	5
I.2 Les différents types de pollutions	6
I.2.1 Selon le milieu environnemental	6
I.2.2 Selon le type de polluant	7
I.3 Intérêt du monde porté sur la pollution de l'environnement	8
II. Les métaux lourds	9
II.1 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds	10
II.2 Importances physiologiques des métaux	10
II.3 Toxicité des métaux lourds	11
II.4 Le cuivre	13
II.4.1 Activité biologique	13
II.4.2 Toxicité de cuivre	13
III. Procédés de dépollution des eaux usées	13
III.1 Procédés de transfert membranaire	14
III.1.1 Osmose inverse	14
III.1.2 Electrodialyse	14
III.2 Procèdes de transfert liquide-solide	14
III.2.1 Précipitation	14
III.2.2 Echange d'ion.....	15
III.2.3 Electrolyse	15
III.2.4 Adsorption.....	15
III.3 Procèdes biologiques	16
IV. La biosorption	16

IV.1	Les biopolymères	16
IV.2	Classification des biopolymères	17
IV.2.1	Les bactéries	17
IV.2.2	Les algues	17
IV.2.3	Les champignons	18
V.	Le chitosane.....	18
V.1	Production de chitosane par désacétylation de la chitine	19
V.2	Propriétés physico-chimiques du chitosane.....	20
V.2.1	Le Degré d'Acétylation (DA) ou le Degré de Désacétylation (DD).....	20
V.2.2	La masse molaire.....	20
V.2.3	La solubilité.....	20
V.2.4	La viscosité.....	21
V.2.5	La cristallinité du chitosane.....	22
V.3	Les applications du chitosane	22
V.4	Modification du chitosane	24
V.4.1	Les membranes à base de chitosane modifié.....	24
V.4.2	Les membranes à base de chitosane réticulé	24
V.4.3	Mélange de biopolymères à base de chitosane.....	27
VI.	Les nanocomposites	29
VI.1	Nanoparticules à une dimension nanométrique: feuillets	29
VI.2	Nanoparticules à deux dimensions nanométriques: nanofibres	30
VI.3	Nanoparticules à trois dimensions nanométriques.....	30
VII.	Mécanisme des interactions entre les microorganismes et les métaux	31
	CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE	33
I.	Produits utilisés.....	34
I.1	Le chitosane	34
I.2	L'alcool polyvinylique (PVA).....	34
I.3	Le glutaraldéhyde	34
I.4	Le nitrate d'argent.....	34
I.5	Le nitrate de cuivre	34
II.	Préparations des membranes.....	35
II.1	Préparation du chlorhydrate de glycine	35
II.2	Préparation de membranes du chitosane/PVA	35
II.3	Préparation de membranes du chitosane/GLA	37

II.4	Préparation de membranes chitosane/PVA/NPsAg.....	37
III.	Modes opératoires	38
III.1	Étude de la cinétique de biosorption.....	38
III.2	Étude de l'équilibre de biosorption.....	38
IV.	Méthodes de caractérisations.....	38
IV.1	Spectrométrie d'absorption atomique.....	39
IV.1.1	Principe.....	39
IV.1.2	Appareillage	39
IV.1.3	Protocole de dosage.....	40
IV.1.4	Avantages de la méthode.....	41
IV.2	Spectroscopie Infra-Rouge	42
IV.3	Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	43
IV.4	Rhéomètre.....	45
IV.5	Diffraction des rayons X (DRX).....	46
IV.6	Etude du gonflement.....	48
CHAPITRE III: CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE MEMBRANES..		50
I.	Caractérisation physico-chimique des membranes.....	51
I.1	Analyse par spectroscopie Infra-Rouge.....	51
I.1.1	Analyse des membranes du chitosane/PVA.....	51
I.1.2	Analyse des membranes du chitosane/GLA	53
I.1.3	Analyse des membranes du chitosane/PVA/NPsAg.....	54
I.2	Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	55
I.2.1	Analyse des membranes du chitosane/PVA.....	55
I.2.2	Analyse des membranes du chitosane/GLA	57
I.2.3	Analyse des membranes du chitosane/PVA/NPsAg.....	58
I.3	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	59
I.4	Propriétés rhéologiques des membranes.....	60
II.	Etude de gonflement.....	62
II.1	Le mélange chitosane/PVA	62
II.2	Le mélange chitosane/GLA	66
CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....		70
I.	Etude cinétique.....	71
I.1	Effet du temps de contact	71
I.1.1	Le mélange chitosane/PVA.....	71

I.1.2	Le mélange chitosane/GLA	73
I.1.3	Conclusion	75
I.2	Effet du pH initial de la solution	75
I.3	Effet de la concentration initiale en ion Cu (II) et isotherme de biosorption	77
I.3.1	Modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre.....	79
I.4	Effet de la nature de l'acide.....	85
II.	Détermination des constantes de vitesse	87
III.	Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA/NPsAg.....	95
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	100
	Références bibliographiques	103
	Annexes	117

Liste des abréviations

Chit: Chitosane

PVA: Alcool Polyvinylique

GLA: Glutraldéhyde

EPI: Epichlorhydrine

EGDE: Ether de Diglycidyl de l'Éthylène Glycol

NPsAg: Nanoparticules d'argent

AcA: Acide Acétique

Hcl.glycine: Chlorhydrate de glycine

DA: Degré d'Acétylation

DDA: Degré de Désacétylation

[η]: La viscosité intrinsèque.

M: Le poids moléculaire moyen

DSC: Calorimétrie Différentielle à Balayage

DRX: Diffraction des Rayons X

pH: Potentiel Hydrogène

q_m : Quantité maximale d'adsorption (mg/g).

q_e : Quantité du métal adsorbé par la biomasse à l'équilibre (mg/g)

C_0 : Concentration initiale du métal (mg/L)

C_e : Concentration du métal à l'équilibre (mg/L)

V: Volume de solution (ml)

m: Masse du biosorbant (mg)

t : temps de contact (min)

b: Constante de Langmuir

K et n: Constantes de Freundlich

R: Coefficient de corrélation

pKa: Constante d'acidité

K_v : Constante de vitesse pour d'adsorption le premier ordre (min^{-1})

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

k: Constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$)

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau 1 : Classification périodique des éléments.....	10
Tableau 2 : Les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants.....	12
Tableau 3 : Quelques applications de la chitine et du chitosane.....	23

Chapitre IV:

Tableau 1 : Paramètres du modèle de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA et chitosane/GLA.....	82
Tableau 2 : Paramètres du modèle de Freundlich obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA et chitosane/GLA.....	85
Tableau 3 : constantes de vitesse du premier ordre.....	90
Tableau 4 : constantes de vitesse du pseudo second ordre.....	92
Tableau 5 : constantes de vitesse du second ordre.....	94
Tableau 6 : Comparaison de la quantité biosorbée du cuivre à l'équilibre par les membranes étudiées entre l'expérience et les modèles utilisés.....	95

Liste des figures

Chapitre I:

- Figure 1 :** Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b).....19
- Figure 2 :** Conversion de la chitine en chitosane par la désacétylation.....19
- Figure 3 :** Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.....20
- Figure 4 :** La solubilité du chitosane en milieu acide.....21
- Figure 5 :** Les structures possibles formées par réticulation du chitosane avec: (A) l'épichlorhydrine (EPI), (B) le glutaraldéhyde (GLA) et (C) l'éthylène éther du diglycidyl du glycol (EGDE).....26
- Figure 6 :** La réticulation du chitosane par le glutaraldéhyde27
- Figure 7 :** Les interactions ioniques entre le groupement anionique d'alginate de sodium et le groupement cationique du chitosane.....28
- Figure 8 :** L'interaction ionique entre le chitosane et le PVA.....29

Chapitre II:

- Figure 1:** Procédé de la préparation de la membrane du chitosane/PVA.....36
- Figure 2:** Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique.....40

Chapitre III:

- Figure 1:** Spectre Infra-Rouge de la membrane chitosane/PVA: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....52
- Figure 2:** Spectre Infra-Rouge de la membrane chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....54
- Figure 3:** Spectre Infra-Rouge des membranes du chitosane/PVA/NPsAg.....55
- Figure 4:** Courbes DSC de la membrane chitosane/PVA: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....57
- Figure 5:** Courbes DSC de la membrane du chitosane pur et du chitosane/GLA (chitosane dissous dans l'acide acétique).....58
- Figure 6:** Courbes DSC de la membrane du chitosane/PVA et du chitosane/PVA/NPsAg...59
- Figure 7:** Courbes DRX de la membrane du chitosane/PVA et du chitosane/PVA/NPsAg...60

Figure 8: Variation de la viscosité en fonction de la fréquence.....	61
Figure 9: Variation de G' et G'' en fonction de la fréquence.....	62
Figure 10: Influence du pourcentage de PVA sur le gonflement de la membrane du chitosane, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	64
Figure 11: Histogramme de gonflement des membranes du chitosane/PVA: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100%, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	65
Figure 12: Influence du glutaraldéhyde sur le gonflement de la membrane du chitosane, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	67
Figure 13: Histogramme de gonflement des membranes du chitosane pur et du chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	68

Chapitre IV:

Figure 1: Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100: $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	73
Figure 2: Cinétique de biosorption du cuivre par la membrane du chitosane pur et la membrane du chitosane/GLA: $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	75
Figure 3: Effet du pH initial sur la biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA: $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	77
Figure 4: Effet de la concentration initiale en Cu (II) sur la biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA: $T = 25$ °C, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	79
Figure 5: Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA selon le modèle de Langmuir, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	81

Figure 6: Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 50/50 et chitosane/GLA selon le modèle de Freundlich, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	84
Tableau 7: Effet de la nature de l'acide sur la cinétique de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA 50/50: $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $T=25^\circ\text{C}$	86
Figure 8: Mécanisme de dissolution du chitosane avec le chlorhydrate de glycine.....	87
Figure 9: Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	89
Figure 10: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.....	91
Figure 11: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.	93
Figure 12: Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA/NPsAg 0.5 et chitosane/PVA/NPsAg 1: $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $T= 25^\circ\text{C}$	96
Figure 13: Différents sites d'adsorption pour le mélange chitosane/NPsAg.....	97
Figure 14: Comparaison entre les quantités biosorbées du cuivre par les membranes chitosane/PVA 50/50 (AcA), chitosane/PVA 50/50 (HCl.glycine) et chitosane/PVA/NPsAg1.....	98

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement industriel et agricole de la société humaine. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui pose un sérieux problème pour l'environnement [1].

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [2]. Parmi ces polluants, on trouve les métaux lourds qui peuvent être nocifs voire même mortels, quelques anions et quelques sels nutritifs tels que l'azote et le phosphore lorsqu'ils dépassent les seuils recommandés. A forte teneur, ces derniers accentuent le développement algal, l'eau étant alors privée d'oxygène, entraîne la mort des poissons et des autres formes de vie marine [3]. Il est nécessaire donc d'assurer la protection de l'environnement avec la mise au point de procédés d'épuration économiques et écologiques entrant dans le cadre du développement durable. Ces procédés, biologiques dans leur globalité, sont basés sur la contribution d'organismes vivants (ou de matériaux issus de ressources vivantes) à l'élimination et/ou à la remédiation de la pollution de milieux contaminés [4].

Il existe plusieurs méthodes et techniques pour traiter des effluents industriels contaminés par des polluants organiques ou inorganiques tels que la précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [5]. La méthode d'adsorption est l'un des procédés le plus utilisé pour l'élimination des ions métalliques présents dans les effluents industriels [6]. Cependant, charbons actifs, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux usées, en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption, mais ce procédé reste très coûteux [7]. Les recherches sont axées sur l'utilisation des matériaux adsorbants naturels de faible coût, ayant une efficacité d'adsorption comparable à celle des

Introduction générale

charbons actifs comme le gel de silice, les zéolithes, les algues, la chitine, le chitosane et les matériaux argileux, pouvant être utilisés dans des procédés de traitement des eaux usées [8].

Actuellement, les recherches sont orientées vers l'utilisation des substances chitineuses, en particulier vers le chitosane qui est utilisé comme un bon adsorbant dans le traitement des eaux usées [9], grâce à ses propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité et sa biocompatibilité [10].

L'objectif de ce travail est d'une part accroître les connaissances fondamentales des membranes à base de chitosane afin d'améliorer leurs propriétés physico chimiques et d'autre part d'élaborer et d'appliquer ces membranes par le procédé d'adsorption sur des solutions synthétiques.

Afin de maîtriser le matériau polymère, il est nécessaire d'avoir une bonne compréhension des paramètres qui gouvernent le phénomène d'adsorption. Ces paramètres dépendent directement du mode d'élaboration des composites.

Ce travail se concentre principalement sur la modification du chitosane et de son mode de solubilisation dans l'élaboration des membranes. Le chitosane pur est solubilisé dans deux solvants différents: l'acide acétique et le chlorhydrate de glycine, ensuite il a été modifié par greffage du PVA, par réticulation en présence du GLA et par l'incorporation de nanoparticules d'argent dans le composite chitosane/PVA. La caractérisation a été étudiée par différentes techniques et l'efficacité montrée par le procédé d'adsorption en variant plusieurs paramètres.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble, les informations essentielles sur les différents procédés de dépollution des rejets industriels et les propriétés physico-chimiques de biosorbants tels que le chitosane, ainsi que ses principales applications.

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, nous avons abordé les techniques expérimentales à savoir les méthodes de préparation des membranes étudiées, les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et les modes opératoires de la biosorption.

Le troisième chapitre montre les résultats des caractérisations physico-chimiques des membranes préparées.

Introduction générale

Les résultats expérimentaux de la biosorption du cuivre par les différentes membranes sont représentés et interprétés dans le quatrième chapitre.

Enfin, une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus lors de ce travail et d'éventuelles perspectives dressées, clôturent cette thèse.

Chapitre I

***SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE***

I. La pollution

La pollution, peut être définie comme étant la dégradation d'un milieu naturel par l'introduction directe ou indirecte, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement des écosystèmes [11]. Les conséquences des phénomènes géologiques telle que l'éruption volcanique, peuvent être à l'origine de la pollution. [12].

I.1 Origine de la pollution

La source de la pollution peut être d'origine humaine ou environnementale:

I.1.1 La pollution d'origine humaine

Les pollutions d'origine humaine, dites aussi anthropiques, ont de nombreuses formes qui peuvent être locales, culturelles, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc. Cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement. Souvent, les sous-produits involontaires due à une activité humaine, comme les émissions des pots d'échappement, les déchets de produits de consommation courante (emballages, papiers) jetés sans précautions dans l'environnement, constituent une source de pollution très fréquente. Il peut également s'agir de phénomènes physiques (comme la chaleur, la lumière, la radioactivité, l'électromagnétisme, etc.), dont le caractère impur ou malsain est généralement relatif car dépendant de la dose, de la durée d'exposition, d'éventuelles synergies, etc. [13].

I.1.2 La pollution d'origine environnementale

La pollution d'origine environnementale peut être due [13]:

- Aux conséquences directes ou indirectes de catastrophes naturelles, tels que les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.
- À une pollution liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires.
- À la production de toxines lors du phénomène d'efflorescence algale, qui est due à une augmentation rapide de la concentration d'une ou plusieurs espèces de phytoplancton dans l'océan et se traduit par une coloration de l'eau en rouge, brun, brun-jaune ou vert. Ce phénomène peut être naturel ou favorisé par des pollutions terrigènes (nitrates, phosphates) [14].

- À une pollution d'un captage d'eau potable par un animal qui fera ses besoins à proximité, ou qui serait mort et en décomposition dans l'eau.

I.2 Les différents types de pollutions

Les types de pollution sont classés selon soit le milieu environnemental soit le type de polluant:

I.2.1 Selon le milieu environnemental

Ils existent trois types de pollutions: pollution de l'air, pollution du sol et pollution de l'eau:

I.2.1.1 La pollution de l'air

La pollution de l'air est une altération de la qualité de l'air, provoquée par des polluants chimiques, physiques ou biologiques qui modifie les caractéristiques naturelles de l'atmosphère. Les polluants urbains, routiers et de l'industrie sont des sources fréquentes de pollution atmosphérique, ayant des conséquences préjudiciables à la santé humaine et à l'environnement. Les polluants les plus nocifs pour la santé publique sont notamment les matières particulaires tels que, le monoxyde de carbone, l'ozone, le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre, occasionnant des maladies respiratoires (asthma, rhinite, bronchiolite) et cardio-vasculaires qui peuvent être mortelles [15].

I.2.1.2 La pollution du sol

La pollution des sols peut être diffuse ou locale (ponctuelle) [16]:

- Les pollutions diffuses sont principalement liées aux activités agricoles, notamment d'épandages de produits solides ou liquides (l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides en agriculture) qui génèrent une contamination de très larges surfaces de sol [16].

- Les pollutions ponctuelles se distinguent par la présence ponctuelle dans les sols et sous-sols de substances dangereuses provenant généralement de déversements, de fuites ou de dépôt de déchets. Non confinées et en fortes concentrations, ces substances donnent naissance à des sites localement contaminés [17].

I.2.1.3 La pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification défavorable ou nocive des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'eau, ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore [18].

La pollution de l'eau a des origines diverses parmi lesquelles:

- L'industrie: dont les matières organiques azotées ou phosphorées constituent une des sources de pollution de l'eau parmi les plus importantes. Cette eau contient essentiellement des produits toxiques tels les solvants, les métaux lourds, les micropolluants organiques et les hydrocarbures [18].

- L'agriculture: c'est une source de pollution des eaux car l'utilisation excessive des engrais et des pesticides finissent soit dans les nappes phréatiques soit dans les cours d'eau par ruissellement. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses [19].

- Domestique: elle provient principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) [20].

- Les eaux usées: peuvent être une source de pollution de l'eau si improprement traitées et elles se déversent dans les cours d'eau [19].

I.2.2 Selon le type de polluant

Dans cette classe de pollution on distingue trois types de pollutions: pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

I.2.2.1 La pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [21].

I.2.2.2 La pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables [22].

I.2.2.3 La pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.) [23].

I.3 Intérêt du monde porté sur la pollution de l'environnement

Au niveau mondial, l'intérêt pour la pollution de l'environnement s'est traduit par des sommets de la terre ayant lieu tous les dix ans. Ce sont des rencontres entre dirigeants mondiaux qui constituent une occasion pour se pencher sur l'état de l'environnement de la planète, et pour définir les moyens de stimuler le développement durable au niveau mondial. Le premier sommet a eu lieu à Stockholm (Suède) en 1972, le deuxième à Nairobi (Kenya) en 1982, le troisième à Rio de Janeiro (Brésil) en 1992, et le quatrième à Johannesburg (Afrique du Sud) en 2002. Le dernier sommet de la terre, appelé Rio+20, a également eu lieu à Rio de Janeiro en 2012 [24].

Preuve du développement d'une culture mondiale de respect de l'environnement, les sommets de la terre présentent un enjeu symbolique important. Ils visent à démontrer la capacité collective à gérer les problèmes planétaires et affirment la nécessité du respect des contraintes écologiques [24].

Le premier sommet (Stockholm 1972): la Conférence des Nations Unies sur l'environnement humain (CNUEH) s'est tenue du 5 au 16 juin 1972 à Stockholm (Suède). Elle a placé pour la première fois les questions écologiques au rang de préoccupations internationales. Les participants ont adopté une déclaration de 26 principes et un vaste plan d'action pour lutter contre la pollution. Ce sommet a donné naissance au Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) [24].

À cette époque, les dirigeants mondiaux se sont engagés à se rencontrer tous les dix ans pour faire le point sur l'état de la terre. À posteriori, cette rencontre a parfois été qualifiée de sommet de la terre [24].

Le deuxième sommet (Nairobi 1982): ce sommet de la terre s'est tenu à Nairobi (Kenya) du 10 au 18 mai 1982. Les événements de l'époque (Guerre froide) et le désintérêt du président des États-Unis, Ronald Reagan (qui a nommé sa fille déléguée des États-Unis) ont fait de ce sommet un échec. Il n'est d'ailleurs même pas évoqué comme un sommet de la Terre officielle [24].

Le troisième sommet (Rio de Janeiro 1992): ce sommet de la terre s'est tenu à Rio de Janeiro du 3 au 14 juin 1992 sous l'égide de l'Organisation des Nations Unies. Cette Conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement (CNUED) est généralement considérée comme une réussite: les priorités mondiales ont changé en dix ans, et avec la participation d'une centaine de chefs d'état et de gouvernement très diversifié, ce sommet demeure le plus grand rassemblement de dirigeants mondiaux. Le sommet de Rio a donné le coup d'envoi à un programme ambitieux de lutte mondiale contre les changements climatiques, l'érosion de la biodiversité, la désertification, et l'élimination des produits toxiques [24].

Le quatrième sommet (Johannesburg 2002): ce sommet de la terre s'est tenu du 26 août au 4 septembre 2002 à Johannesburg sous l'égide des Nations Unies. Il est aussi officiellement appelé: Sommet mondial sur le développement durable (SMDD). Ce sommet constituait une occasion pour le monde entier de faire le bilan et de compléter le programme lancé lors du sommet de Rio, il était un axe autour du développement durable [24].

Le cinquième sommet (Rio+20 2012): la Conférence des Nations unies sur le développement durable (CNUDD), mieux connue sous le nom de Rio+20, a eu lieu du 20 au 22 juin 2012 à Rio de Janeiro. La conférence avait pour objectif de renouveler les engagements internationaux sur la question du développement durable, ceci afin d'enrayer la dégradation de l'environnement et la pauvreté dans le monde [24].

II. Les métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie, etc. [25]. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$) [26].

Les métaux lourds montrés dans le tableau 1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du

titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [27].

Tableau 1: Classification périodique des éléments [27].

Bloc S												Bloc p					
H		Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
		Lanthanides															
		Transuraniens															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

II.1 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [28].

II.2 Importances physiologiques des métaux

Certains éléments du tableau périodiques, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité: Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et se sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse [28]. Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leur absence peut entraîner des carences. Cependant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocif pour les organismes

vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc... ne sont pas essentielles pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques [29].

II.3 Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à:

- Leur non-dégradabilité.
- Leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [30].

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du manganèse Mn^{VII} et de l'arsenic As^{III} qui sont plus toxiques que le Mn^{II} et l' As^V [31]. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands [32]. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [33].

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation. Le tableau 2, donne les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants:

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Tableau 2: Les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants.

Métal	Emploi et sources de pollution	Effets sur les plantes	Effets sur l'homme et les animaux	Effets de leur absence	Réf
Cd	Traitement de surface. Traitement des minerais (Zn, Pb). Fabrication des pigments, batteries, etc Incinération des déchets, combustion des énergies fossiles.	Réduction de la photosynthèse et des activités enzymatiques, Chlorose, Nécrose.	Cancérogène, troubles rénaux, dysfonctionnement du poumon, maladie d'Itai Itai (fragilisation des os et problème rénaux), déficience en Protéines.	Non nécessaire pour les êtres vivants	[34]
Cr	Traitement de surface. Préservation du bois, pigments, tannerie. Production des alliages ou de ferro-chromium.	Inhibition de la croissance des plantes.	Adsorption par la peau provoque diarrhée saignement de l'estomac, trouble de poumon, du foie, crampe.	Certaines formes de diabète et de maladie cardio-vasculaire.	[35]
Cu	Fabrication des fils et câbles électroniques, alliages. Pigments préservation du bois. Métallurgie de cuivre	Toxique pour les bactéries et pour les champignons, parfois affecte la croissance des plantes.	Toxique (> 0.1 ppm) pour les poissons effets aigus comme nausées. Vomissement.	Perturbation du métabolisme, de la synthèse des protéines, arrêt de la formation du cartilage non pigmentation	[36]
Pb	Batterie, pigments, plomberie, alliage, verre, céramique, émission dans l'air par combustion des additifs de l'essence.	Inhibition totale de la croissance des plantes entre 3 et 10 ppm dans le sol.	Effets sur le système nerveux et cardio-vasculaire, fatigue, risque pour les enfants, Cancérogène.	Elément non. essentiel	[37]

II.4 Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole Cu et de numéro atomique 29. La masse atomique du cuivre est égale à 63,546, il fond vers 1080 °C, bout vers 2565 °C et sa densité est de 8,9. C'est un élément de transition. Il extrait surtout de différents minerais (oxyde, carbonate, sulfate), dont le plus employé est la pyrite cuivreuse S_2FeCu [38].

Le cuivre pur est très malléable et ductile. C'est un excellent conducteur d'électricité. Il présente également une importante conductibilité calorifique. Il n'est attaqué que par les acides oxydants, tels que l'acide sulfurique à chaud et l'acide nitrique et présente donc une résistance convenable à la corrosion [39].

II.4.1 Activité biologique

Chez les êtres vivants, le cuivre est répandu. Il joue un rôle catalytique important: 100 ml de sang humain contiennent 100 à 120 micro grammes de cuivre. Le corps entier d'un adulte renferme 100 à 150 mg de cuivre [38].

II.4.2 Toxicité de cuivre

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate, alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie [40].

L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L [40].

III. Procèdes de dépollution des eaux usées

Il existe de nombreuses méthodes physico-chimiques pour traiter les effluents contenant des ions métalliques et les récupérer avant le rejet dans le milieu aquatique tels que

les procédés de transfert membranaire, les procédés de transfert liquide-solide et les procédés biologiques [41].

III.1 Procédés de transfert membranaire

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, de matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoire [42].

III.1.1 Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée à travers d'une membrane sous l'action d'un gradient de pression [43]. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [44].

III.1.2 Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, d'une solution à travers une membrane de dialyse, sous l'effet d'un courant électrique. IL est considérée comme une méyhode prometteuse pour la récupération des ions métalliques dans les effluents liquides [45].

III.2 Procèdes de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [8].

III.2.1 Précipitation

C'est l'une des techniques d'épuration la plus utilisée dans l'industrie pour éliminer les métaux lourds de l'eau usée [46]. Le procédé le plus fréquent consiste à précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de sulfates ou de phosphates à un PH de précipitation maximale par ajout d'un réactif [47].

Cette technique est limitée par la présence de complexants (cyanures, phosphates, ammoniacaux, EDTA, etc.) qui inhibent la précipitation et en plus elle devient inefficace quand la concentration en métal est comprise entre 1 et 100 mg/l [48].

III.2.2 Echange d'ion

Un échangeur d'ions est constitué de résines possédant une matrice polymérique, plus un groupement fonctionnels actif capable d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions de même signe [49]. L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge continue dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions) [50].

Cependant, ce traitement est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique ainsi que par les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds [28].

III.2.3 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de stocker le métal sur une cathode par réduction. Cette méthode s'emploie surtout pour des effluents à fortes teneurs en métaux (g/L) [51].

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes [28].

III.2.4 Adsorption

L'adsorption est reconnue comme une méthode efficace et économique pour l'élimination des polluants des effluents industriels [52]. L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques, adsorbat et une phase solide, adsorbant [52]. Selon la nature des liaisons formées entre l'adsorbant et l'adsorbat, permettent de distinguer deux types d'adsorption tels que l'adsorption physique et l'adsorption chimique [19].

- L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible qui due à des forces d'interaction de nature physiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques de polarisation; entre les atomes, ou les groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol. Ce type d'adsorption est rapide et généralement limitée par les

phénomènes de diffusion. La physisorption engendre la formation d'une monocouche ou multicouches [19].

- L'adsorption chimique ou chimisorption, qui résulte des forces d'interaction de nature chimique entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Ces forces attractives provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons, il y a donc des créations de liaisons chimiques de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Elles s'accompagnent d'une forte énergie peut être de l'ordre de 200 kJ/mol. La chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Ainsi, elle est uniquement monomoléculaire [19].

III.3 Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique réalisent la dégradation des polluants grâce à l'action des micro-organismes tels que les bactéries, les algues, les champignons et les levures, qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine naturels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption [48].

IV. La biosorption

La biosorption consiste à l'utilisation des matériaux biologiques, ayant un grand potentiel de retenir des ions métalliques lourds, à un coût économiquement acceptable [54]. Ces matériaux (biomasses ou biopolymères) constituent de micro-organismes morts ou vivants (bactéries, algues, champignons, levures, etc.), qui sont permis de traiter les eaux usées [55].

IV.1 Les biopolymères

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants tels que les polysaccharides (cellulose, amidon, chitine, chitosane, etc.), les protéines (gélatine, gluten, etc.), les bactéries (poly β -hydroxy butyrate, acide polylactique, etc.), les composés lipidiques (cires, acides gras, etc.) ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables et fossiles tels que: les polyesters aliphatiques (polycaprolactone), les copolyesters aliphatiques (polybutylène succinate adipate) et de copolyesters aromatiques (polybutylène adipate téréphtalate) [56].

Ces polymères connaissent de puis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations offrent donc des applications intéressantes comme dans le traitement des eaux uées par les métaux lourds, dans le domaine de l’emballage sous forme des films et aussi dans le domaine cosmétique, biomédical et pharmaceutique [56].

IV.2 Classification des biopolymères

Les biopolymères sont constitués des espèces morts ou vivants tels que les bactéries, les algues, les champignons, etc. Ils sont également constitués en grande partie par les polysaccharides comme le chitosane [4].

IV.2.1 Les bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes vivants unicellulaires procaryotes, dont la structure cellulaire ne comporte pas de noyau. Elles sont ubiquitaires et sont présentes dans tous les types d’écosystèmes. Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l’industrie agro-alimentaire [57].

Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l’immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables, grâce à la structure de leur paroi, leur capacité à échanger des protons ou à retenir des cations, leur propriété d’hydrophobie ainsi que leur charge de surface [57-58]. Elle ont un rapport surface/volume élevé, ce qui donne une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d’adsorption [59].

IV.2.2 Les algues

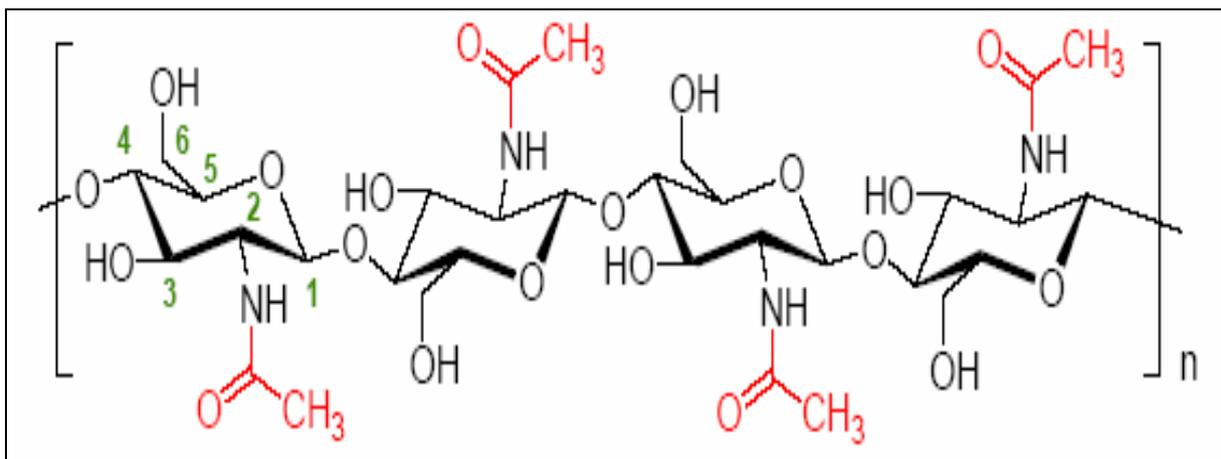
Les algues constituent une biomasse abondante. Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont constituées d’un polymère du glucose comme la cellulose, la matrice est de composition variable suivant les espèces tels que l’acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol [60]. La composition de la membrane cellulaire des algues joue un rôle très important dans la capacité de rétention des polluants organiques et/ou inorganiques [4].

IV.2.3 Les champignons

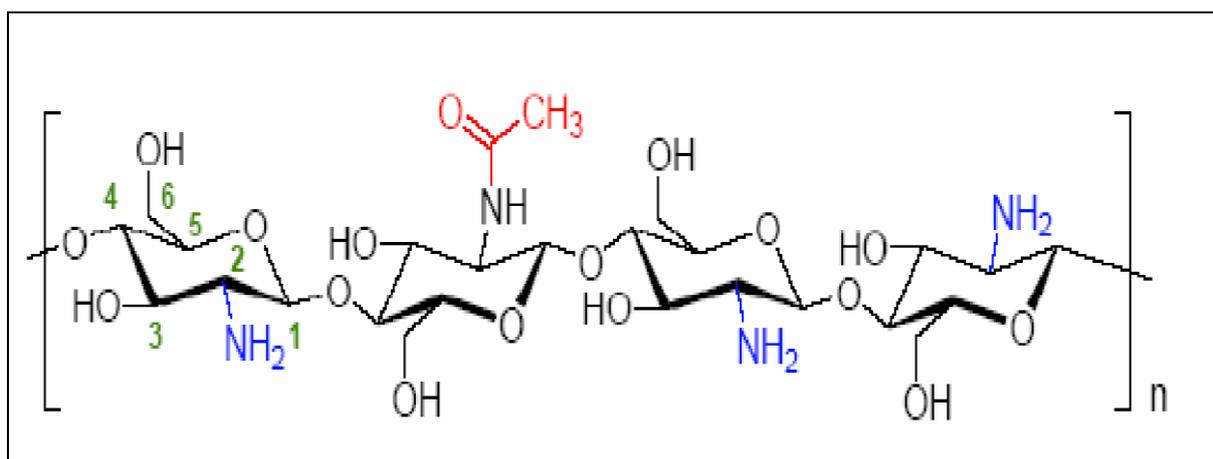
L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyl glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autres glucides et de protéines permettant la rétention des cations métallique [61]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux [62].

V. Le chitosane

Le chitosane est un copolymère linéaire de N-acétyl-D-glucosamine et de D-glucosamine liés en β - (1-4). C'est un polysaccharide cationique de glucosamine partiellement acétylé. Cette macromolécule est obtenue par N-désacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes [63]. La Figure 1 représente les structures chimiques de la chitine et du chitosane. Leurs structures diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C (2), acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane.



a



b

Figure 1: Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b).

V.1 Production de chitosane par désacétylation de la chitine

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines. La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (figure 2) [64]. Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée de traitement, la concentration d'alcalin, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules. Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique, etc) [65].

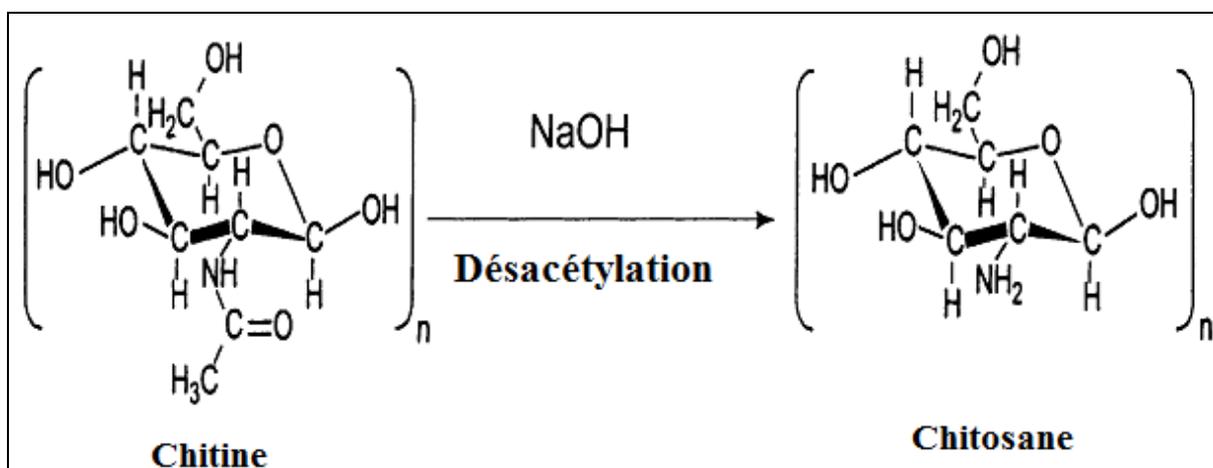


Figure 2: Conversion de la chitine en chitosane par la désacétylation.

V.2 Propriétés physico-chimiques du chitosane

V.2.1 Le Degré d'Acétylation (DA) ou le Degré de Désacétylation (DD)

La chitine et le chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation. Le degré d'acétylation représente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé (figure 3) [66].

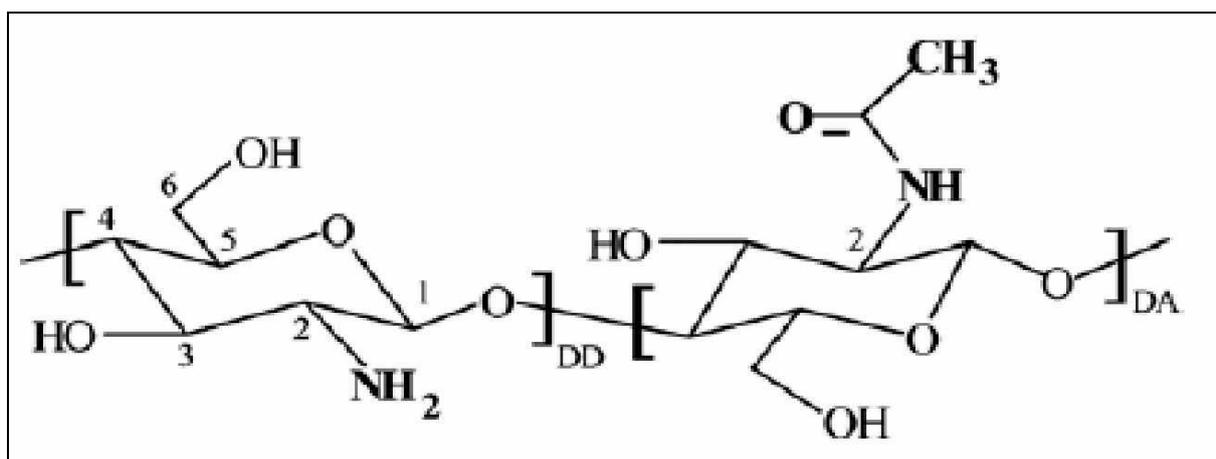


Figure 3: Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.

Le degré de désacétylation (DD) est l'un des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane [67].

V.2.2 La masse molaire

Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de 200000 g.mol^{-1} et un DA allant de 2 à 25%. La masse molaire et la répartition des motifs N-acétylés le long de la chaîne sont dépendantes de la méthode de désacétylation utilisée. De plus, un enchaînement successif de plusieurs motifs N-acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe, et par conséquent il modifie sa solubilité [65].

V.2.3 La solubilité

Le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, citrique, etc). En raison de sa solubilisation en solution acide, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge (figure 4). Ses

propriétés dépendent du pH du milieu. Le chitosane est solubilisé et devient cationique quand le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine du chitosane soit 6,3 [68].

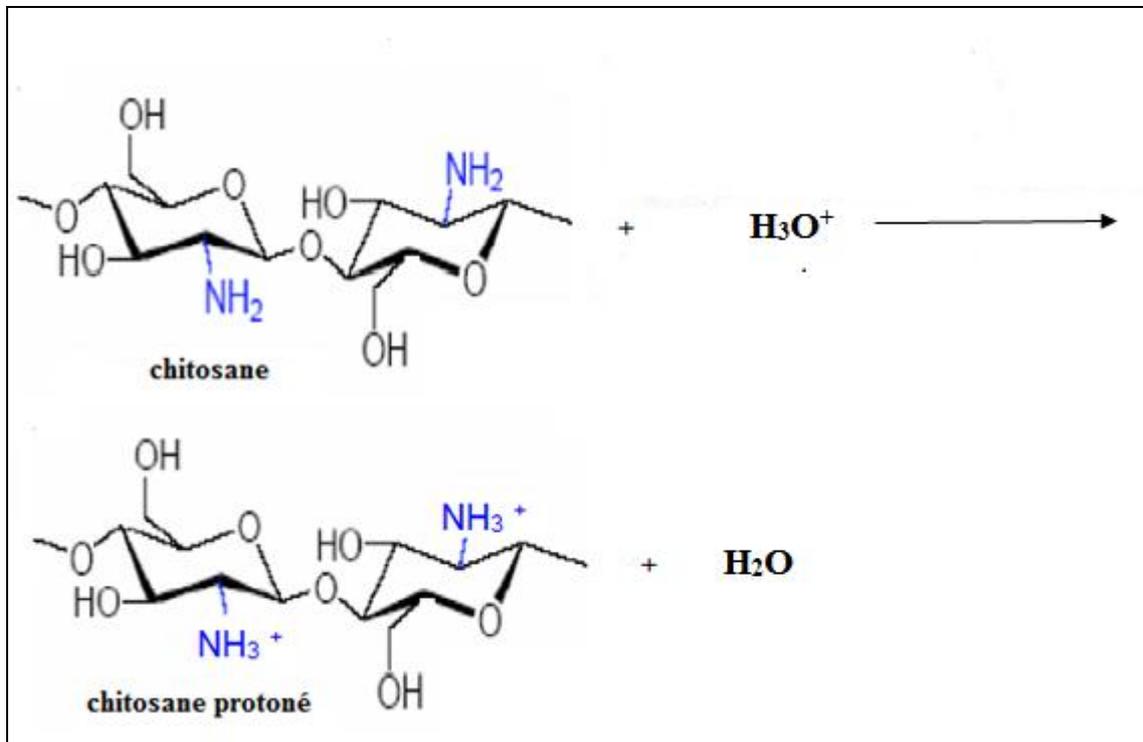


Figure 4: La solubilité du chitosane en milieu acide.

V.2.4 La viscosité

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et ainsi sa viscosité est plus importante [69]. La viscosité dépend également, de la concentration du polymère (elle augmente en fonction de la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) [70], du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) [71] et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée) [48].

La viscosimétrie est la méthode la plus utilisée pour connaître la viscosité de la solution de chitosane. Celle-ci nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink [72].

$$[\eta] = K.M^a$$

$[\eta]$: la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

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

V.2.5 La cristallinité du chitosane

Le chitosane est également une substance semi cristalline. Il se cristallise dans le système orthorhombique sous deux types de cristallinité different: Le type I du chitosane correspondant à un faible degré de désacétylation (sels de chitosane) est plus désordonné que le type II. Celui-ci a un fort degré de désacétylation (forme amine libre) [73].

V.3 Les applications du chitosane

De part leur bonne caractéristique et de nombreuses propriétés physio-chimiques et biologique intéressantes tels que: la biocompatibilité, la biodégradabilité et la non-toxicité [74], qui ont permis des applications très diverses comme dans les industries d'alimentation, de textile et de produits de beauté, en plus des applications environnementales et biomédicales [75]. Le tableau 3 présente quelques applications du chitosane [76].

Tableau 3: Quelques applications du chitosane [76].

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

V.4 Modification du chitosane

Le chitosane est un matériau qui peut être modifié de manière relativement facile dans le but d'augmenter le champ d'applications de biosorbant [65].

La solubilité du chitosane en milieu acide et la présence des groupements fonctionnels d'hydroxyles et d'amines dans ses molécules permettent la modification chimique du chitosane et la production des gels, dans une variété de configuration, par exemple: billes, membranes, capsule, enduis, fibre et éponge [77]. L'utilisation du chitosane modifié présente certes des intérêts, cependant la fabrication de membrane permet d'élargir les applications potentielles de ce biopolymère [78].

V.4.1 Les membranes à base de chitosane modifié

Le chitosane a trois types de groupements fonctionnels réactifs: un groupement amine et deux groupements hydroxyles primaire et secondaire. Son avantage par rapport aux autres polysaccharides est que sa structure chimique autorise des modifications spécifiques sans difficultés, surtout sur le groupement amine [79]. Ces groupements fonctionnels permettent des réactions de substitution et des modifications chimiques directes sur le produit, qui donnent de nombreuses matières utiles pour différents domaines d'application [80].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement afin d'améliorer: la résistance mécanique, la stabilité chimique, la distribution et la grandeur des pores, et les propriétés d'adsorption/desorption. Parmi ces méthodes, la formation de mélange physique avec d'autres polymères [81], la modification chimique par le greffage [82], la formation des réseaux de polymère interpénétré [83] et la modification par réticulation [84].

V.4.2 Les membranes à base de chitosane réticulé

Le développement des procédures de réticulation des polysaccharides cationiques, comme le chitosane, a augmenté leurs champs d'application [85]. Les polysaccharides peuvent être réticulés par une réaction entre les groupements amines ou hydroxyles des chaînes polymériques avec un agent de réticulation pour former des réseaux réticulés insolubles dans l'eau [86].

Les matières de polymères réticulés ont une structure de réseau tridimensionnel et peuvent se gonfler considérablement dans les milieux aqueux sans dissolution [80].

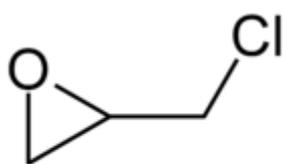
Chapitre I: Synthèse bibliographique

La réticulation fixe deux unités structurales qui peuvent appartenir à la même chaîne polymérique de chitosane et forme un pont entre les chaînes polymériques [87]. Ces unités structurales peuvent être des groupements amines ou hydroxyles [88].

Les agents de réticulation les plus utilisés avec le chitosane sont: les dialdéhydes comme le glyoxal, et le glutaraldéhyde en particulier [87]. Le chitosane peut être réticulé par d'autres agents de réticulation tels que les époxydes: l'épichlorhydrine et l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol. Ces réticulants sont employés généralement pour stabiliser le chitosane dans les solutions acides [89].

Le glutaraldéhyde (1,5-pentanodial) et l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol réagissent préférentiellement avec les groupements aminés du chitosane [90-91], tandis que l'épichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane) réagit avec les groupements hydroxyles [89].

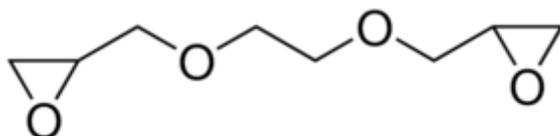
La figure 5, représente des structures de chitosane réticulé par : (A) l'épichlorhydrine (EPI), (B) le glutaraldéhyde (GLA) et (C) l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol (EGDE).



Epichlorhydrine (A)



Glutaraldéhyde (B)



Ether de diglycidyl de l'éthylène glycol (C)

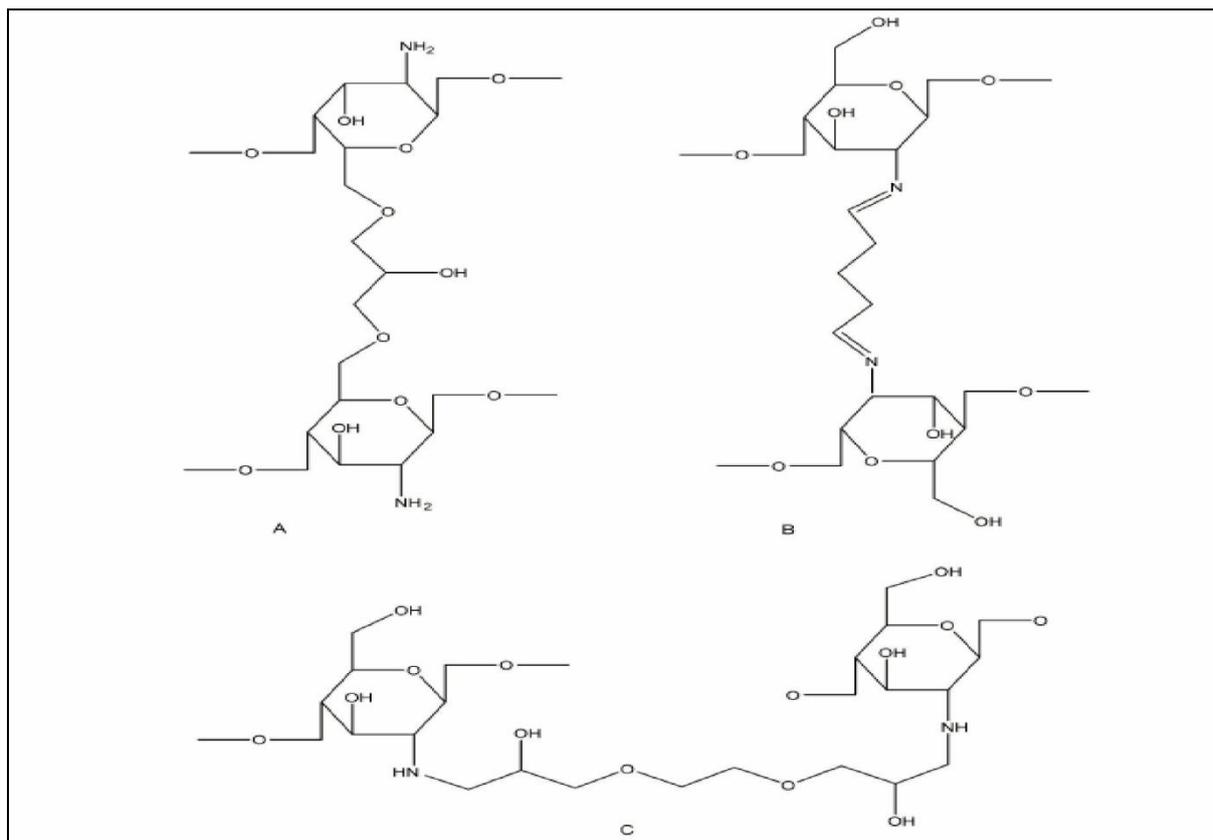


Figure 5: Les structures possibles formées par réticulation du chitosane avec: (A) l'épichlorhydrine (EPI), (B) le glutaraldéhyde (GLA) et (C) l'éthylène éther du diglycidyl du glycol (EGDE).

Actuellement, l'intérêt des chercheurs pour la modification du chitosane au moyen du glutaraldéhyde a augmenté. Les polymères obtenus, par cette modification, ont été utilisés pour différentes applications notamment pour l'immobilisation des protéines [92]. L'usage du glutaraldéhyde comme un agent de réticulation bifonctionnel, peut bloquer les groupes amines de chitosane, les deux groupes fonctionnels de glutaraldéhyde (- CHO) réagissent simultanément, au cours de la réticulation, avec deux sites de chitosane (- NH₂) [92-93], formant facilement des liaisons imines covalentes à travers la réaction de base de Schiff (figure 6) [87]. Cette réaction est effectuée pour améliorer les propriétés d'adsorption des métaux, augmente la capacité d'adsorption et la sélectivité [94].

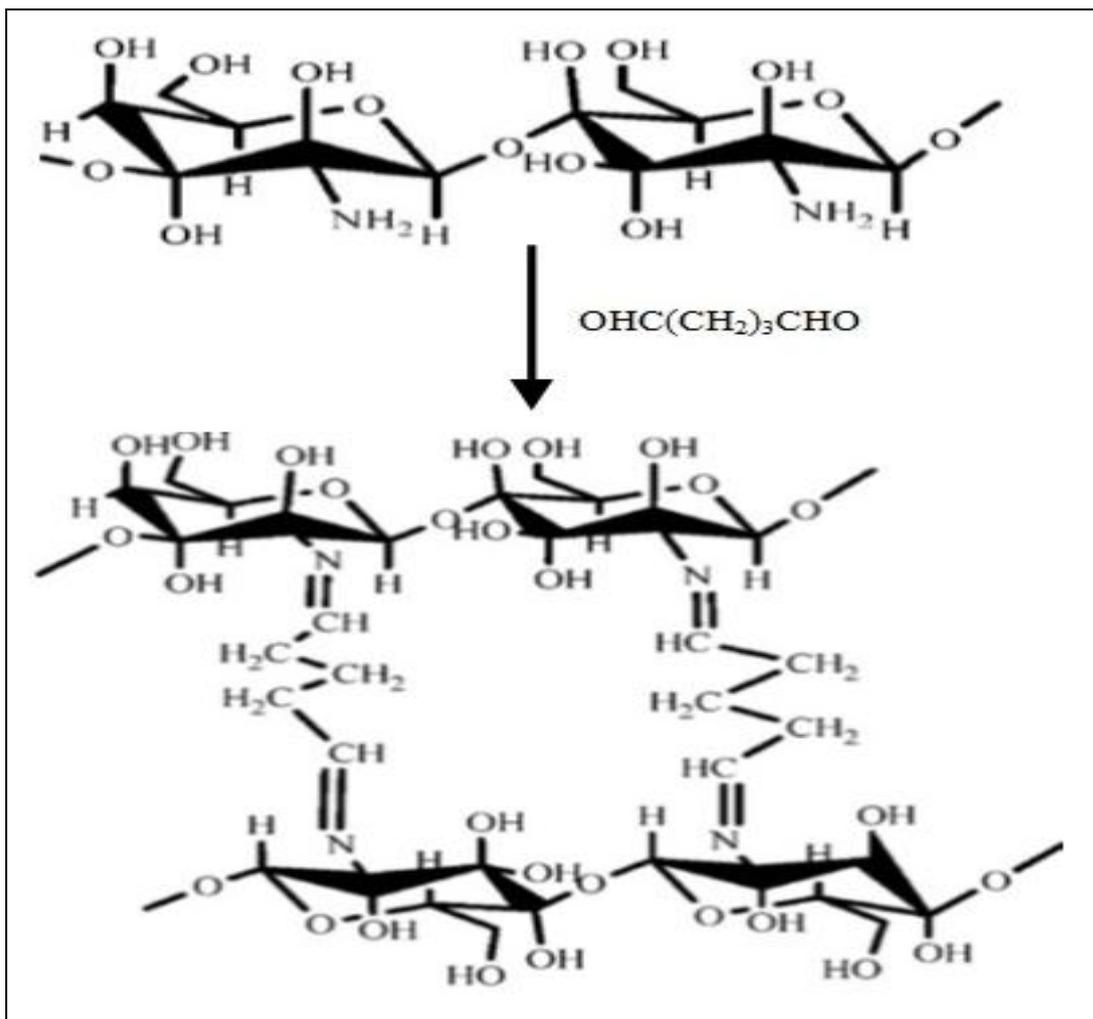


Figure 6: La réticulation du chitosane par le glutaraldéhyde.

V.4.3 Mélange de biopolymères à base de chitosane

La synthèse des mélanges de polymères a beaucoup d'avantage par rapport aux polymères primaires, puisque des caractéristiques spécifiques et des propriétés améliorées peuvent être obtenues systématiquement en variant la composition de ces biopolymères, en plus la réalisation de ces mélanges n'est pas coûteuse par rapport à la formation des copolymères [80].

V.4.3.1 Mélange de biopolymères de charge opposé

Les mélanges de biopolymères de charge opposées sont généralement liés entre eux par des liaisons physiques où par des liaisons chimiques, ces interactions donnent des complexes polyélectrolytes [95]. Le complexe à base de chitosane le plus utilisé par de nombreux groupes de recherche au cours des dernières années, c'est le mélange du chitosane

avec l'alginate, en raison de leur grande stabilité [96], ceci indique les interactions entre les groupements carboxyliques d'alginate de sodium et les groupements amines du chitosane (liaison ionique), lors de la complexation des deux polymères (figure 5) [97].

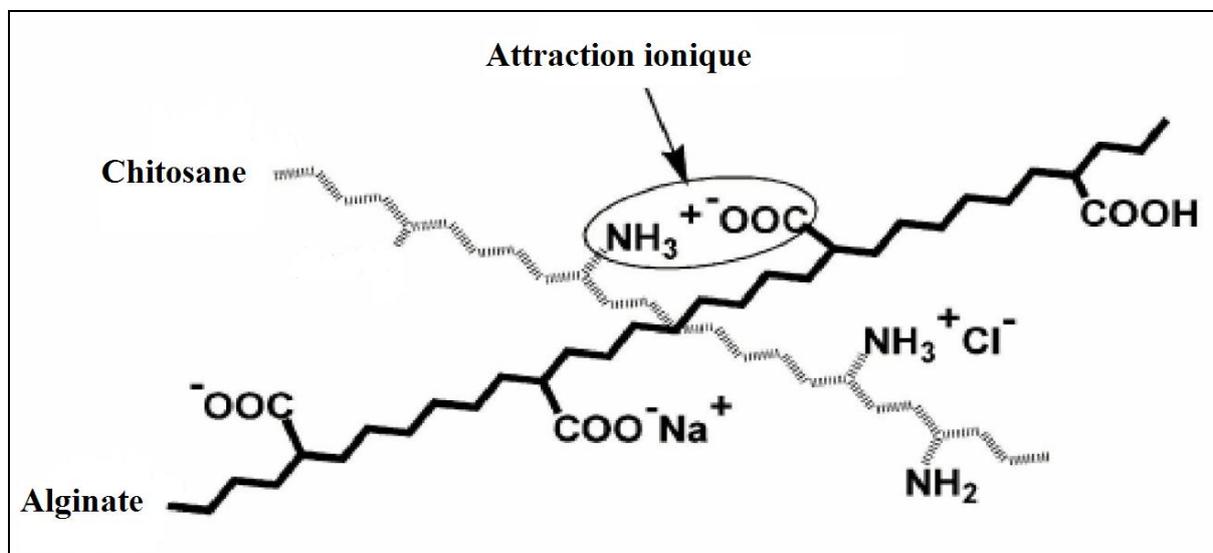


Figure 7: Les interactions ioniques entre le groupe anionique d'alginate de sodium et le groupe cationique du chitosane.

V.4.3.2 Mélange de biopolymère de charge non opposé

Les membranes des mélanges de polymères qui ne sont pas de charges opposées, sont largement étudiées, tels que le mélange du chitosane avec l'alcool polyvinylique [98]. Les mélanges de ces polymères possèdent des propriétés intrinsèques chimiques, physiques, mécaniques et morphologiques de chaque polymère [98].

Le PVA est un polymère non toxique, soluble dans l'eau, biodégradable et biocompatible. De plus, il a une bonne capacité filmogène et une bonne stabilité chimique en raison de la présence des groupements hydroxyles [99]. Les membranes de PVA ont été employées avec succès pour des applications biomédicales [100].

La membrane du mélange de deux ou plusieurs biopolymères naturels (cellulose, amidon, chitosane, chitine, etc.) et de polymères synthétiques (PVA, polystyrène, acide polylactique, etc.) conduit à la formation de nouveaux matériaux composites avec des propriétés améliorées et montrent des applications dans différents domaines [99].

Les membranes du chitosane/PVA ont des excellentes propriétés, grâce aux interactions intermoléculaires spécifiques entre les groupements OH du PVA et les groupements NH_2 du chitosane pour former une liaison ionique $\text{NH}_3^+ - \text{O}^-$ (figure 7) [101].

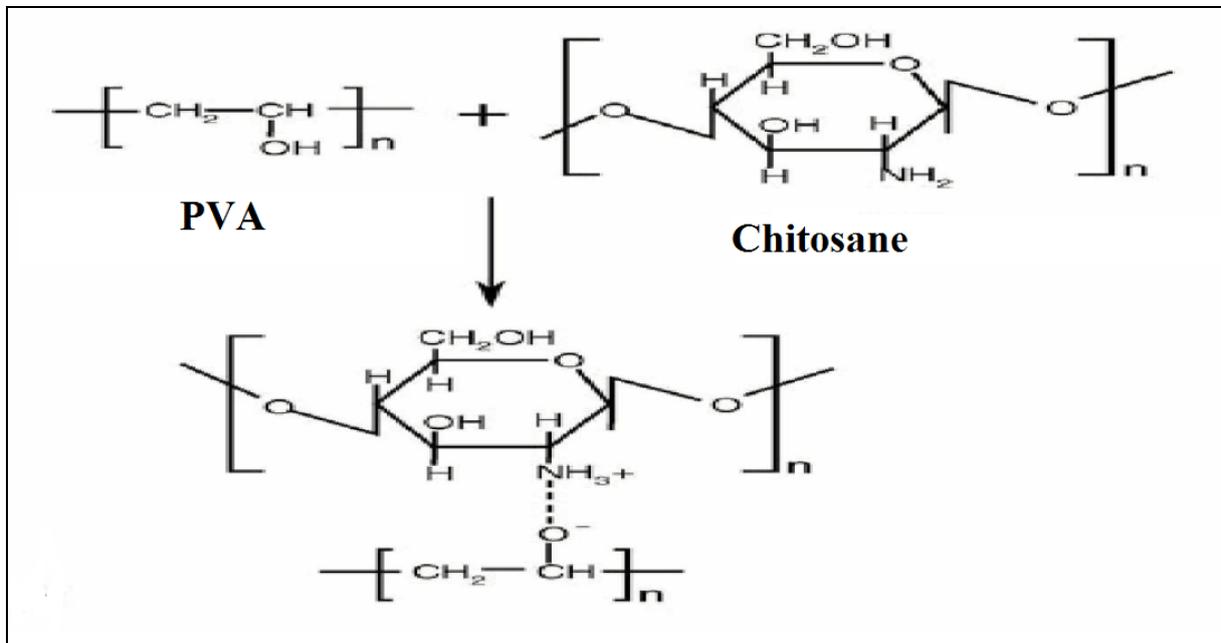


Figure 8: L'interaction ionique entre le chitosane et le PVA.

VI. Les nanocomposites

Un nanocomposites est un matériau multiphasé où une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres [102]. Il contient essentiellement une matrice massive et une phase de renfort nanométrique ayant des propriétés différentes [103].

Le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanometer. On peut les classer, selon la morphologie du renfort qui y est dispersé et plus particulièrement selon le nombre de leur dimension nanométrique [104].

Il existe trois classes de renfort, les feuillets, les nanofibres et les nanoparticules à trois dimensions nanométriques [104].

VI.1 Nanoparticules à une dimension nanométrique: feuillets

Les feuillets possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Le facteur de forme est alors défini comme le rapport de la longueur du feuillet sur l'épaisseur. L'arrangement des

feuilletés et leur orientation vont engendrer les propriétés souhaitées. Cette famille de particules est issue de matériaux naturellement feuilletés. Les principaux précurseurs utilisés pour la fabrication de nanocomposites à matrice polymère sont d'une part les hydroxydes doubles à feuillets et d'autre part, les argiles gonflantes aussi appelées smectites. Ces nanofeuilletés sont caractérisés respectivement par des charges positives et négatives en surface [105].

VI.2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques: nanofibres

Les nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre. La grandeur caractéristique est le facteur de forme. Il est défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre et est souvent supérieur à 100. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone, et des fibres pleines (nanofils) [104].

VI.3 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre, on compte par exemple [105]:

- Les agrégats d'atomes.
- Les fullerènes.
- Les nanoparticules métalliques (or, fer, cobalt, argent, platine, etc.).

Le gain de propriétés physiques particulières (optiques, électriques, magnétiques, etc.) est recherché lors de l'ajout de ce type de particule, le renfort mécanique n'est ici que secondaire [105].

La synthèse des nanoparticules métalliques est devenue un domaine intéressant, en raison de leurs grande variété de caractéristiques qui ont permis des applications très diverses tels que: l'environnement, l'électronique, l'optique et la catalyse [106]. Leur préparation consiste à l'utilisation des polymères comme une phase de fixation en raison de leurs excellentes propriétés [107].

L'incorporation des nanoparticules métalliques dans une matrice polymère est la méthode pour la stabilisation des métaux nanostructurés et pour former des nanocomposites présentant des propriétés optiques, catalytiques et antimicrobiennes [108].

D' autre part, les particules métalliques à l'échelle nanométrique tels que: l'argent, l'or et le titane donnent un grand intérêt dans la recherche car ils ont des propriétés intéressantes [107]. L'argent présente une excellente conductivité électriques et thermiques parmi tous les métaux [109].

Les nanoparticules d'argent ont des applications potentielles tels que dans: la catalyse, l'électronique, la photonique et la photographie [109].

De manière générale, l'introduction ces nanoparticules dans la matrice du polymère, sont réduits par irradiation ultrason, photoréduction, irradiation gamma ou irradiation micro-onde [107]. Dans notre cas on utilise le mélange chitosane/PVA avec les nanoparticules d'argent.

VII. Mécanisme des interactions entre les microorganismes et les métaux

Les microorganismes ont une action directe sur la mobilité des ions métalliques via des processus d'accumulation et de résistances des biomasses en milieu métallifère, différents mécanismes d'interactions pouvant intervenir ont été proposés [110]:

Accumulation à la surface des cellules: les interactions sont liées à des mécanismes physico-chimique, incluant des phénomènes d'adsorption, d'échange d'ions, de complexation et de précipitation avec une biomasse morte ou vivante. Ces mécanismes interviennent directement sur la surface des cellules par l'interaction entre les ions métalliques et les groupes fonctionnels tels que les carboxyles, les phosphates, les hydroxyles, les amines ou les sulfures, présents dans la paroi de la cellule [110].

Accumulation intracellulaire: les métaux essentiels sont prélevés par les microorganismes, sous forme ionique, pour répondre à un besoin physiologique propre du métabolisme. Cela fait par une précipitation intracellulaire des métaux sous forme, par exemple, de phosphates ou une complexation avec des enzymes spécifiques [111].

Accumulation exocellulaire: des métabolites organiques ou minéraux sont sécrétés par les micro-organismes, qui forment avec des ions métalliques des composés insolubles dans l'eau [112].

Selon la nature des interactions et la nature des biosorbants, deux types d'interactions sont à distinguer (passifs ou actifs) [113]:

Chapitre I: *Synthèse bibliographique*

Une accumulation passive, indépendante du métabolisme (vivantes ou mortes), et met en jeu des mécanismes purement physico-chimiques tels que l'échange ionique, la complexation de surface ou la précipitation. Elle est rapide et réversible [111].

Une accumulation dépendante du métabolisme (biomasse vivantes) ou bioaccumulation. Elle est plus lente et généralement inductible [111].

Dans notre travail, on utilise une biomasse morte qui est le chitosane, elle est liée aux interactions indépendants du métabolisme. Ces dernières reposent essentiellement sur les propriétés physico-chimiques et la composition de la paroi cellulaire sous le terme générique de biosorption [48].

Chapitre II

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits utilisés

Dans notre étude, nous avons utilisé différents matériaux tels que:

Le chitosane, l'alcool polyvinylique, le glutaraldéhyde, le nitrate d'argent, le nitrate de cuivre, la glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), l'acide chlorhydrique HCl (37%), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide acétique (CH_3COOH).

I.1 Le chitosane

Le chitosane est un polysaccharide cationique de structure linéaire de N-acétyl-D-glucosamine et de D-glucosamine liés en β - (1-4), il a été utilisé pour synthétiser des membranes à base de chitosane pur et modifié afin d'augmenter la capacité de biosorption de cuivre. Ce chitosane est fourni par Sigma – Aldrich.

I.2 L'alcool polyvinylique (PVA)

Le PVA est un polymère soluble dans l'eau contenant des groupements hydroxyles, se présente sous la forme de cristaux blancs. Il a été utilisé pour former des membranes de mélange chitosane/PVA à différents rapports. Le PVA est un produit fourni par Sigma – Aldrich de poids moléculaire moyen (85000-124000 g/ mole).

I.3 Le glutaraldéhyde

Le glutaraldéhyde ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) c'est un liquide incolore très odorant, il est utilisé comme un agent de réticulation avec le chitosane, de masse moléculaire $M = 100.12$ g/mole et de densité $d = 1.061$.

I.4 Le nitrate d'argent

Le nitrate d'argent AgNO_3 a été utilisé pour préparer des nanoparticules d'argent avec les membranes du chitosane/PVA. Le nitrate d'argent est fourni par Sigma – Aldrich de masse molaire 169.87 g/mole et il est soluble dans l'eau.

I.5 Le nitrate de cuivre

Le nitrate de cuivre est utilisé pour préparer les solutions métalliques. Il est hydraté sous la forme $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de masse molaire 241.6 g/mole.

II. Préparations des membranes

II.1 Préparation du chlorhydrate de glycine

Le chlorhydrate de glycine a été synthétisé selon la référence [114]. Nous avons mélangé 37.5 g de la glycine avec une solution d'acide chlorhydrique HCl (37% en masse) sous agitation magnétique, jusqu'à la dissolution de la glycine. Le mélange a été maintenu à une température de 60 °C pendant 6 heures, et refroidi à la température ambiante. Le produit obtenu est ensuite filtré et lavé avec l'acétate d'éthyle trois fois puis séché, ainsi nous obtenons le chlorhydrate de glycine.

II.2 Préparation de membranes du chitosane/PVA

La préparation des membranes du chitosane/PVA se déroule en plusieurs étapes:

- Préparation d'une solution de chitosane (2% en poids), en mélangeant 2 g de chitosane avec une solution de l'acide acétique à (2% v/v) et avec une solution de chlorhydrate de glycine à (2% v/v), respectivement [114].

- Préparation d'une solution de PVA (10% en poids), en mélangeant 10 g de PVA avec l'eau distillée à 90 °C pendant 4 heures [115].

- La solution de chitosane et la solution de PVA sont mélangées à différents pourcentages (chitosane/PVA (%): 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100) et soumis à une agitation pendant 24 heures. Les mélanges obtenus sont coulées séparément dans des boîtes de pétries et séchées à la température ambiante. Les membranes sont ensuite immergées dans une solution de soude (NaOH 1M), puis les membranes sont lavées avec l'eau distillée et séchées à la température ambiante [115].

La préparation des membranes du chitosane/PVA est schématisée sur la figure 1:

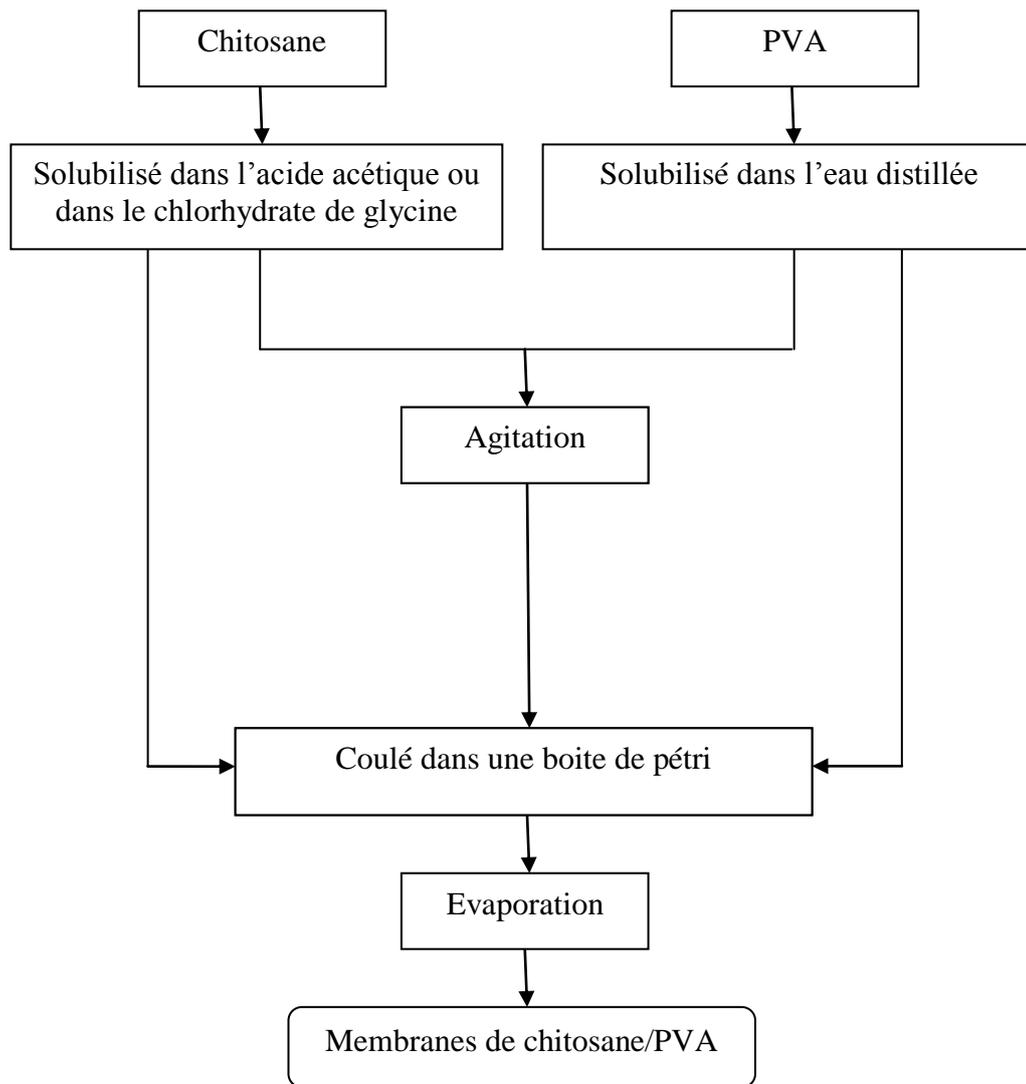


Figure 1: Procédé de la préparation de la membrane du chitosane/PVA.



Photo 1: Membrane du chitosane pur **Photo 2:** Membrane du chitosane pur (chitosane dissous dans l'acide acétique) **Photo 3:** Membrane de PVA pur (chitosane dissous dans la solution de chlorhydrate de glycine)

II.3 Préparation de membranes du chitosane/GLA

La réticulation est initiée par l'ajout d'une solution aqueuse de glutaraldéhyde 0.25% (m/m) à la membrane de chitosane pur [116]. 3g de la membrane de chitosane est immergée dans 50 ml de la solution de glutaraldéhyde à une température de 25 °C pendant 30 minutes. La membrane de mélange chitosane/GLA est lavée avec l'eau distillée et séchée à la température ambiante.

II.4 Préparation de membranes du chitosane/PVA/NPsAg

- La préparation des membranes du chitosane/PVA avec les nanoparticules d'argent s'effectue en plusieurs étapes [117]:

- Préparation d'une solution d'AgNO₃ (10% en poids), en mélangeant 10 g d'AgNO₃ avec l'eau distillée (100 ml).

- Préparation d'une solution de chitosane (2% en poids), en mélangeant 2 g de chitosane avec une solution de l'acide acétique (100 ml) à (2% v/v).

- Préparation d'une solution de PVA (10% en poids), en mélangeant 10 g de PVA avec 100 ml d'eau distillée à 90 °C.

- La solution de chitosane et la solution de PVA sont mélangées (chitosane/PVA: 50/50 en pourcentage) sous agitation.

- La solution de AgNO₃ (la concentration de AgNO₃: 0.5% et 1% en poids) et la solution du chitosane/PVA sont mélangées sous agitation.

- Les mélanges obtenus du chitosane/PVA/NPsAg 0.5% et du chitosane/PVA/NPsAg 1% sont coulées séparément dans des boites de pétries, et irradiés dans un four à micro-ondes à 800W pendant 30 secondes pour former des membranes.

- Les membranes obtenues sont séchés à l'aide d'un lyophilisateur.



Photo 4: Membrane du Chit/PVA/NPsAg 0.5%



Photo 5: Membrane du Chit/PVA/NPsAg 1%

III. Modes opératoires

III.1 Étude de la cinétique de biosorption

Pour déterminer les cinétiques de biosorption, nous mettons en contact dans un bécher 50 ml de la solution métallique avec 50 mg de la membrane à une température $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact et une grande homogénéisation de la solution, la vitesse d'agitation est fixée (vitesse moyenne de l'agitateur). Le pH de la solution est suivi en continu à l'aide d'un pH-mètre d'instrument AD 1030 du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (CIE) (Tlemcen- Algérie).

Des échantillons du surnageant, exempts de biosorbant, sont prélevés en discontinue à des intervalles de temps déterminés et analysés par un spectrophotomètre d'absorption atomique.

III.2 Étude de l'équilibre de biosorption

Pour déterminer l'étude d'équilibre de biosorption, en répétant l'étude de la cinétique de biosorption décrite précédemment pour différentes concentrations en ions métalliques.

IV. Méthodes de caractérisations

Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes de caractérisations suivantes : spectrophotométrie d'absorption atomique, spectroscopie Infra-Rouge, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), rhéomètre, diffraction des rayons X (DRX) et étude de gonflement.

IV.1 Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie par absorption atomique est une technique d'analyse précise, la plus utilisée. Elle permet de doser des éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental [118].

IV.1.1 Principe

Le principe de l'absorption atomique est basé sur la mesure de l'absorption d'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique par un atome en phase vapeur pour se mettre un état excité [118].

L'absorption de ce faisceau est liée à la concentration de l'élément à doser par la relation de Beer-Lambert:

$$A = \text{Log} (I_0/I) = \epsilon L C$$

Où

- A : l'absorbance.
- I_0 : Intensité incidente.
- I : Intensité transmise.
- L : Longueur de la cellule (cm).
- C : Concentration de l'élément (mol.l^{-1}).
- ϵ : Coefficient d'absorption molaire de la solution ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

IV.1.2 Appareillage

Le spectromètre d'absorption atomique comporte cinq constituants essentiels:

- Un générateur de photon : une lampe à cathode creuse qui fournit le spectre des raies de l'élément à doser, elle contient une anode en tungstène et une cathode creuse cylindrique dans un tube de verre qui contient un gaz inerte.

- Une cellule d'absorption : elle est constituée d'un nébuliseur et d'un bruleur, l'aspiration de l'échantillon en solution se fait par un capillaire, pulvérisé dans un aérosol constitué de fines gouttelettes, et produisant un gaz d'atomes libres. La température de la flamme (environ 2300 °C), produite par un mélange air/acétylène, conditionne l'atomisation de l'élément.

- Un monochromateur : est un dispositif optique, il est utilisé pour sélectionner la longueur d'onde caractéristique de l'élément.

- Un détecteur photomultiplicateur : d'une part, il transforme en électron les photons émis par le rayonnement, et d'autre part, amplifie ces électrons pour produire un courant au nombre de photons incidents.

- Un circuit électronique : qui permet de traiter et afficher les données obtenues en absorption.

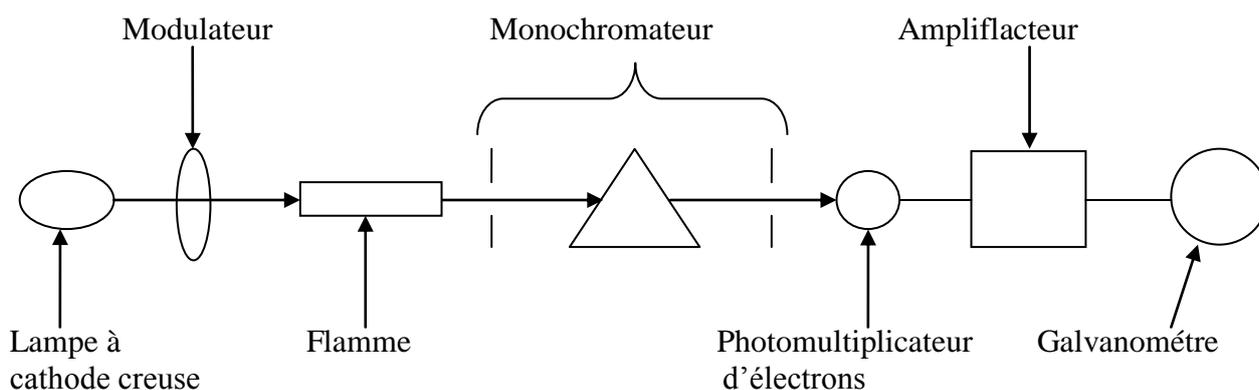


Figure 2: Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique.

IV.1.3 Protocole de dosage

Le protocole de dosage des métaux lourds par la méthode de la spectroscopie d'absorption atomique se déroule en plusieurs étapes [48]:

- Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser.
- Chauffer la lampe sélectionnée.
- Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur.
- Régler le zéro du détecteur en absence de radiation.
- Etalonner l'appareil.
- Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration.

- Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration en fonction de la courbe d'étalonnage.

IV.1.4 Avantages de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique présente les avantages suivants [48]:

- Méthode sélective et universelle.
- Dosage de faibles concentrations de l'ordre de quelques ppm.
- Grande sensibilité.
- Faible quantité de l'échantillon.
- Bonne précision.
- Analyse rapide.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil de spectromètre d'absorption atomique de type PERKIN ELMER 900 H (photo 6), au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (CIE) (Tlemcen- Algérie).



Photo 6: Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN ELMER 900 H.

IV.2 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge est utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées [119].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires pour une fréquence bien déterminée. Lorsque ces constituants sont irradiés par un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, il y a alors absorption d'énergie qui s'accompagne d'une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [120].

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types

(vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois régions [119]:

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra-Rouge de type Cary 640 FTIR Spectrophotometer (photo 7), au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécule (LRM) (Tlemcen, Algérie). Le spectre obtenu a été enregistré entre 4000 et 400 cm^{-1} .



Photo 7: Spectroscopie Infra-Rouge de type Cary 640 FTIR Spectrophotometer

IV.3 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion et de dégradation thermique des différentes catégories de matériaux [121]. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence.

Chapitre II : *Partie expérimentale*

L'appareil de DSC (DSC 2000) (photo 8) a été utilisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécule (LRM) (Tlemcen, Algérie). Des échantillons de membranes (6-10 mg) contenus dans des creusets en aluminium ont été chauffés, la gamme de température était de -10°C à 250°C. Nous avons effectué un seul balayage pour chaque échantillon avec une vitesse de chauffage et de refroidissement est 10°C /min, sous un flux d'azote.

Cette technique repose sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de l'échange de chaleur entre l'équipement et l'échantillon dépend de la nature endothermique ou exothermique de la transformation physique. En mesurant cette différence de flux de chaleur entre la référence et l'échantillon, l'appareillage de DSC peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Des changements de phase tels que les transitions vitreuses peuvent donc être détectés [122].



Photo 8: L'appareil de DSC (DSC 2000).

IV.4 Rhéomètre

Le rhéomètre est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie d'un fluide, qui est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte extérieure, il applique un cisaillement à l'échantillon [123].

Un rhéomètre est constitué d'un axe de rotation lié à un moteur qui peut être soit à vitesse imposée, soit à un couple imposé et d'une cellule de mesure. La cellule est composée d'une partie fixe (stator) et d'une partie mobile (rotor). Le fluide à étudier est confiné entre le rotor et le stator dans une zone appelés entrefer. Les écoulements sont bien définis, utilisant généralement les géométries de cylindres coaxiaux ou cellule de couette, plan-plan ou plan-cône [123].

Dans notre travail, Nous avons étudié les propriétés rhéologiques des membranes de chitosane pur et des membranes du chitosane/PVA à différents pourcentages. Cette étude a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre HAAKE MARS Modular Advanced Rheometer System,

au Laboratoire Rhéologie et Procédés (Grenoble, France) (photo 9), en utilisant une géométrie plan-cône. La température de mesure est maintenue à 25°C. Ce balayage a permis d'obtenir la viscosité dynamique $[\eta]$, ainsi que G' (module de conservation), la composante élastique et G'' (module de perte), la composante visqueuse du module complexe G^* .

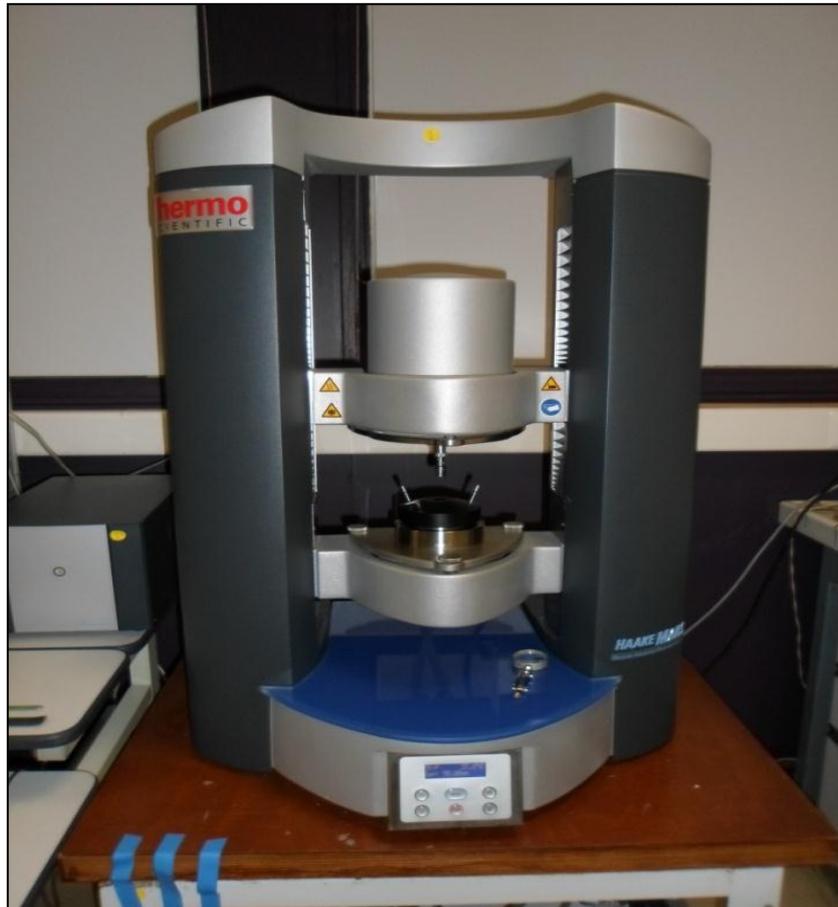


Photo 9: Rhéomètre HAAKE MARS.

IV.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction [120].

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 (l'université de Tlemcen, Algérie) de géométrie θ - θ équipé d'une anticathode de

Chapitre II : *Partie expérimentale*

cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54187 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle (photo 10).

Les échantillons sont déposés sur un porte échantillon. L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus [119].

Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer [120]:

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

- d : la taille moyenne des cristallites (\AA).
- k : la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites).
- λ : la longueur d'onde du faisceau incident (\AA).
- β : la largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage (rad).
- θ : l'angle de Bragg.

Pour avoir une bonne précision, nous appliquons la correction pour la longueur instrumentale du diffractomètre selon la formule de Warren [124].

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2}$$

avec β_{inst} déterminée à l'aide d'une référence bien cristallisée.

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s.



Photo 10 : Diffractomètre Rigaku MiniFlex 600.

IV.6 Etude du gonflement

Etant donné que les membranes préparées seront destinées à des applications où elles seront en contact avec des solutions aqueuses ou à d'autres fluides absorbent l'eau par interaction avec les groupements hydrophiles, le comportement en gonflement de ces membranes présente une grande importance.

Pour mesurer la capacité de gonflement, les membranes du chitosane pur, du chitosane/PVA et du chitosane/GLA sont pesées à l'état sec et immergées dans l'eau distillée à la température du laboratoire. Après chaque 10 minute, les membranes sont mises sur des filtres pour éliminer l'excès d'eau puis pesées.

Chapitre II : *Partie expérimentale*

La capacité de gonflement est calculée comme suit [115]:

$$S\% = [(M_t - M_0)/M_0] \times 100$$

Où :

- S% : pourcentage de gonflement.
- M_t : masse de la membrane au temps t.
- M_0 : masse de la membrane sèche au temps $t = 0$.

Chapitre III

***CARACTERISATION
PHYSICO-CHIMIQUE DE
MEMBRANES***

I. Caractérisation physico-chimique des membranes

I.1 Analyse par spectroscopie Infra-Rouge

L'analyse spectrale est effectuée dans le but d'étudier les différentes interactions entre le chitosane/PVA, chitosane/GLA et chitosane/PVA/NPsAg, en identifiant leurs bandes d'absorption. Elle peut aussi vérifier le déplacement de leurs valeurs une fois mélangés. Cette variation peut être due à des modifications chimiques ou physiques induites par les interactions entre ces polymères.

I.1.1 Analyse des membranes du chitosane/PVA

Les spectres obtenus par spectroscopie Infra-Rouge pour les membranes de chitosane pur et de chitosane modifié (chitosane/PVA) sont illustrés sur les figures (1-a) et (1-b), chitosane dissous dans l'acide acétique et chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine, respectivement.

Les spectres montrent une bande qui se trouve à 3295 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison O-H et N-H. Les bandes d'absorption à 1065 cm^{-1} et à 2918 cm^{-1} , sont désignées respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons C-O-C et C-H. Il apparaît également deux bandes d'absorption à 1559 cm^{-1} et 1646 cm^{-1} qui correspondent à la déformation de la liaison N-H des amines et l'élongation de la double liaison C=O des amides, ces bandes d'absorption sont les plus caractéristiques du chitosane [125].

Lors de l'ajout de PVA, il y a des changements observés dans le spectre de la membrane du chitosane pur dans laquelle on constate l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1419 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de déformation de la liaison CH-OH [125]. Avec l'augmentation de la quantité de PVA dans le mélange, l'intensité de la bande d'absorption à 1559 cm^{-1} diminue. Ceci peut être expliqué par l'interaction des groupements OH du PVA avec les groupements NH_2 du chitosane se fait principalement par liaison ionique [101].

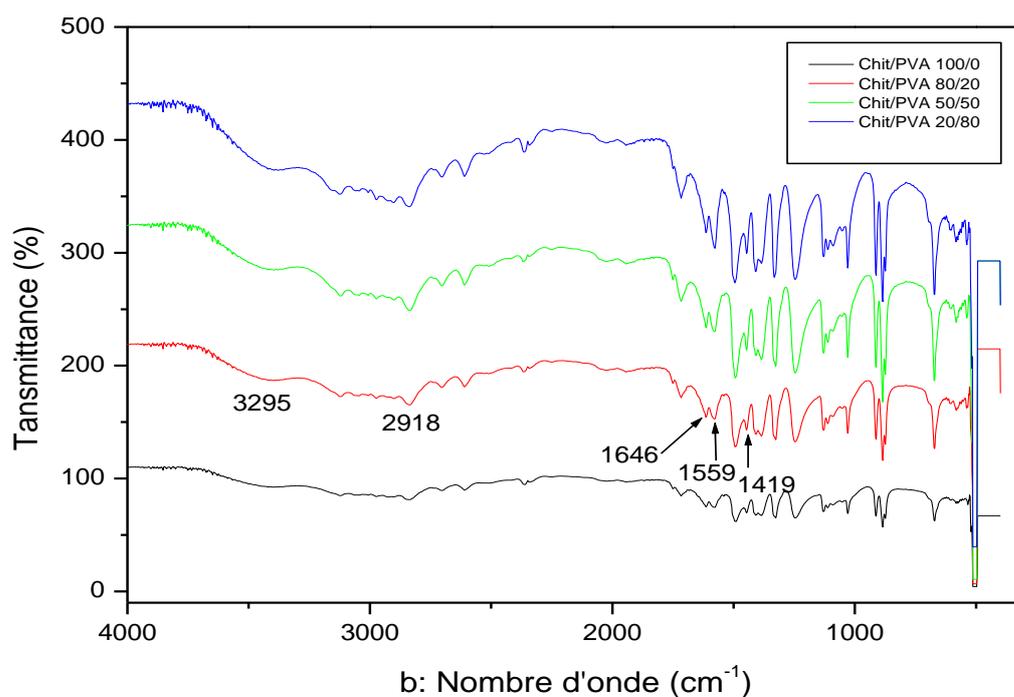
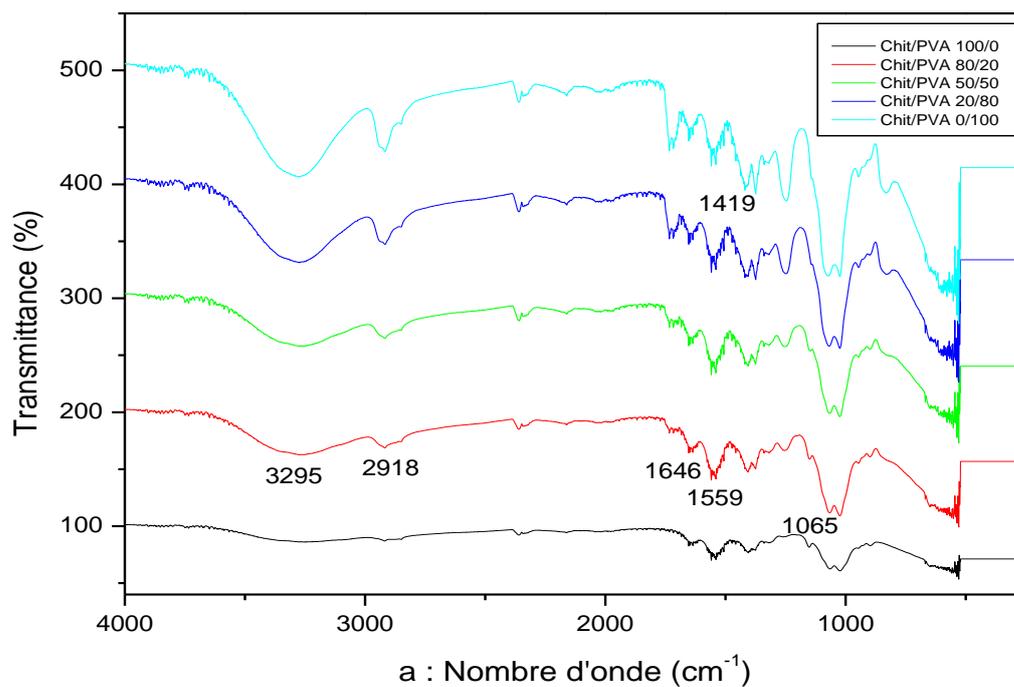
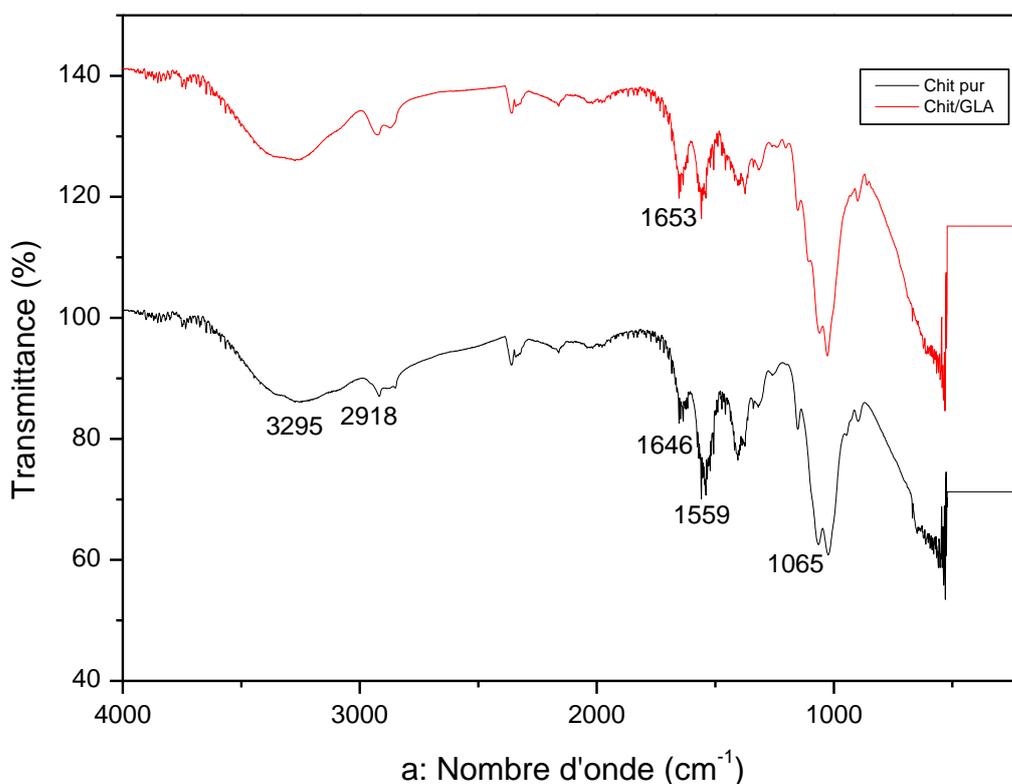


Figure 1: Spectre Infra-Rouge de la membrane chitosane/PVA: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

I.1.2 Analyse des membranes du chitosane/GLA

En comparant les spectres infrarouges des membranes du chitosane pur et du chitosane réticulé (figure 2-a et 2-b), on remarque une diminution de l'intensité de la bande à 1559 cm^{-1} . Cette diminution est due aux groupements amines du chitosane qui sont impliqués dans la formation des liaisons imines covalentes pendant la réticulation. Une augmentation de la bande d'absorption à 1653 cm^{-1} est due aux groupements imines ($\text{C}=\text{N}$) [9].



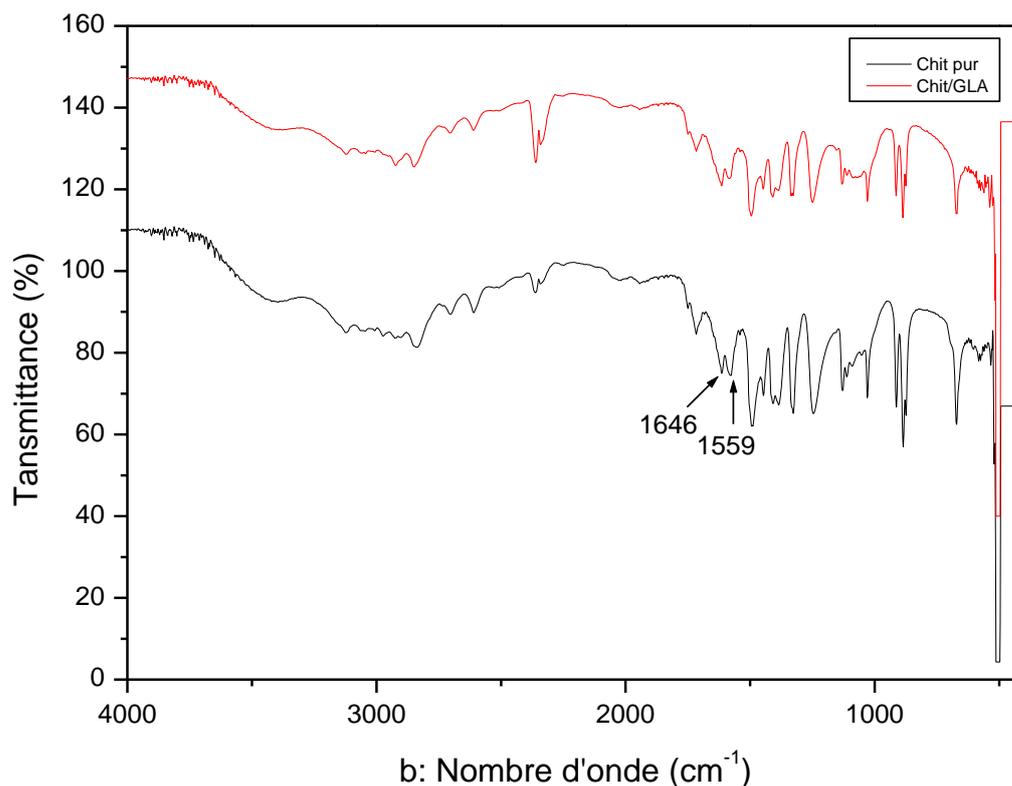


Figure 2: Spectre Infra-Rouge de la membrane chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

I.1.3 Analyse des membranes du chitosane/PVA/NPsAg

Les spectres Infra-Rouge des membranes du chitosane/PVA/NPsAg sont présentés dans la figure 3. Les spectres montrent une bande d'absorption qui se trouve à 3300 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison O-H et N-H, une bande d'absorption à 1080 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison C-O-C et une bande d'absorption à 1400 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de déformation de la liaison CH-OH. Il apparaît deux bandes d'absorption à 1525 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} qui correspondent à la déformation de la liaison N-H et l'élongation de la double liaison C=O.

Lors de l'incorporation des nanoparticules d'argent dans le mélange chitosane/PVA, on observe une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 1400 cm^{-1} , et cela peut être expliqué par une interaction entre les ions d'argent et les groupements OH [117].

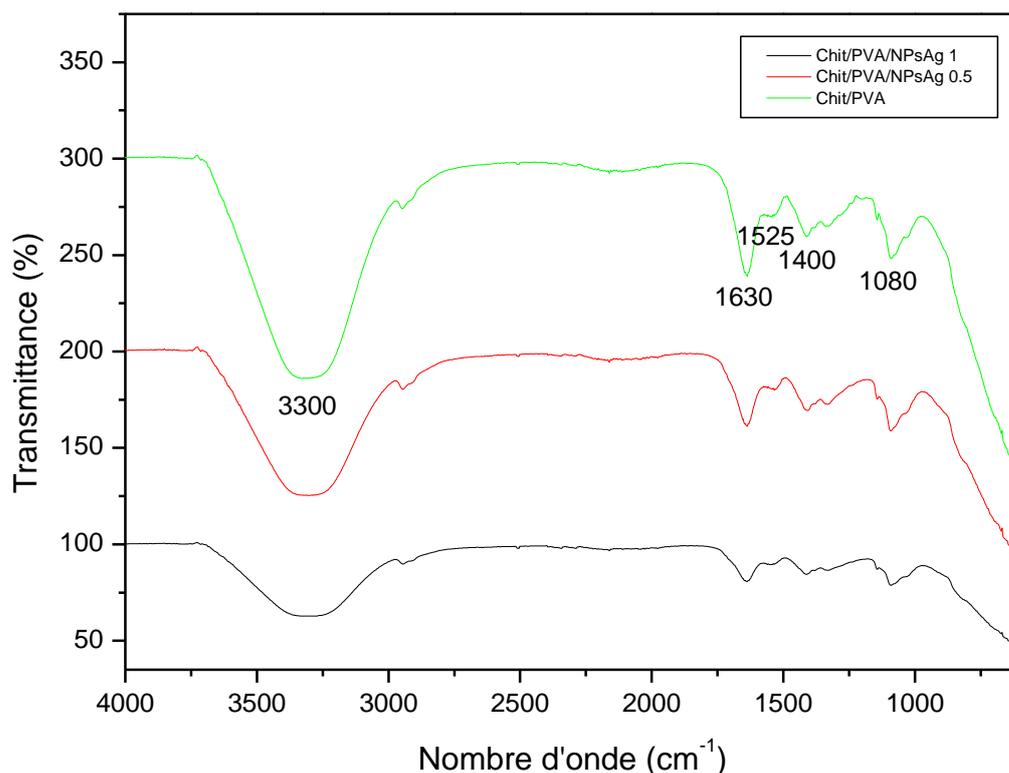


Figure 3: Spectre Infra-Rouge des membranes du chitosane/PVA/NPsAg.

I.2 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

I.2.1 Analyse des membranes du chitosane/PVA

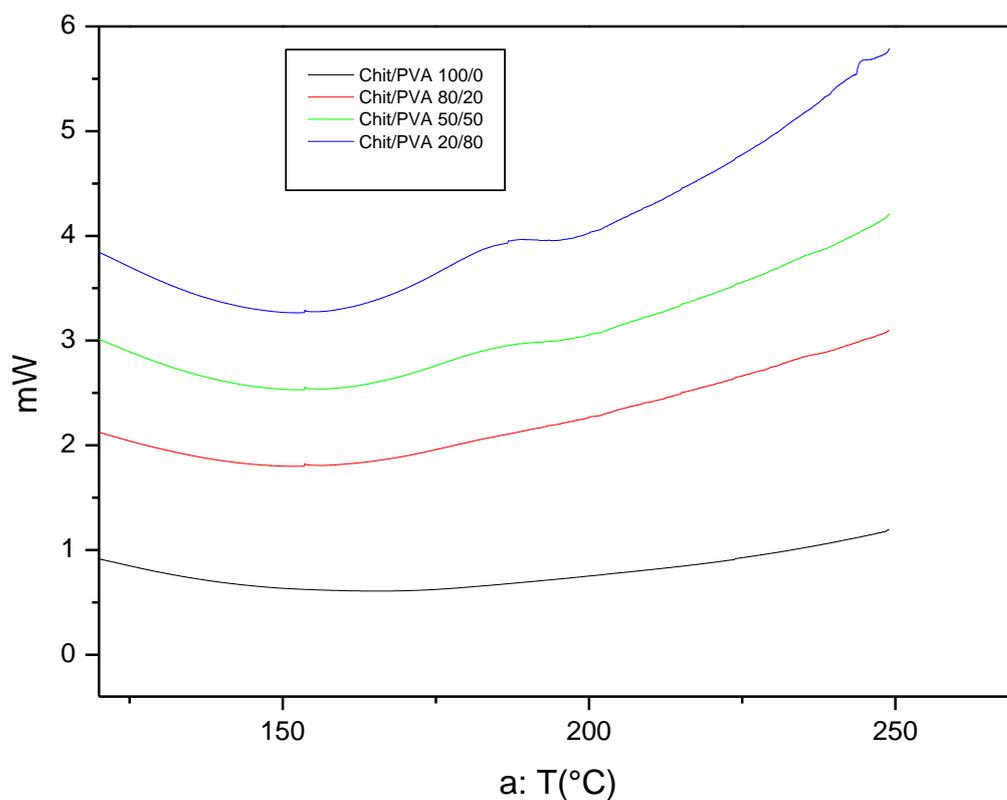
Les figures (4-a) et (4-b) montrent les courbes DSC de la membrane du chitosane/PVA à différents pourcentages.

La courbe DSC de la membrane de PVA pur montre un pic endothermique autour de 230 °C correspondant au point de fusion apparent des cristallites du PVA, tandis que la membrane du chitosane pur n'a montre aucun pic de fusion ceci peut être expliqué que la plupart des polysaccharides ne fondent pas, mais se dégradent lors d'un chauffage au-dessus d'une certaine température [126]. Le point de fusion de PVA est proche de la valeur rapportée dans la littérature. Par exemple, Yang et al. [127] a rapporté un pic endothermique de fusion à 223 °C, Shi et al. [128] a démontré un pic endothermique à 230 °C et Yang et al. [129] a rapporté un pic endothermique à 228.3 °C.

Chapitre III : *Caractérisation physico-chimique de membranes*

Le pic devient plus petit avec la diminution de la quantité de PVA. Il convient à noter que la position des pics change en allant vers une température plus basse à environ 190 °C (figure 4-a) et 220 °C (figure 4-b). La raison est toujours attribuée aux interactions entre les deux polymères [126].

Ceci a démontré que l'ajout de PVA pouvait augmenter la cristallinité des membranes du chitosane/PVA [125].



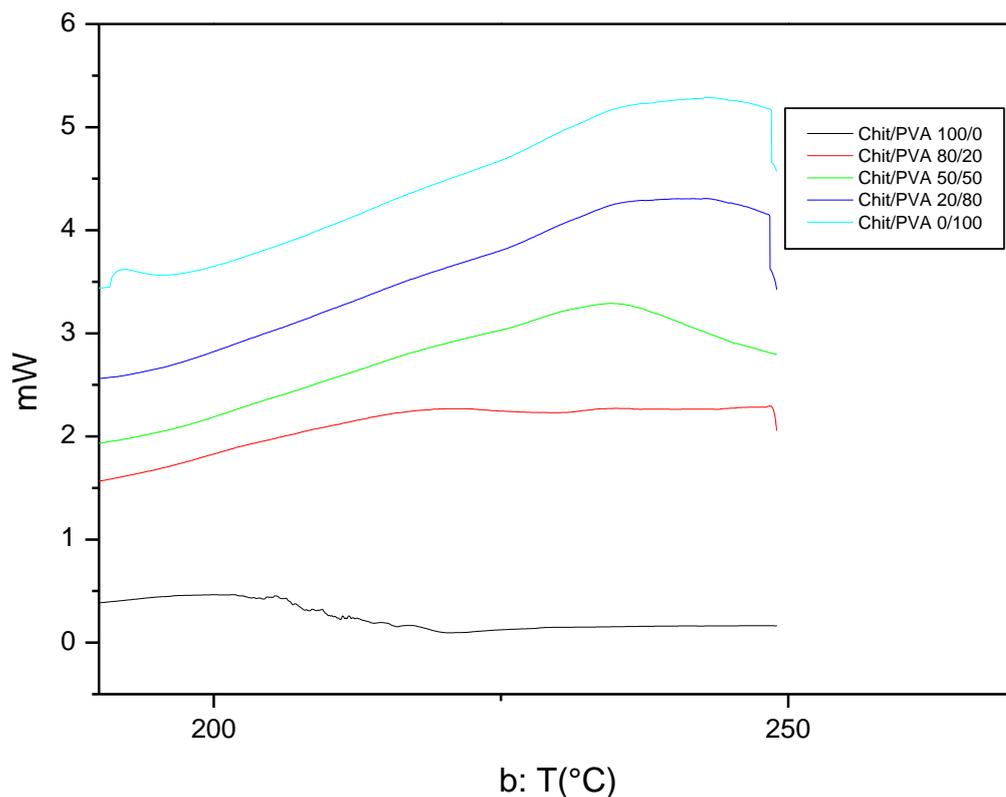


Figure 4: Courbes DSC de la membrane chitosane/PVA: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

I.2.2 Analyse des membranes du chitosane/GLA

La Figure 5, présente les courbes DSC de la membrane du chitosane pur et du chitosane/GLA (chitosane dissous dans l'acide acétique), il n'y a aucun changement du comportement thermique de la membrane du chitosane pur et de la membrane du chitosane réticulé.

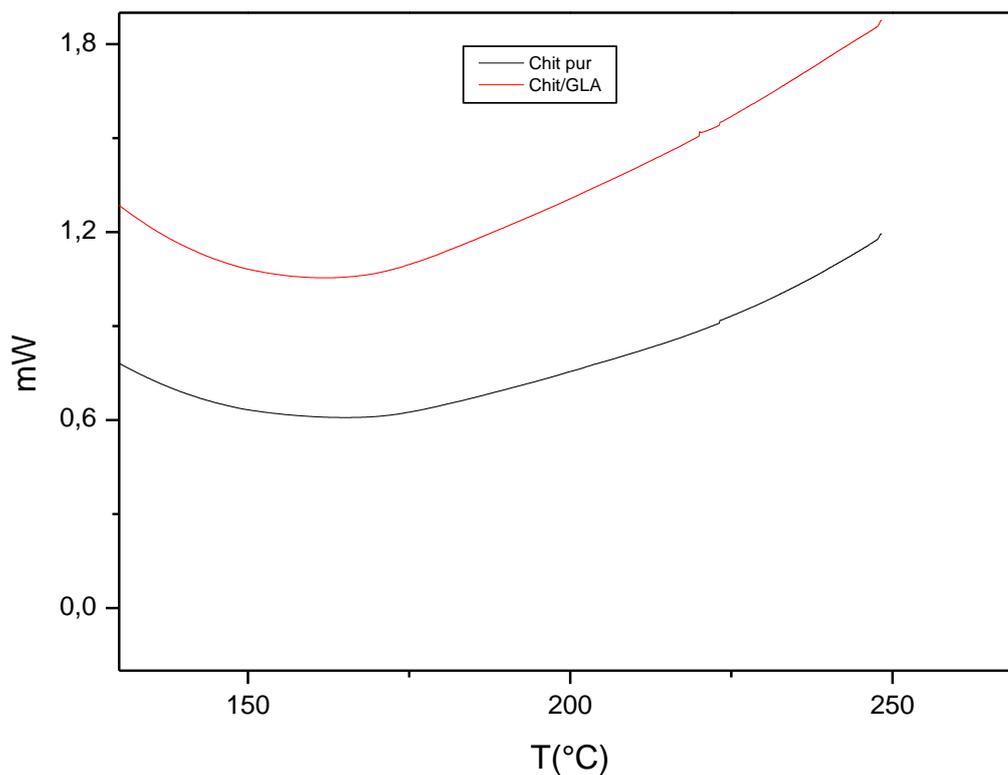


Figure 5: Courbes DSC de la membrane du chitosane pur et du chitosane/GLA (chitosane dissous dans l'acide acétique).

I.2.3 Analyse des membranes du chitosane/PVA/NPsAg

La Figure 6, montre les courbes DSC de la membrane du chitosane/PVA et du chitosane/PVA/NPsAg.

La courbe DSC de la membrane du chitosane/PVA montre un pic exothermique autour de 205 °C. Lors de l'ajout des nanoparticules d'argent dans le mélange chitosane/PVA, le pic est devenu plus grand. Ceci a démontré que l'incorporation des NPsAg pouvait augmenter la stabilité thermique de polymère [130].

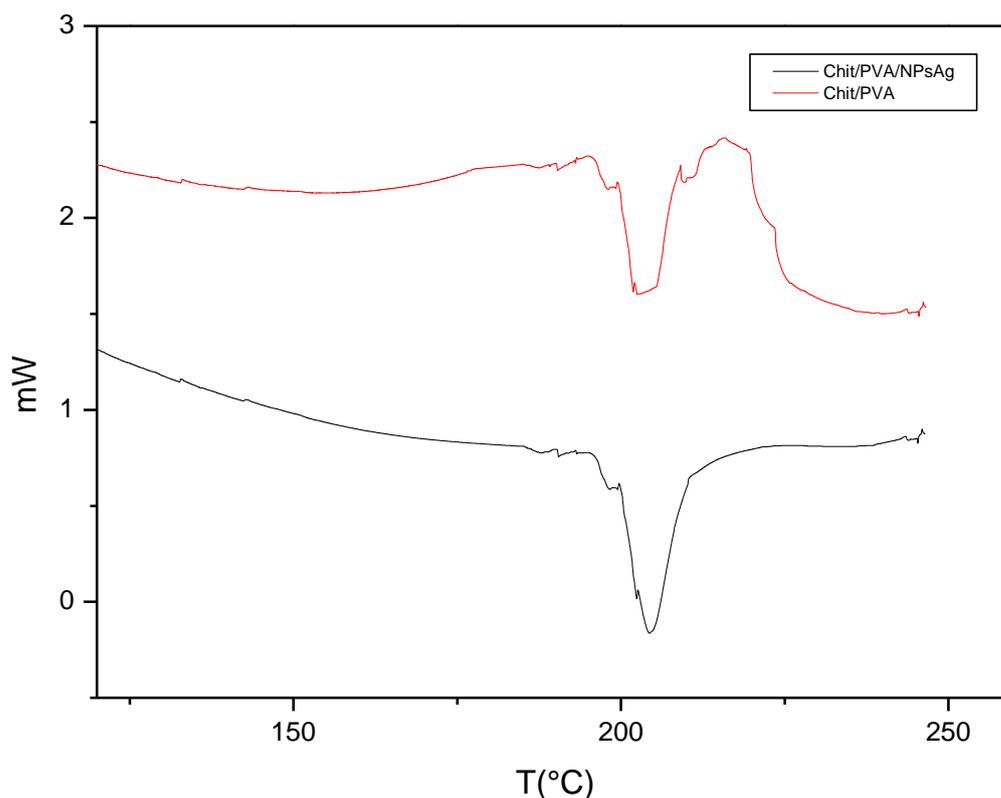


Figure 6: Courbes DSC de la membrane du chitosane/PVA et du chitosane/PVA/NPsAg.

I.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier les composés cristallins. Les spectres DRX pour les membranes du chitosane/PVA et du chitosane/PVA/NPsAg sont regroupés dans la figure 7.

Le spectre DRX du chitosane/PVA montre un pic cristallin à $2\theta = 19.5$ qui désigne l'interaction entre le chitosane et le PVA et un autre pic large à $2\theta = 40^\circ$ qui indique la structure cristalline du chitosane/PVA [125].

Pour le mélange chitosane/PVA/NPsAg, on observe l'apparition d'un pic à environ $2\theta = 38^\circ$ et l'autre pic à environ $2\theta = 42^\circ$ indiquant les phases cubiques standard d'argent [117].

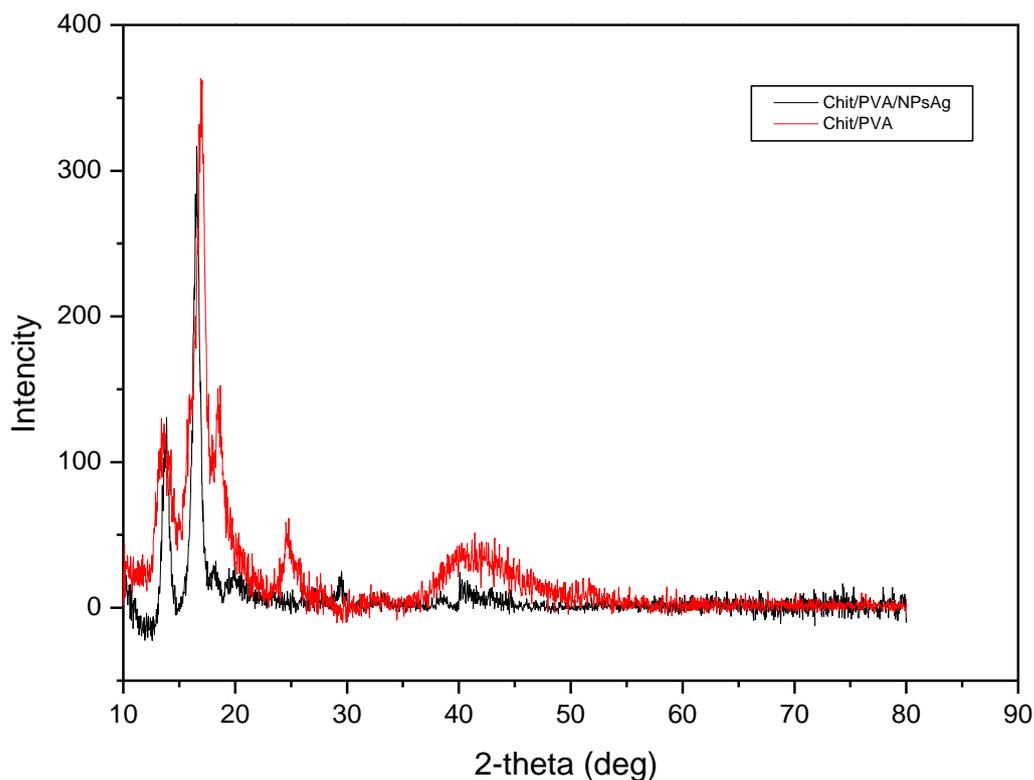


Figure 7: Courbes DRX de la membrane du chitosane/PVA et du chitosane/PVA/NPsAg.

I.4 Propriétés rhéologiques des membranes

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques des membranes du chitosane/PVA à différents pourcentages dans le cas du chitosane dissous dans l'acide acétique.

La figure 8, présente la variation de la viscosité en fonction de la fréquence. Elle montre d'une part une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la fréquence pour toutes les membranes et d'autre part une augmentation de la viscosité avec l'augmentation de la quantité du chitosane dans le mélange.

La figure 9, montre la variation des modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence. On constate une augmentation des modules dynamiques avec l'augmentation de la quantité du chitosane dans le mélange, ce qui indique l'augmentation le caractère de gel, beaucoup plus élastique avec une plus haute résistance [131].

Le module de conservation G' est un indicatif de la force du gel, ses valeurs sont supérieure a celle du module de perte G'' pour les membranes du chitosane pur,

chitosane/PVA 50/50% et chitosane/PVA 80/20%, ce qui indique la formation des mélanges avec un caractère de gel [131].

L'évolution du module de conservation G' est similaire à celle du module de perte G'' pour la membrane de PVA pur, indiquant un caractère de type liquide [131].

La membrane du chitosane/PVA 20/80% possède des valeurs G'' supérieure a celle de G' , à haute fréquence. Ce type de comportement montre un caractère visqueux [131].

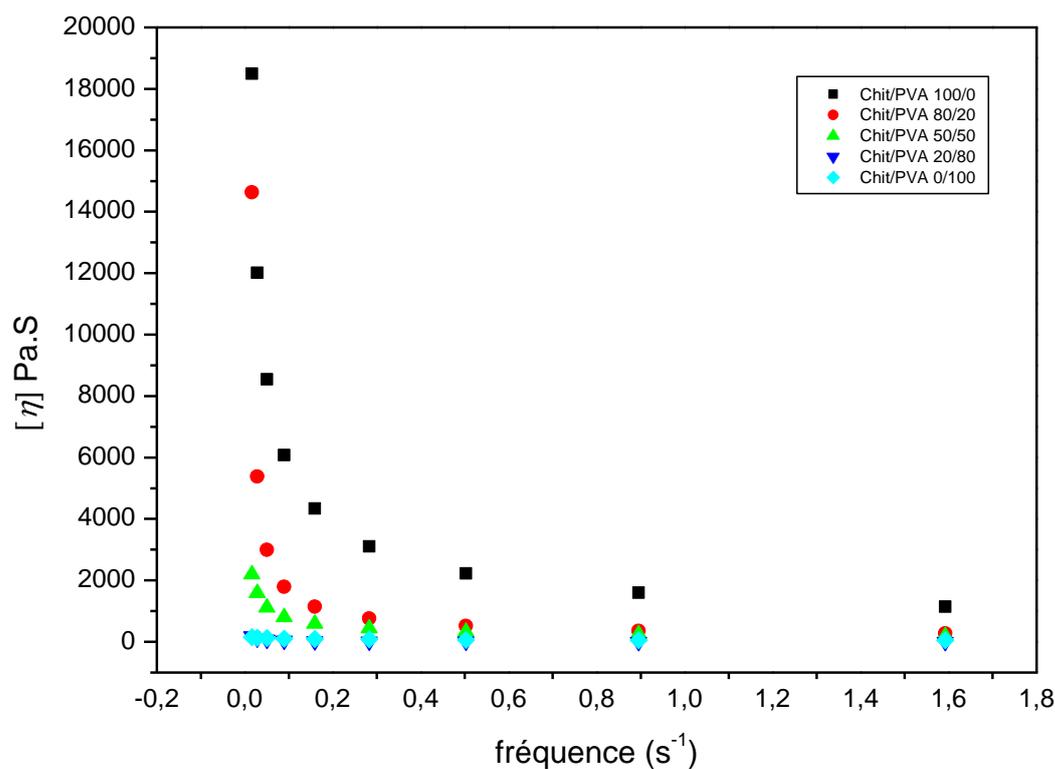


Figure 8: Variation de la viscosité en fonction de la fréquence.

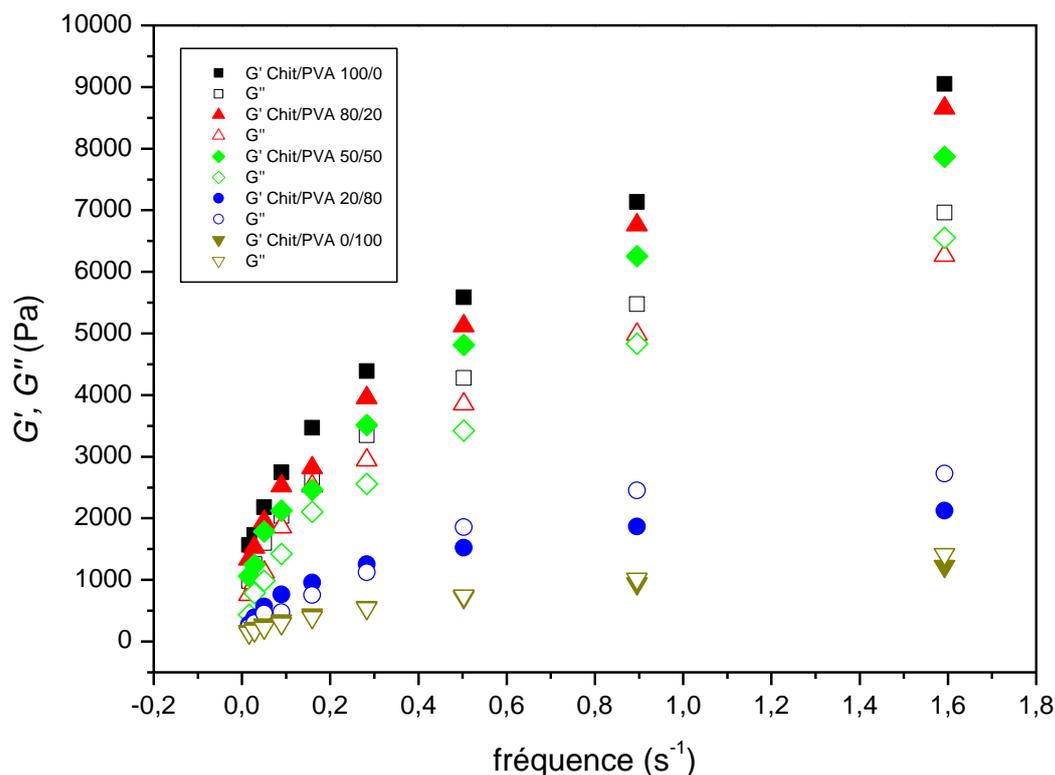


Figure 9: Variation de G' et G'' en fonction de la fréquence.

II. Etude de gonflement

II.1 Le mélange chitosane/PVA

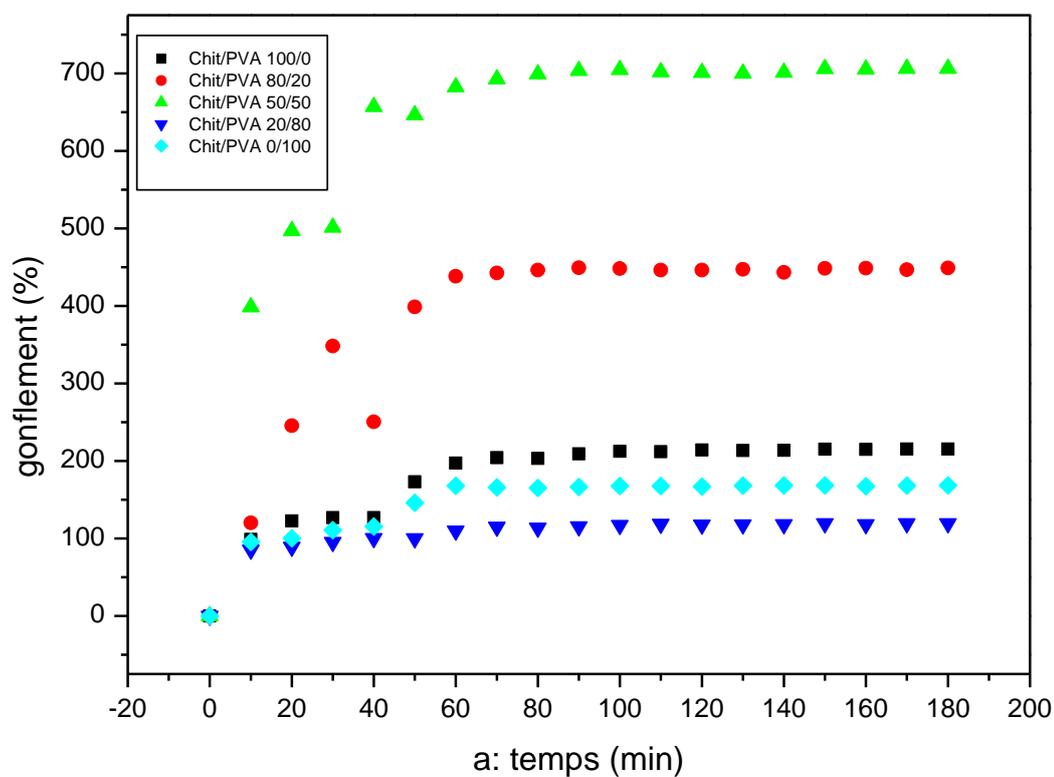
Les figures (10-a) et (10-b) représentent les courbes cinétiques de gonflement des membranes du chitosane/PVA à différents pourcentage. Elles présentent des allures similaires caractérisées par une forte augmentation de gonflement dès les premières minutes de contact solution-membranes, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

D'après les deux figures, on constate que l'ajout de PVA améliore la capacité de gonflement, car les propriétés mécaniques de mélange sont améliorées [132-133]. Lorsque le pourcentage de PVA dépasse 50% (atteint 80%), le gonflement diminue à nouveau, et cela peut être expliqué par la diminution de porosité de ces membranes à cause de la diminution du pourcentage du chitosane dans le mélange [80]. En plus, le caractère hydrophile du chitosane est dû à la présence de groupes amines libres sur le carbone C2 et pendant le mélange de chitosane avec le PVA, un nombre substantiel de groupements amines libres est bloqué par les

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique de membranes

chaînes croissantes du PVA. Ces changements sont également responsables de la diminution du gonflement [80].

Le meilleur rendement de gonflement est le rapport 50% de PVA que ce soit le chitosane dissous dans l'acide acétique ou le chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.



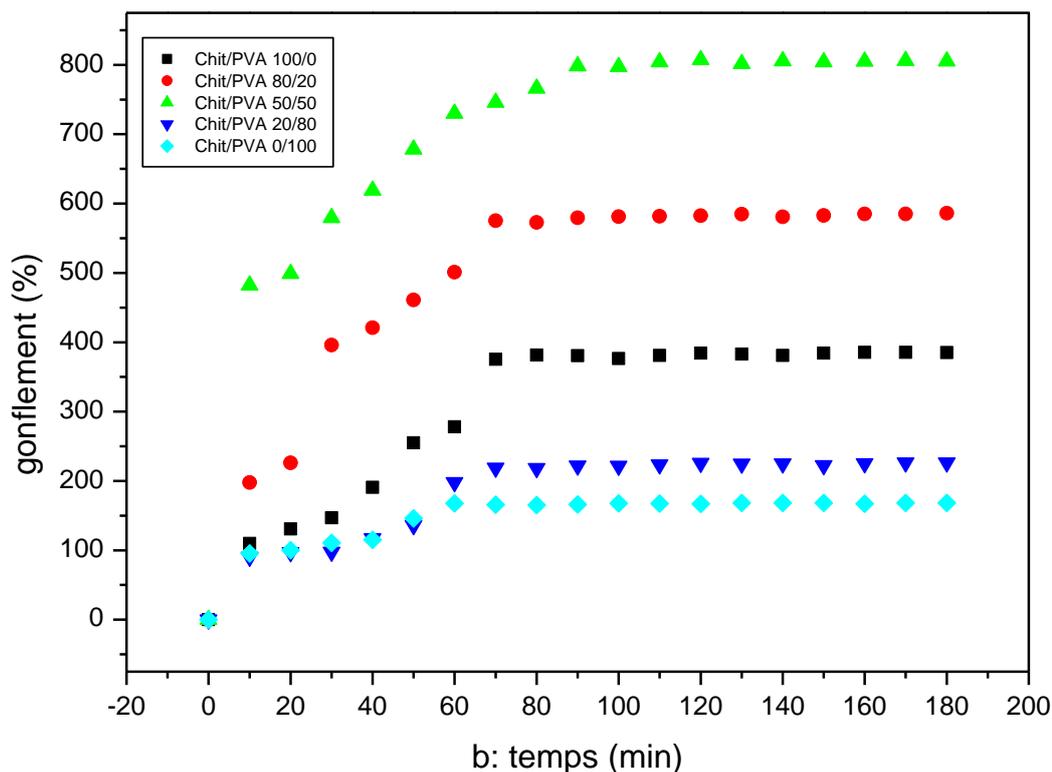


Figure 10: Influence du pourcentage de PVA sur le gonflement de la membrane du chitosane, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Les figures (11-a) et (11-b) représentent l'histogramme de gonflement des membranes du chitosane/PVA à différents pourcentage.

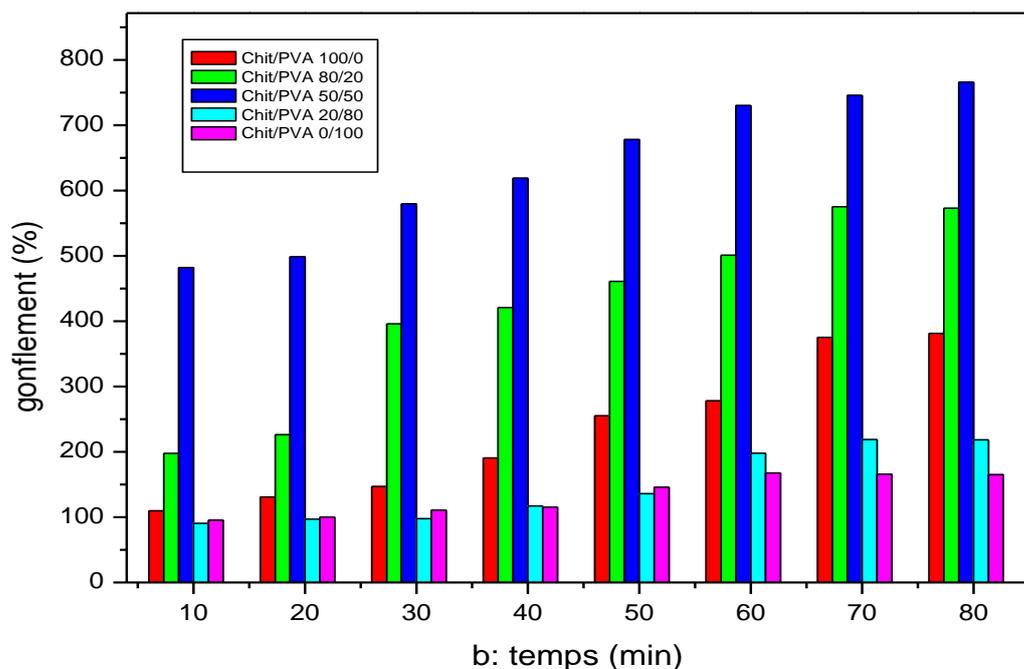
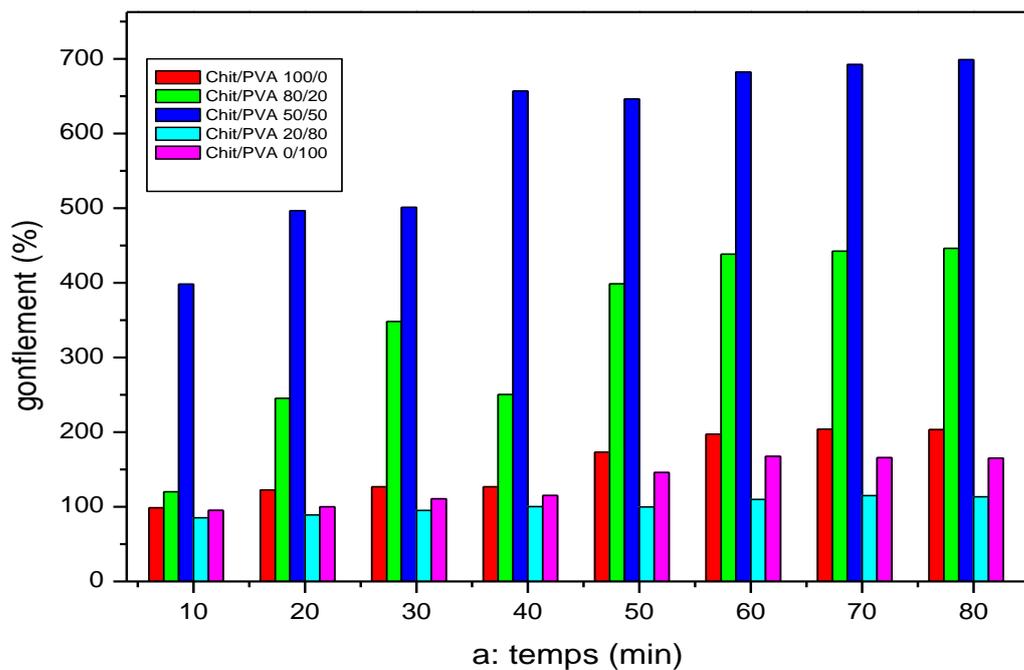
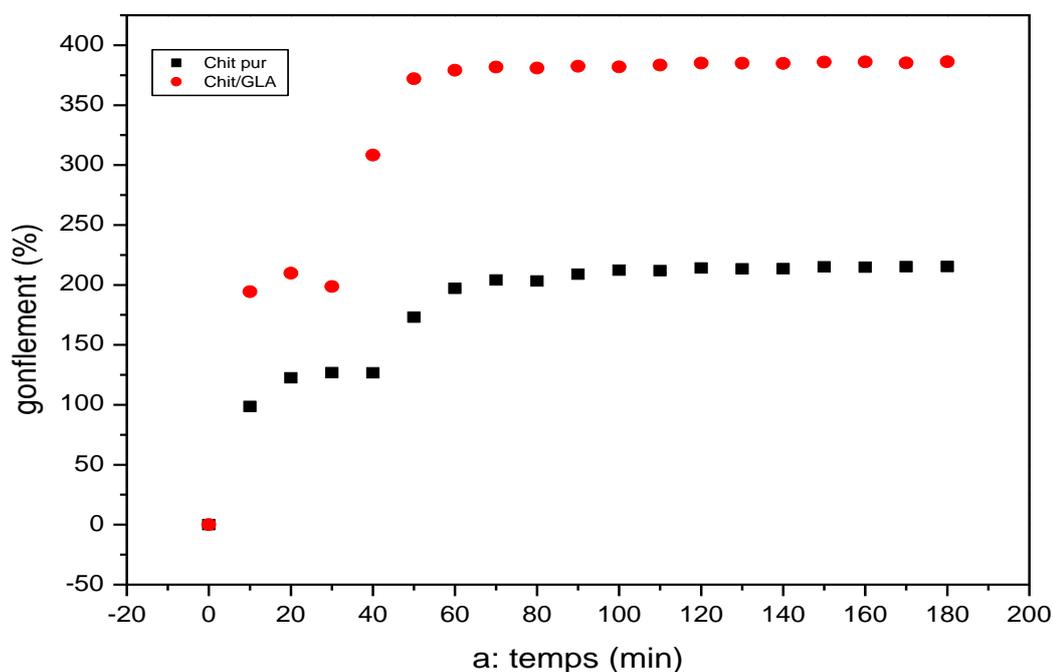


Figure 11: Histogramme de gonflement des membranes du chitosane/PVA: 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100%, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

II.2 Le mélange chitosane/GLA

Les figures (12-a) et (12-b) représentent les courbes cinétiques de gonflement des membranes du chitosane pur et du chitosane/GLA séparément, chitosane dissous dans l'acide acétique et chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine, respectivement. Elles montrent que les courbes ont la même allure caractérisée par une augmentation rapide de gonflement dès les premières minutes de contact membrane-solution, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Nous remarquons que l'ajout d'un agent de réticulation à la membrane du chitosane améliore capacité de gonflement, grâce au réseau de réticulation [134].



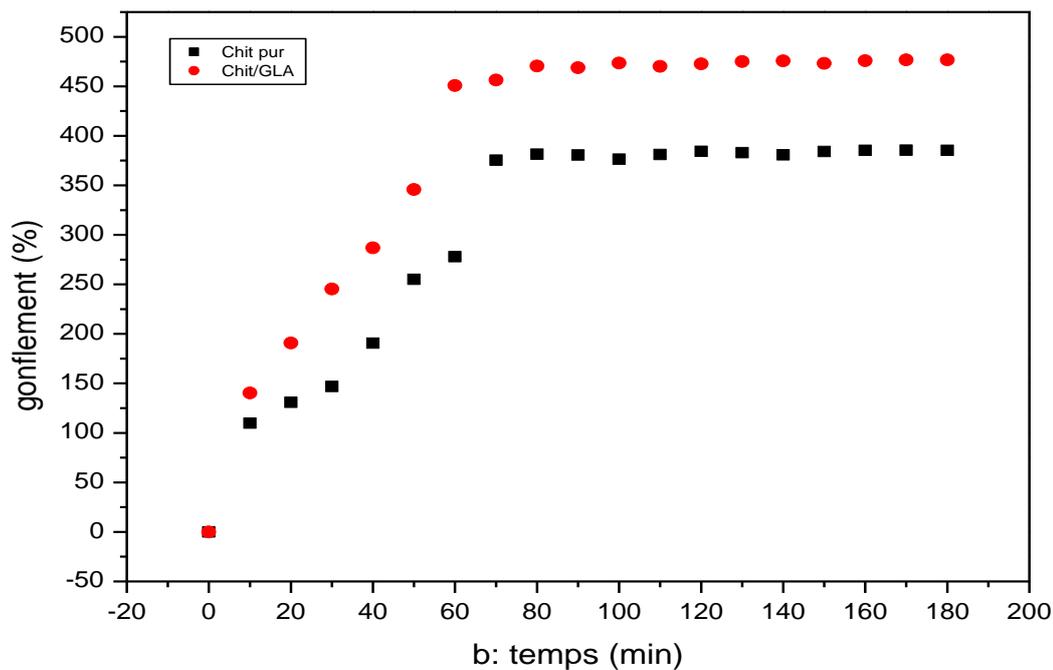


Figure 12: Influence du glutaraldéhyde sur le gonflement de la membrane du chitosane, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Les figures (13-a) et (13-b) représentent l'histogramme de gonflement des membranes du chitosane pur et réticulé par glutaraldéhyde.

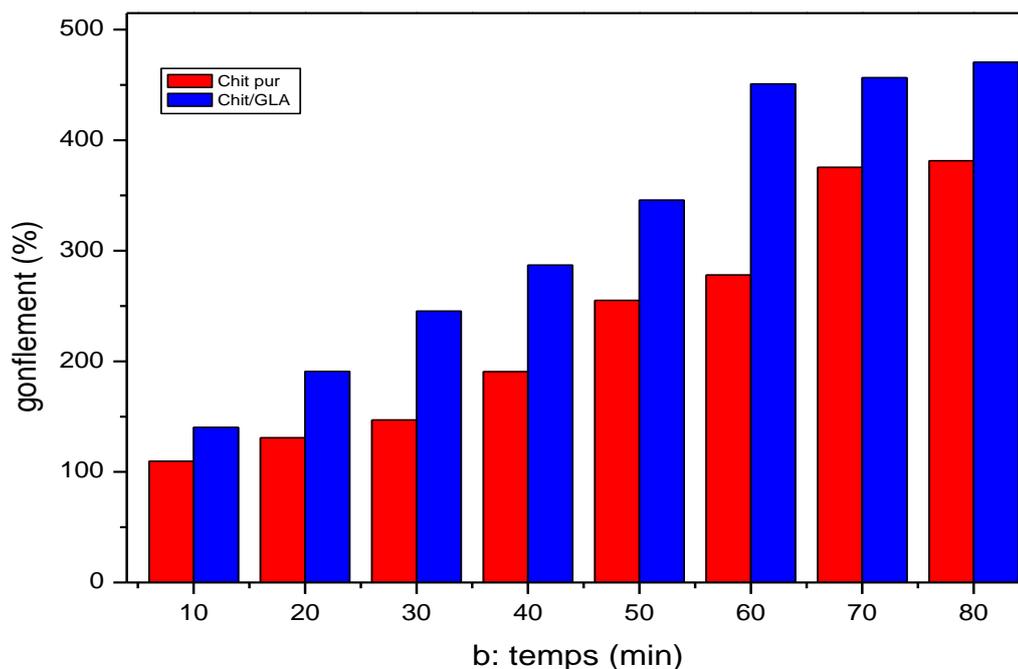
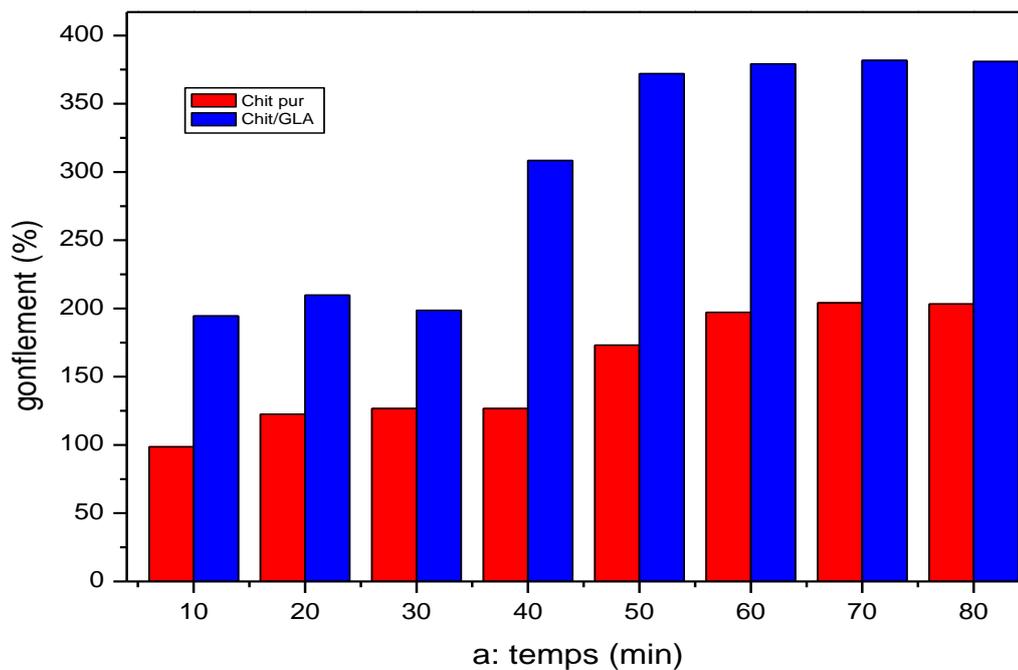


Figure 13: Histogramme de gonflement des membranes du chitosane pur et du chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Chapitre III : *Caractérisation physico-chimique de membranes*

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les membranes du chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine ont une capacité de gonflement supérieure à celle du chitosane dissous dans l'acide acétique.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Etude cinétique

De nombreux facteurs relatifs au biosorbant, au métal et au milieu extérieur peuvent affecter de manière importante sur la biosorption [135].

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de divers paramètres expérimentaux sur la capacité de biosorption du cuivre par les membranes étudiées tels que: le temps de contact, la concentration initiale en cuivre et le pH initial de la solution.

La quantité de métal fixé par le biosorbant est déterminée par différence entre les concentrations initiale et instantanée de la solution et calculée comme suit [135]:

$$q \text{ (mg/g)} = (C_0 \text{ (mg/l)} - C_t \text{ (mg/l)}) \cdot v \text{ (l)} / m \text{ (g)} \quad (1)$$

C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiale et instantanée en ion métallique (mg/l).

V est le volume de solution (ml).

m est la masse du biosorbant utilisé (mg).

I.1 Effet du temps de contact

Nous avons déterminé séparément les cinétiques de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA à différents pourcentage et du chitosane/GLA dans les mêmes conditions opératoires.

I.1.1 Le mélange chitosane/PVA

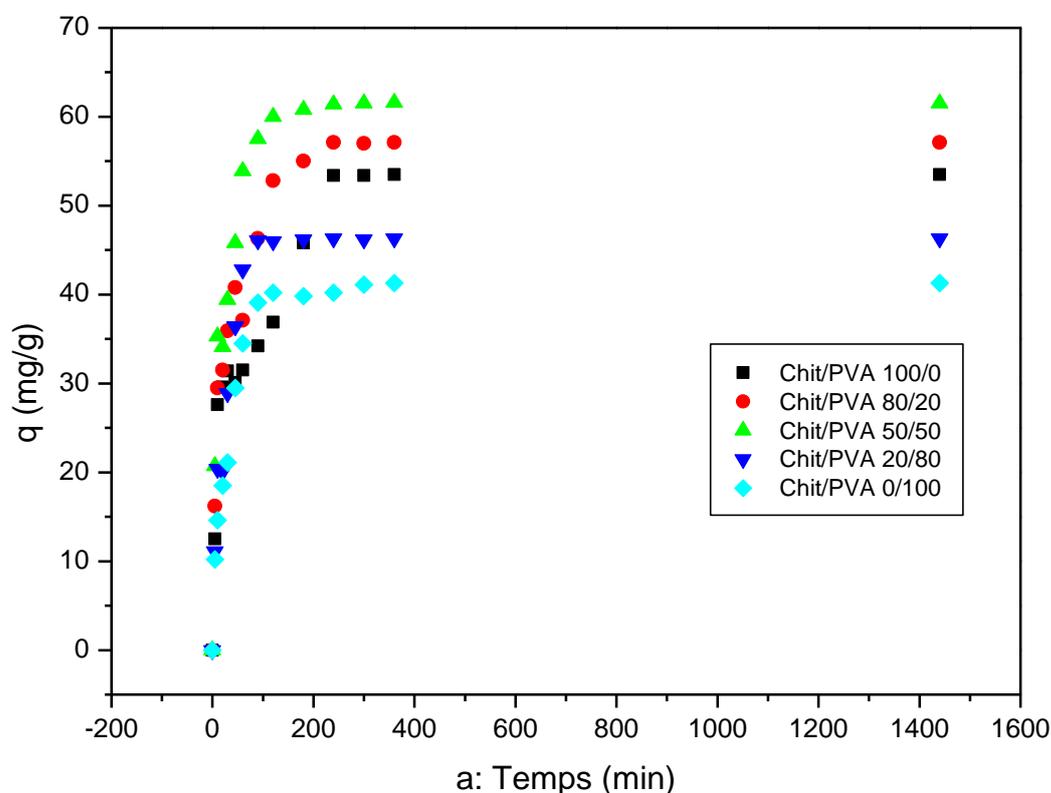
Les figures (1-a) et (1-b), montrent les cinétiques de biosorption du cuivre par les différentes membranes du chitosane/PVA séparément, chitosane dissous dans l'acide acétique et chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine, respectivement. Elles présentent des allures similaires caractérisées par une forte augmentation de la quantité de biosorption du métal dès les premières minutes de contact solution-membranes, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de biosorption est d'environ 2 heures pour les membranes du chitosane dissous l'acide acétique et d'environ 1 heure pour les membranes du chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les quantités maximales du cuivre biosorbées à l'équilibre par la membrane du chitosane pur, Chit/PVA 80/20%, Chit/PVA 50/50%, Chit/PVA 20/80% et PVA pur sont : 53.5 mg/g, 57.1 mg/g, 61.5 mg/g, 46.3 mg/g et 41.3 mg/g respectivement, pour les membranes du chitosane dissous dans l'acide acétique, 89.4 mg/g, 92.4 mg/g, 95.5mg/g, 84.3 mg/g et 41.3 mg/g respectivement, pour les membranes du chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

L'augmentation de pourcentage de PVA dans le mélange augmente la capacité de biosorption du cuivre, qui probablement due à l'augmentation les sites de biosorption. Au delà de 50% de PVA, la capacité de biosorption diminue à nouveau. Ceci peut être expliqué par l'occupation de certains sites de biosorption par le PVA, c.à.d. il y a une diminution de groupements amines du chitosane [80].



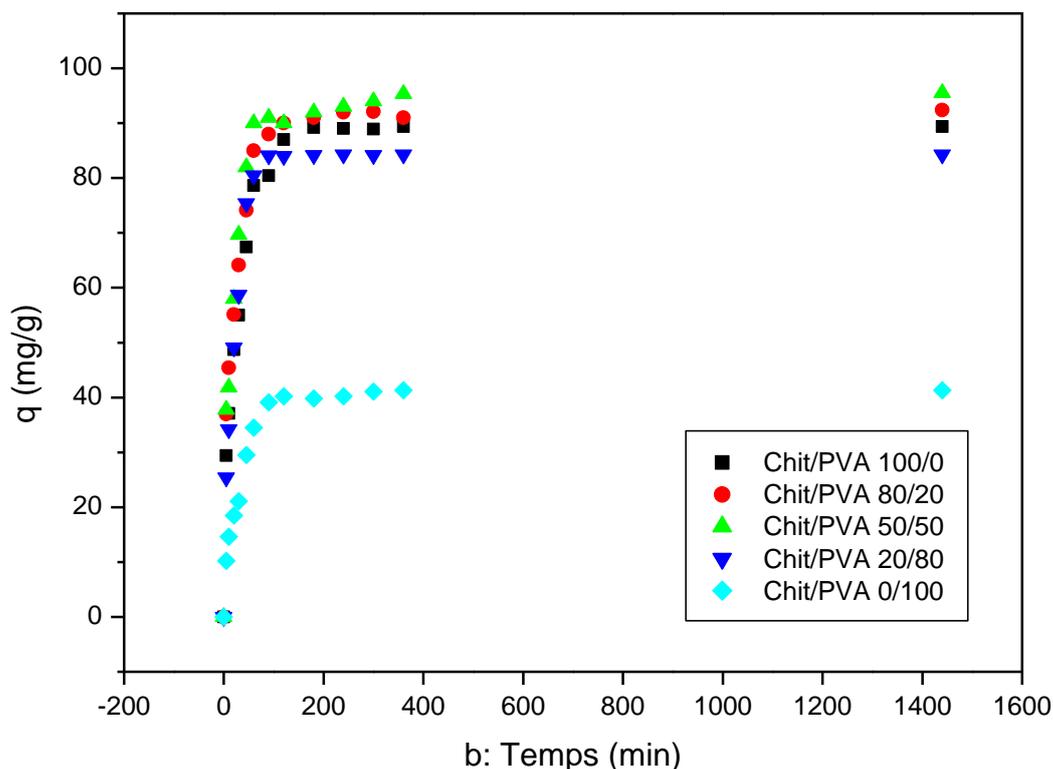


Figure 1: Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100: $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

I.1.2 Le mélange chitosane/GLA

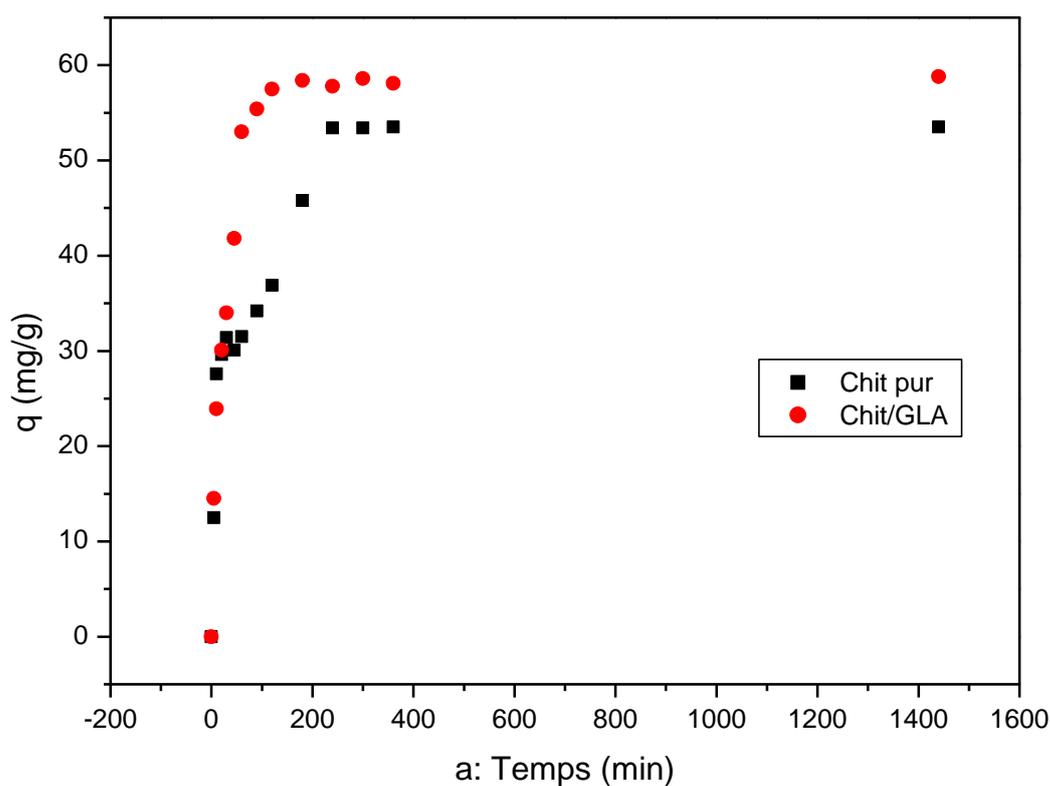
Les figures (2-a) et (2-b), montrent les cinétiques de biosorption du cuivre par la membrane du chitosane pur et la membrane du chitosane réticulé par le glutaraldéhyde séparément. Elles montrent des allures similaires caractérisées par une augmentation rapide de la quantité de biosorption du métal dès les premières minutes de contact solution-membranes, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Le temps d'équilibre est d'environ 2 heures pour les membranes du chitosane dissous l'acide acétique et d'environ 1 heure pour les membranes du chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les quantités maximales du cuivre biosorbées à l'équilibre par la membrane du chitosane pur et la membrane du chitosane/GLA sont: 53.5 mg/g et 58.5 mg/g respectivement, pour les membranes du chitosane dissous dans l'acide acétique, 89.4 mg/g et 93 mg/g respectivement, pour les membranes du chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Donc, l'ajout d'un agent de réticulation à la membrane du chitosane améliore la capacité de biosorption du cuivre, car il forme un réseau réticulé tridimensionnel capable d'augmenter le taux de biosorption de métal [134].



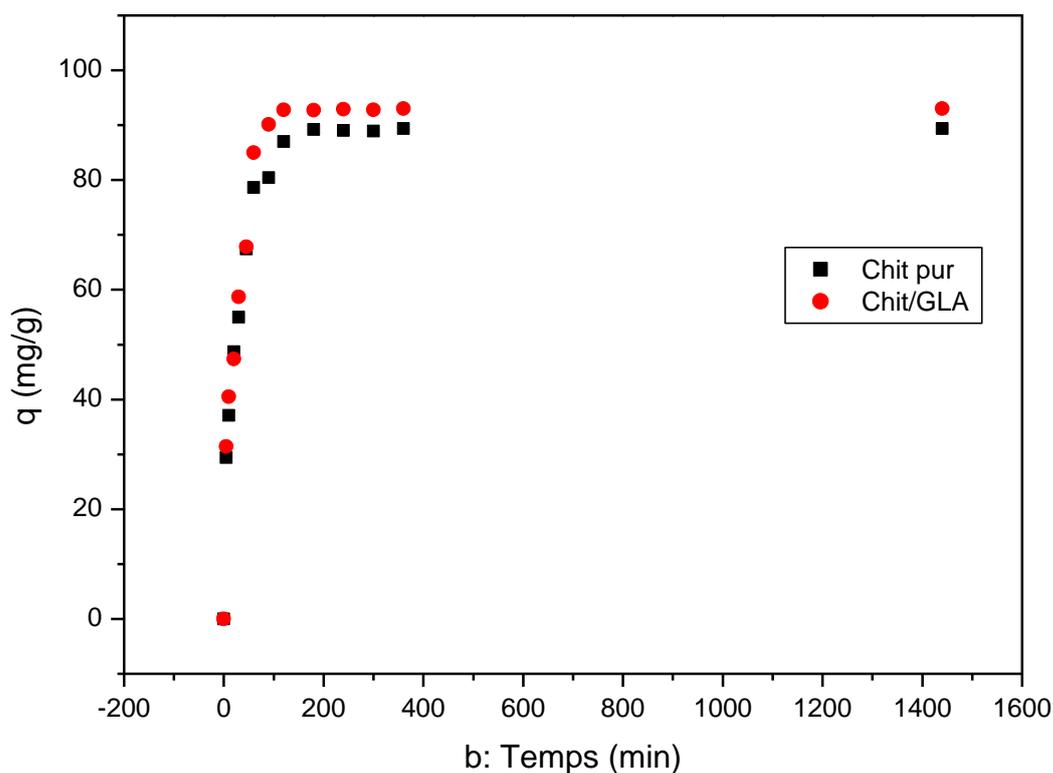


Figure 2: Cinétique de biosorption du cuivre par la membrane du chitosane pur et la membrane du chitosane/GLA: $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

I.1.3 Conclusion

Les résultats obtenus pour la biosorption du cuivre sur les membranes étudiées sont en accord avec les résultats obtenus pour le gonflement. Ainsi, le meilleur rendement de biosorption du cuivre est le rapport 50% de PVA que ce soit le chitosane dissous dans l'acide acétique ou le chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

On peut estimer aussi que l'ajout du polymère à la membrane du chitosane augmente la surface spécifique de cette dernière et provoque une amélioration du phénomène d'adsorption.

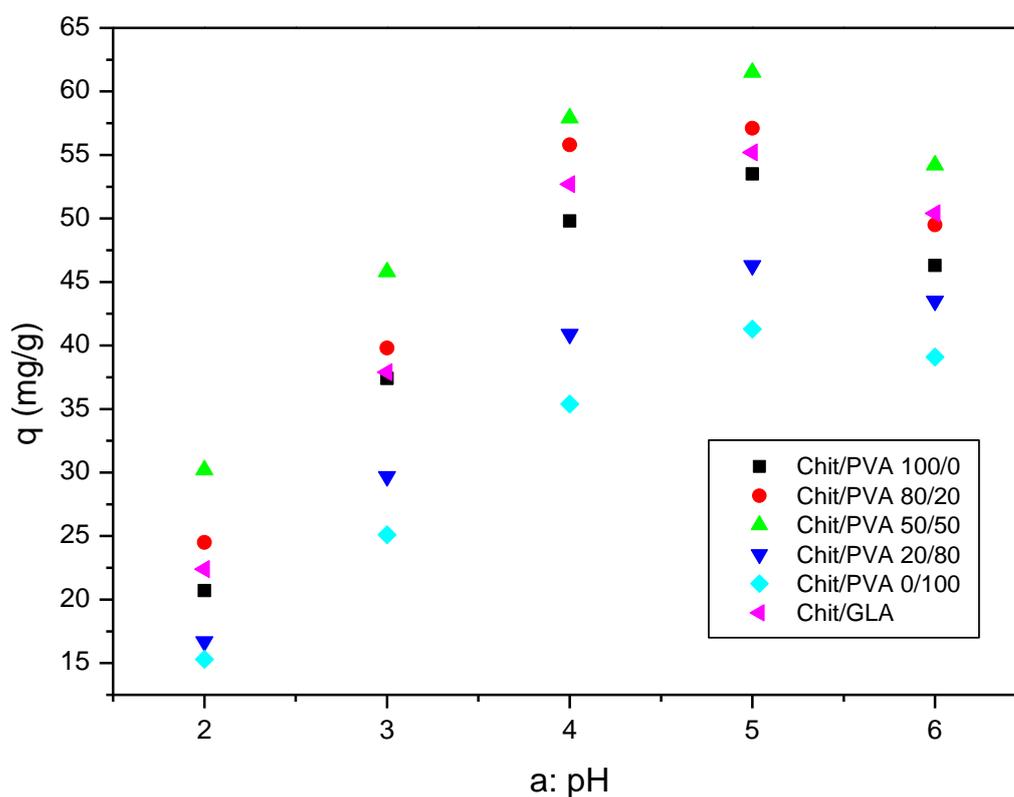
I.2 Effet du pH initial de la solution

Le pH joue un rôle important sur la biosorption du métal, nous avons ajusté le pH initial de la solution à cinq valeurs différentes : 2, 3, 4, 5 et 6, à l'aide de la solution HCL et de la solution NaOH 0.1 N.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les figures (3-a) et (3-b) représentent l'effet du pH initial sur la biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA et du chitosane/GLA séparément. Elles montrent qu'il y a une forte biosorption du cuivre sur les membranes étudiées à un pH égale 2 à 5, ensuite la quantité biosorbée a diminué au delà de pH initial égale à 5, ceci est en accord avec les travaux d'autres auteurs [136]. Ceci peut être expliqué par la compétition des cations métalliques avec les protons pour les mêmes sites de fixation à faible pH [137].

Au delà de pH 5, la quantité biosorbée a diminué, peut-être interprété par la précipitation du cuivre sous forme d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [138].



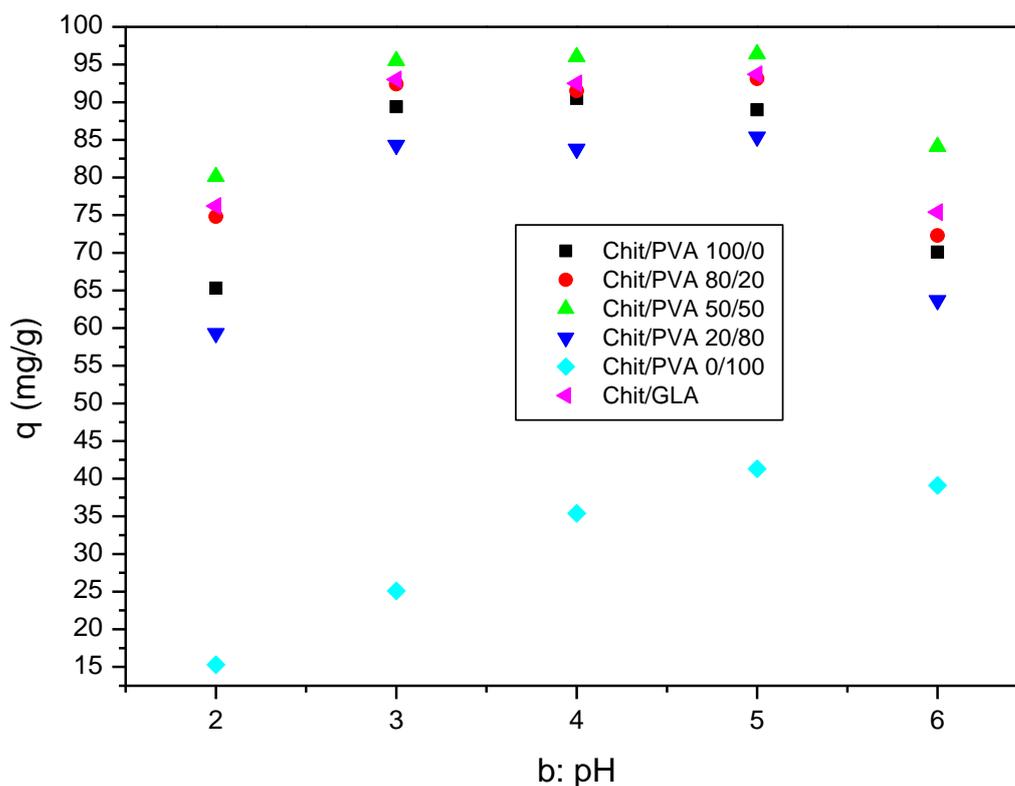


Figure 3: Effet du pH initial sur la biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA: $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

I.3 Effet de la concentration initiale en ion Cu (II) et isotherme de biosorption

La quantité de métal biosorbée à l'équilibre par le biosorbant est déterminée comme suit [136]:

$$q_e \text{ (mg/g)} = (C_0 \text{ (mg/l)} - C_e \text{ (mg/l)}) \cdot v \text{ (l)} / m \text{ (g)} \quad (2)$$

C_0 est la concentration initiale en ion métallique (mg/l).

C_e est la concentration à l'équilibre en ion métallique (mg/l).

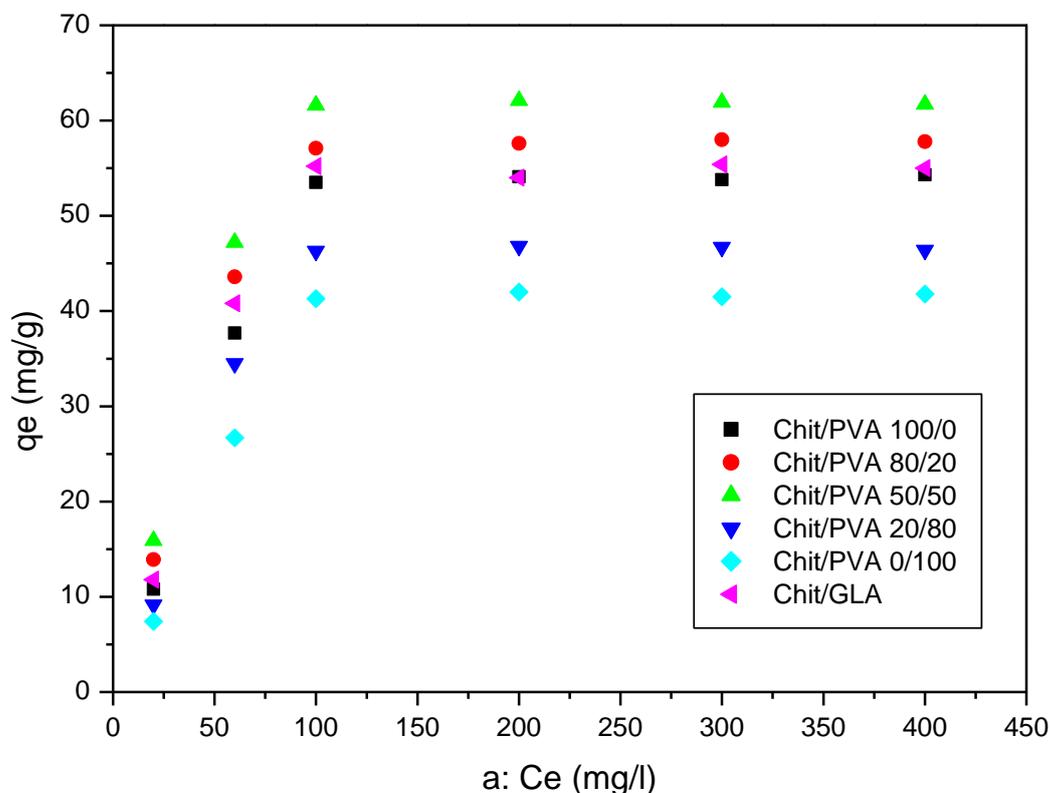
V est le volume de solution (ml).

m est la masse du biosorbant utilisé (mg).

Chapitre IV : Résultats et discussions

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en ion Cu (II) sur la cinétique de biosorption du cuivre par les membranes étudiées nous avons choisi les concentrations initiales suivantes: 20, 60, 100, 200, 300 et 400 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (4-a) et (4-b), ces dernières montrent que les courbes ont la même allure caractérisée par une augmentation rapide de la quantité biosorbée du cuivre dès les premières minutes de contact membrane-solution, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Nous remarquons aussi que d'une part la quantité maximale atteinte du métal biosorbée augmente lorsque la concentration initiale du métal passe de 20 mg/l à 100 mg/l et d'autre part cette quantité reste constante lorsque la concentration initiale en métal passe de 100 mg/l à 400 mg/l. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité de métal fixé les sites de biosorption du matériau biosorbant utilisé sont saturés, expliquant la formation d'une monocouche [48].



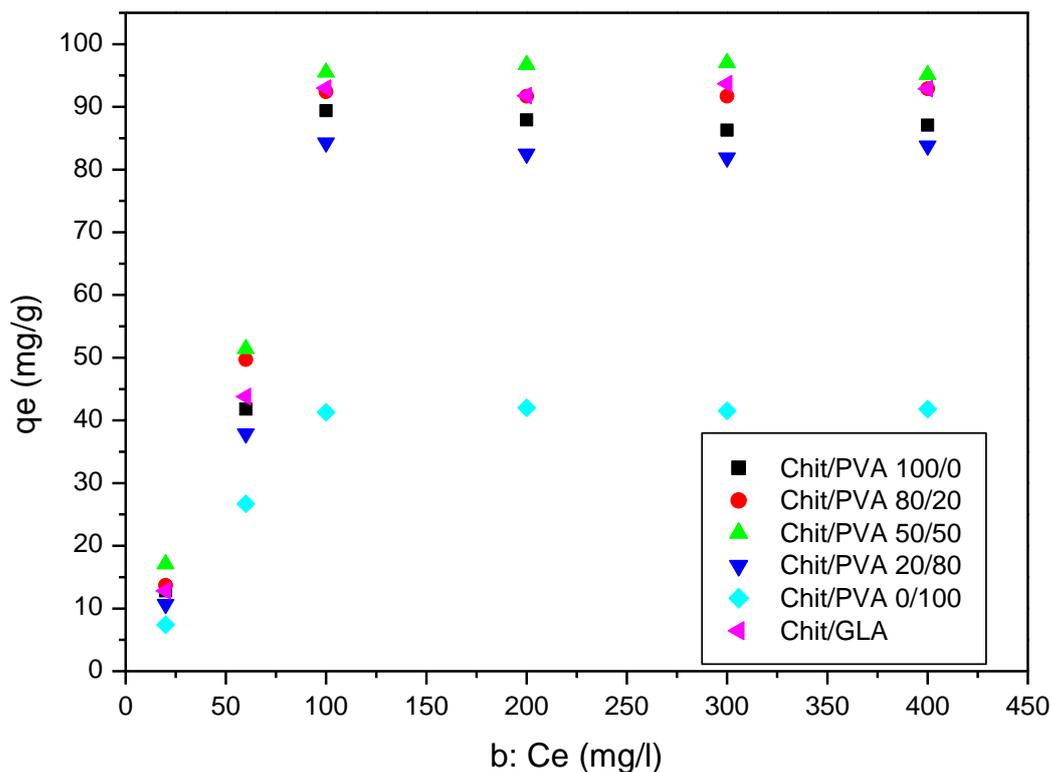


Figure 4: Effet de la concentration initiale en Cu (II) sur la biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA: T = 25 °C, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

I.3.1 Modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre

La modélisation de l'isotherme de biosorption de cuivre est déterminée par deux modèles très utilisés dans la littérature tels que le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich respectivement.

I.3.1.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [139], est montré l'équilibre thermodynamique entre la quantité biosorbée et la concentration en soluté. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- L'existence de sites définis d'adsorption.

Chapitre IV : Résultats et discussions

- La surface est uniforme: tous les sites de fixation sont énergiquement équivalent (un seul type de sites d'adsorption).

- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

q_e : quantité de métal adsorbée par la biomasse à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration en métal dans la solution à l'équilibre (mg/l).

q_m : capacité maximale de biosorption (mg/g).

b : constante d'équilibre caractéristique du biosorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous trois formes différentes :

$$C_e/q_e = 1/b q_m + C_e/q_m$$

$$q_e/C_e = b q_m - b q_e$$

$$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m b \cdot 1/C_e$$

Dans notre cas, l'étude de la modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par les membranes étudiées séparément par le modèle de Langmuir, a été réalisée avec la forme linéarisée suivante : $C_e/q_e = f(C_e)$, et dont les résultats sont présentés sur les figures (5-a) et (5-b). Les paramètres b et q_m ainsi que le coefficient de corrélation R^2 établis à partir de la courbe de modélisation sont regroupés dans le tableau 1.

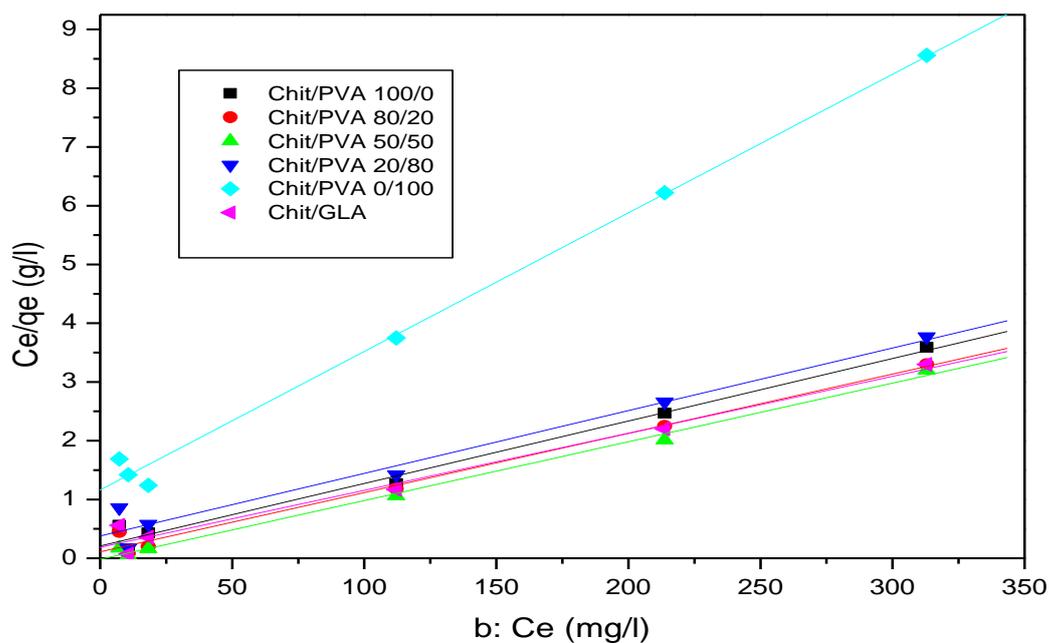
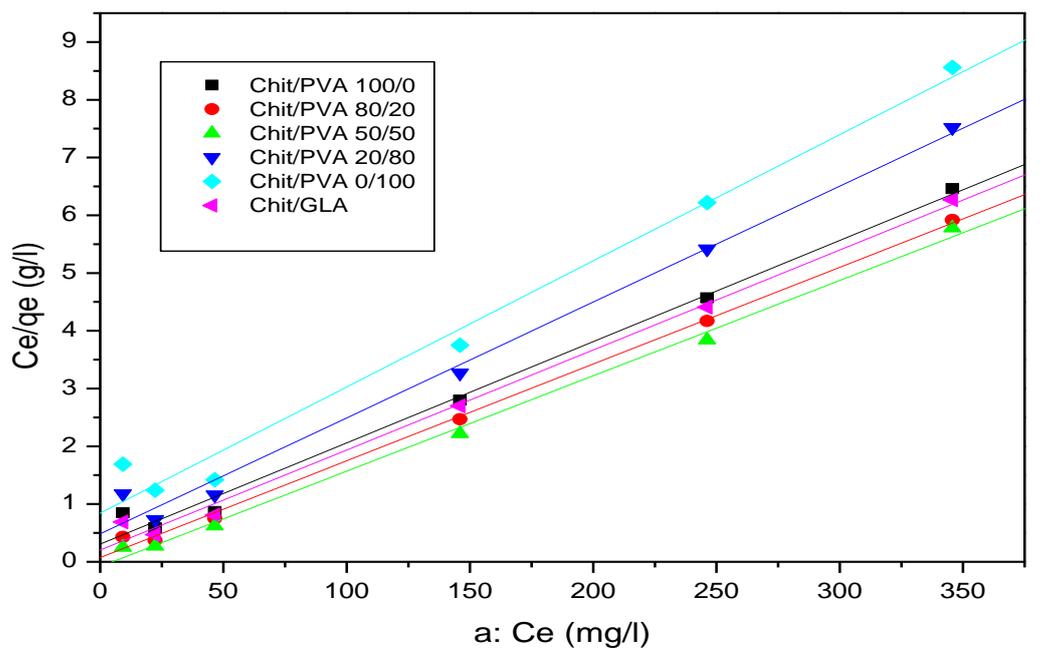


Figure 5: Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA selon le modèle de Langmuir, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau 1: Paramètres du modèle de Langmuir obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA et chitosane/GLA.

Membranes	Chitosane dissous dans l'acide acétique			Chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine		
	q_e (mg/g)	b (l/mg)	R^2	q_e (mg/g)	b (l/mg)	R^2
Chit/PVA 100/0	53.84	200	0.9918	94.33	454.54	0.9848
Chit/PVA 80/20	59.88	434.78	0.9979	98.03	666.66	0.9896
Chit/PVA 50/50	60.60	1428.57	0.9971	99	1923.07	0.9986
Chit/PVA 20/80	50.50	123.45	0.9873	94.33	285.71	0.9665
Chit/PVA 0/100	46.51	71.42	0.9783	46.51	71.42	0.9783
Chit/GLA	57.80	250	0.9944	101.01	500	0.9822

D'après la figure 5 et le tableau 1, nous remarquons que la linéarisation de l'isotherme de biosorption du cuivre est satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation. Les capacités maximales (q_m) de biosorption du cuivre par les membranes étudiées sont regroupées dans le tableau 1. Les valeurs de q_m obtenus pour les membranes du chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine sont supérieures à celle du chitosane dissous dans l'acide acétique.

La capacité du chitosane à adsorber des cations métalliques peut être attribuée aux facteurs suivants [140]:

- Le caractère hydrophile du chitosane et le grand nombre de groupements hydroxyles.
- L'activité et le grand nombre de groupements amines.
- La structure flexible de la chaîne de chitosane permet d'avoir des modifications qui favorisent la formation des complexes avec les cations métalliques.

I.3.1.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [141], est basé sur une équation empirique correspondant à une adsorption en monocouche à la surface suivant une loi parabolique. L'équation de Freundlich s'écrit :

$$q_e = K C_e^n \quad (4)$$

Avec :

q_e : quantité de métal adsorbée par la biomasse à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration en métal dans la solution à l'équilibre (mg/l).

K et n : paramètres de Freundlich, constantes positives dépendant de la nature du système adsorbant-adsorbat et de la température, n étant <1.

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e$$

Les résultats de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par les membranes étudiées séparément, selon le modèle de Freundlich, sont représentés sur les figures (6-a) et (6-b). Les paramètres K et n ainsi que le coefficient de corrélation R^2 établis à partir de la courbe de modélisation sont regroupés dans le tableau 2.

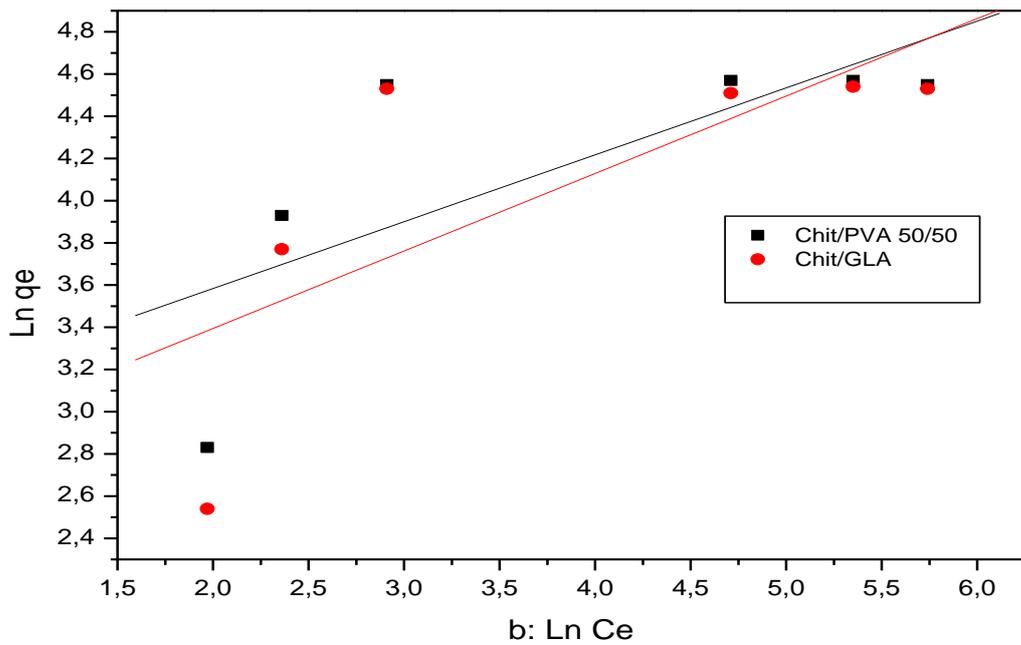
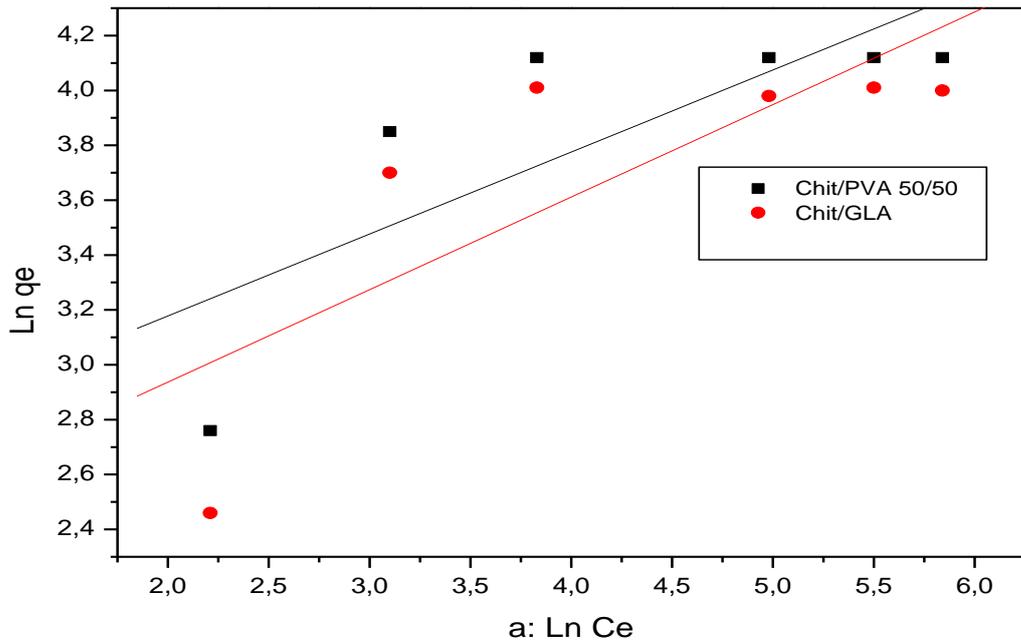


Figure 6: Essai de modélisation de l'isotherme de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 50/50 et chitosane/GLA selon le modèle de Freundlich, a : chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Tableau 2: Paramètres du modèle de Freundlich obtenus des essais de modélisation des isothermes de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA et chitosane/GLA.

Membranes	Chitosane dissous dans l'acide acétique			Chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine		
	n	k	R ²	n	k	R ²
Chit/PVA 100/0	0.361	8.34	0.6439	0.317	16.38	0.4383
Chit/PVA 80/20	0.286	13.36	0.6478	0.271	22.35	0.3921
Chit/PVA 50/50	0.253	17.21	0.6597	0.229	29.65	0.4511
Chit/PVA 20/80	0.373	6.67	0.6185	0.387	11.01	0.478
Chit/PVA 0/100	0.442	4.04	0.6843	0.442	4.04	0.6843
Chit/GLA	0.351	9.75	0.606	0.289	19.82	0.376

D'après la figure 6 et le tableau 2, le modèle de Freundlich n'est pas adéquat pour décrire l'isotherme de biosorption du cuivre par les membranes dans tout le domaine de concentrations étudiées.

I.4 Effet de la nature de l'acide

La figure 7 montre l'effet de la nature de l'acide sur la cinétique de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA 50/50%, (chitosane dissous dans l'acide acétique et chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine).

Elle présente des allures similaires caractérisées par une forte augmentation de la quantité de biosorption du métal dès les premières minutes de contact solution-membrane, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

Nous constatons que la quantité maximale de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine est supérieure à celle du chitosane dissous dans l'acide acétique. Ceci peut être expliqué que le chlorhydrate de glycine est un bon solvant pour solubiliser le chitosane [142].

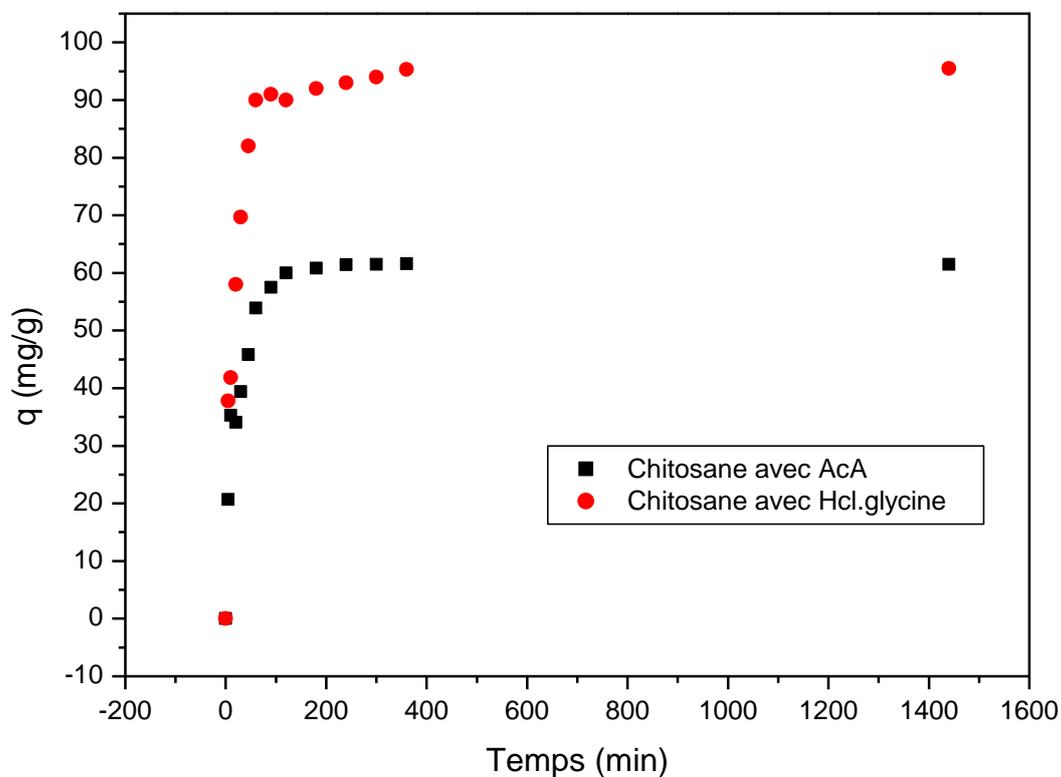


Figure 7: Effet de la nature l'acide sur la cinétique de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA 50/50: $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C.

- Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse (K') est donnée par la relation suivante [144]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K' q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

- Pour le second ordre, la constante de vitesse d'adsorption (k) est donnée par la relation suivante [145]:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (7)$$

q_e : quantité de métal adsorbée par le biosorbant à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité de métal adsorbée par le biosorbant à un temps t (mg/g).

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

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

k : constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g} / \text{mg}$).

t : temps de contact (min).

Les constantes de vitesse de biosorption du cuivre sur les membranes préparées pour le premier ordre, pseudo second ordre et le second ordre sont déterminées graphiquement en portant :

- $\log (q_e - q_t)/q_e$ en fonction du temps pour la détermination de K_v , pour le premier ordre.
- t/q_t en fonction du temps pour la détermination de K' , pour le pseudo second ordre.
- $1/(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour la détermination de k , pour second ordre.

Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur les figures 9 (a et b), 10 (a et b) et 11 (a et b) pour le premier ordre, pseudo second ordre et le second ordre, respectivement.

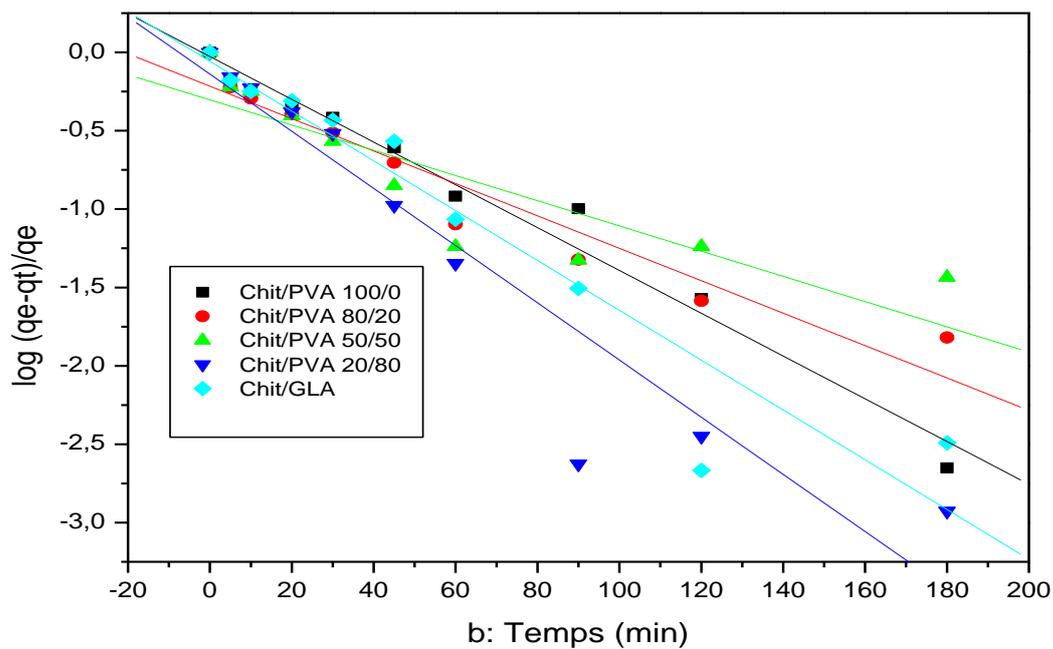
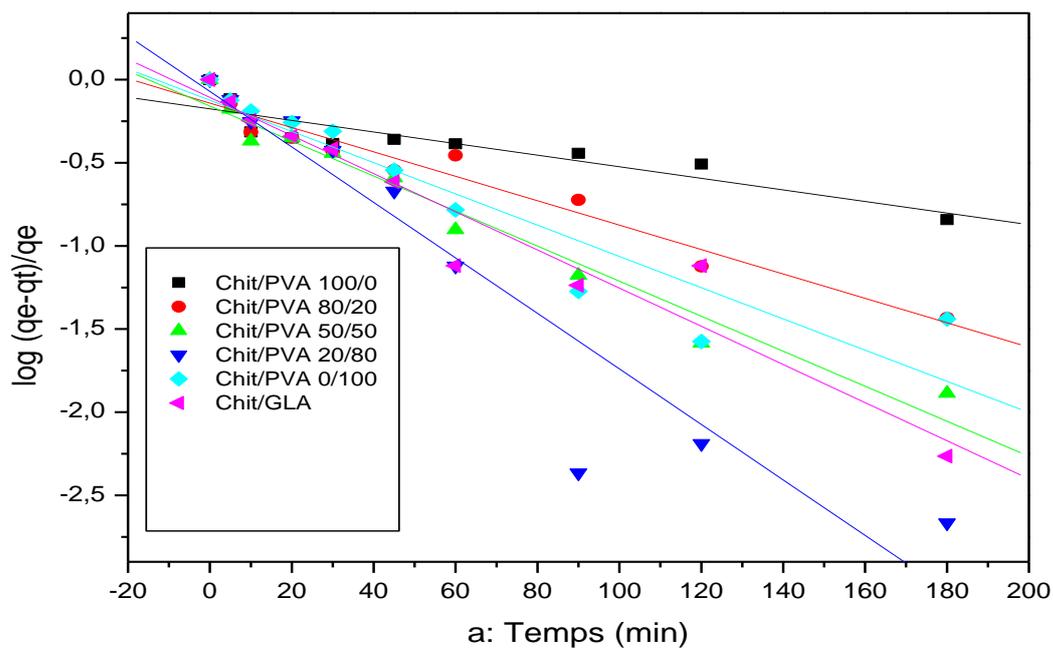


Figure 9: Détermination des constantes de vitesse du premier ordre de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau 3: constantes de vitesse du premier ordre.

Membranes	Chitosane dissous dans l'acide acétique		Chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine	
	R ²	K _v (min ⁻¹)	R ²	K _v (min ⁻¹)
Chit/PVA 100/0	0.85	0.020	0.83	0.023
Chit/PVA 80/20	0.90	0.020	0.87	0.022
Chit/PVA 50/50	0.95	0.024	0.72	0.017
Chit/PVA 20/80	0.90	0.040	0.90	0.045
Chit/PVA 0/100	0.84	0.020	0.84	0.020
Chit/GLA	0.85	0.020	0.80	0.030

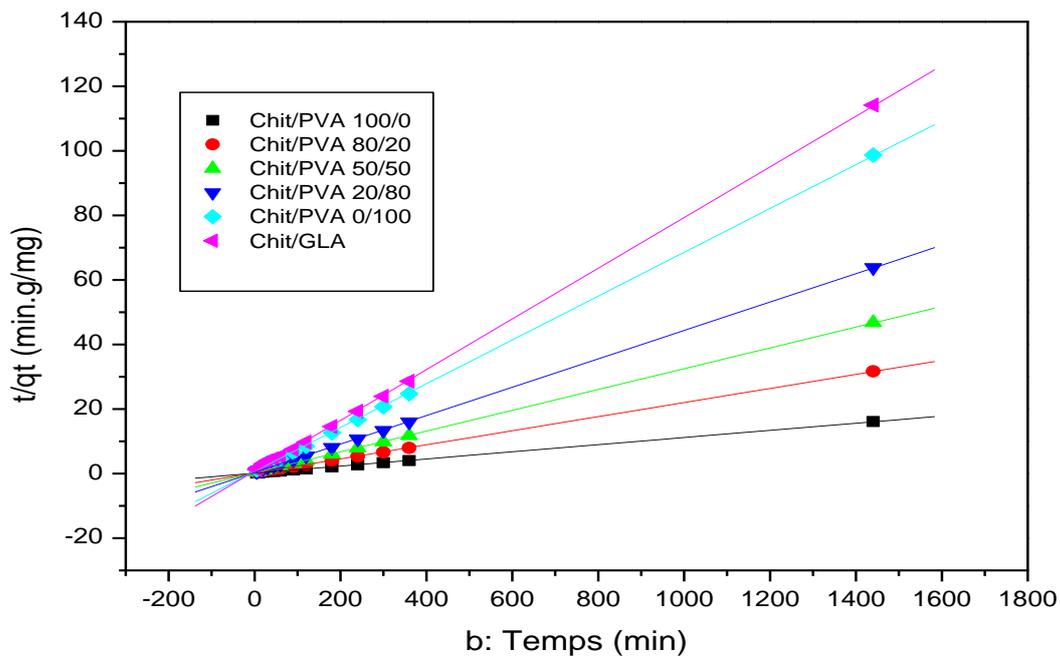
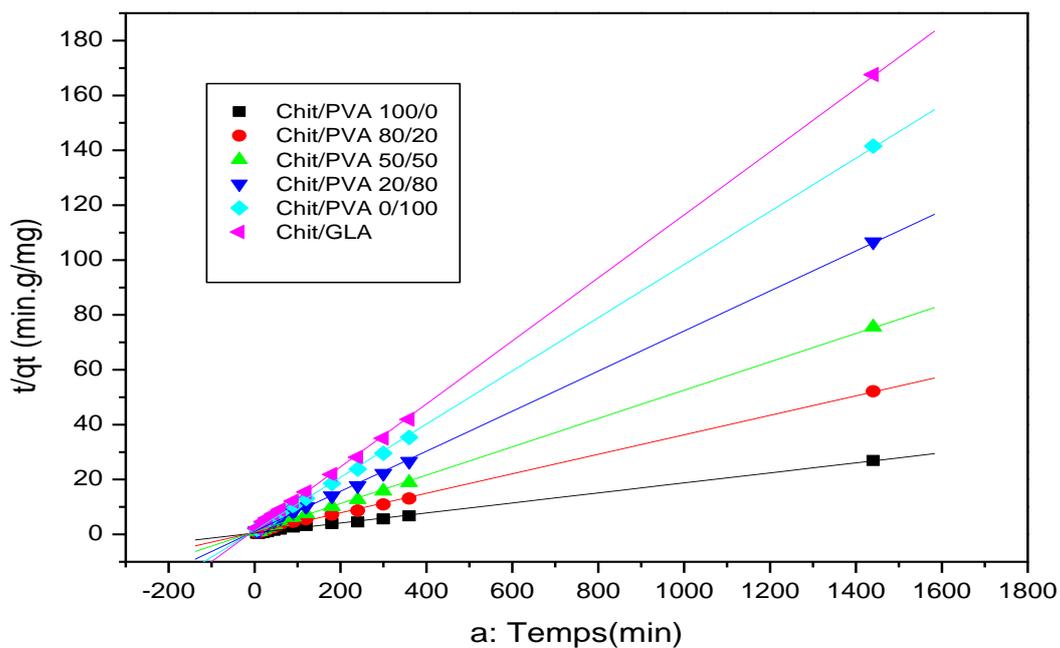


Figure 10: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau 4: constantes de vitesse du pseudo second ordre.

Membranes	Chitosane dissous dans l'acide acétique			Chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine		
	q_e (mg/g)	K' ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	R^2	q_e (mg/g)	K' ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	R^2
Chit/PVA 100/0	54.64	3.41×10^{-4}	0.9978	90.09	5.57×10^{-4}	0.9998
Chit/PVA 80/20	57.80	1.49×10^{-4}	0.9995	93.45	6.94×10^{-4}	0.9999
Chit/PVA 50/50	62.11	1.29×10^{-4}	0.9998	96.15	6.32×10^{-4}	0.9999
Chit/PVA 20/80	46.72	2.29×10^{-4}	0.9996	84.74	9.12×10^{-4}	0.9998
Chit/PVA 0/100	41.84	2.85×10^{-4}	0.9996	41.84	2.85×10^{-4}	0.9996
Chit/GLA	55.86	1.60×10^{-4}	0.9998	93.45	6.09×10^{-4}	0.9997

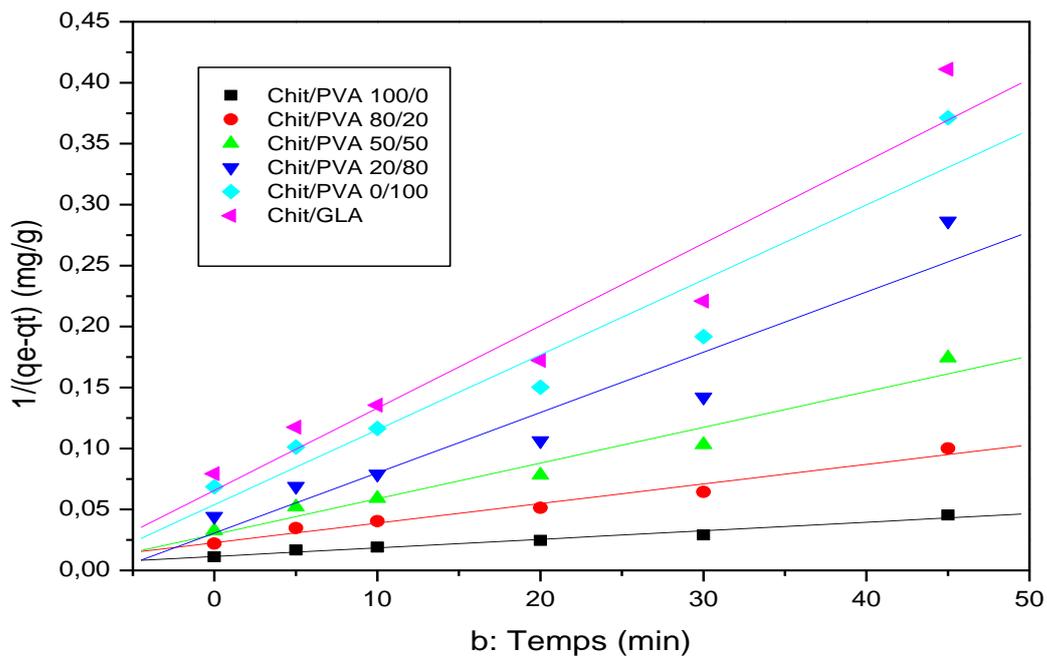
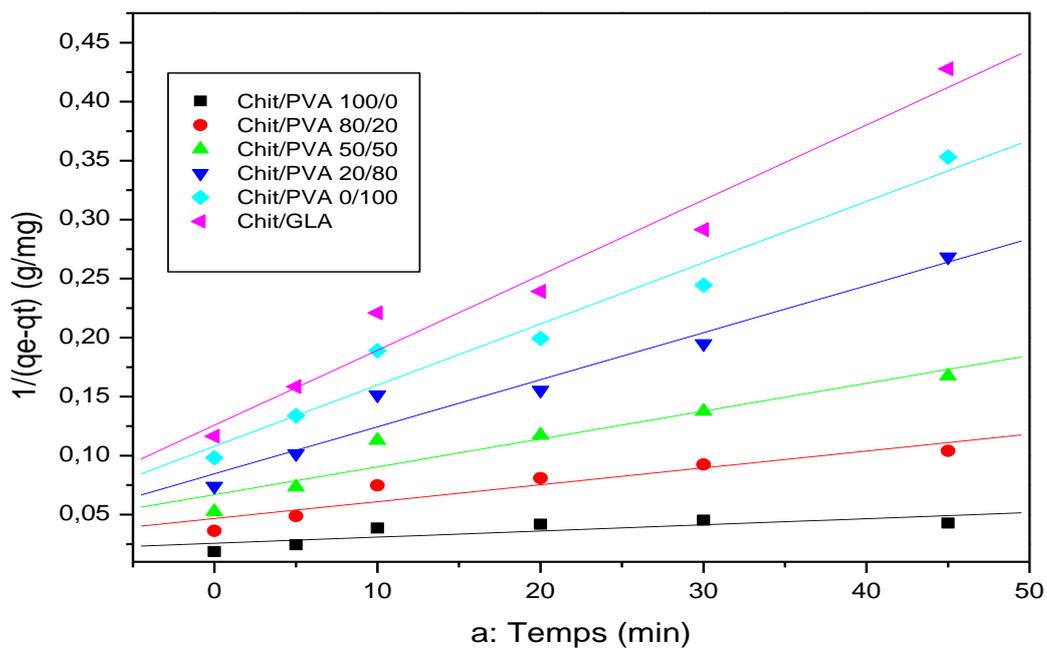


Figure 11: Détermination des constantes de vitesse du second ordre de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100 et chitosane/GLA, a: chitosane dissous dans l'acide acétique et b: chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Tableau 5: constantes de vitesse du second ordre.

Membranes	Chitosane dissous dans l'acide acétique			Chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine		
	q_e (mg/g)	k ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	R^2	q_e (mg/g)	k ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	R^2
Chit/PVA 100/0	43.47	5×10^{-4}	0.8375	86.95	7×10^{-4}	0.9699
Chit/PVA 80/20	48.54	2.3×10^{-3}	0.8648	89.28	9×10^{-4}	0.9757
Chit/PVA 50/50	49.50	9×10^{-4}	0.9217	72.46	1.6×10^{-3}	0.88
Chit/PVA 20/80	56.49	1.6×10^{-3}	0.9105	84.74	9×10^{-4}	0.994
Chit/PVA 0/100	65.35	1.8×10^{-3}	0.8836	65.35	1.8×10^{-3}	0.8836
Chit/GLA	55.85	1.2×10^{-3}	0.9709	84.74	6×10^{-4}	0.9822

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau 3, 4 et 5, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques de biosorption du cuivre par les membranes étudiées et représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$).

Tableau 6: Comparaison de la quantité biosorbée du cuivre à l'équilibre par les membranes étudiées entre l'expérience et les modèles utilisés.

Membranes	Chitosane dissous dans l'acide acétique			Chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine		
	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g) pseudo second ordre	q_e cal (mg/g) second ordre	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g) pseudo second ordre	q_e cal (mg/g) second ordre
Chit/PVA 100/0	53.5	54.64	43.47	89.4	90.09	86.95
Chit/PVA 80/20	57.1	57.80	48.54	92.4	93.45	89.28
Chit/PVA 50/50	61.5	62.11	49.50	95.5	96.15	72.46
Chit/PVA 20/80	46.3	46.72	56.49	84.3	84.74	84.74
Chit/PVA 0/100	41.3	41.84	65.35	41.3	41.84	65.35
Chit/GLA	55.2	55.86	55.85	93	93.45	84.74

D'après les valeurs de la quantité biosorbée du cuivre à l'équilibre par les membranes montrées sur le tableau 6, on remarque que la valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est proche à celle déterminée expérimentalement ce que justifié encore que les cinétiques de biosorption du cuivre par les membranes étudiées sont de pseudo second ordre.

III. Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA/NPsAg

La figure 12, montre les cinétiques de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA/NPsAg 0.5% et du chitosane/PVA/NPsAg 1%. Elle présente des allures similaires caractérisées par une forte augmentation de la quantité de biosorption du métal dès les premières minutes de contact solution-membrane, suivie d'une augmentation lente jusqu'à

atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 10 minutes pour les deux membranes préparés.

Les quantités maximales du cuivre biosorbées à l'équilibre par la membrane du chitosane/PVA/NPsAg 0.5 et la membrane du chitosane/PVA/NPsAg 1 sont 97 mg/g et 99 mg/g, respectivement.

L'ajout des nanoparticules d'argent dans le mélange chitosane/PVA améliore la capacité de biosorption du cuivre, ceci peut être expliqué par l'augmentation des sites de biosorption sur les matériaux de biosorbant [145].

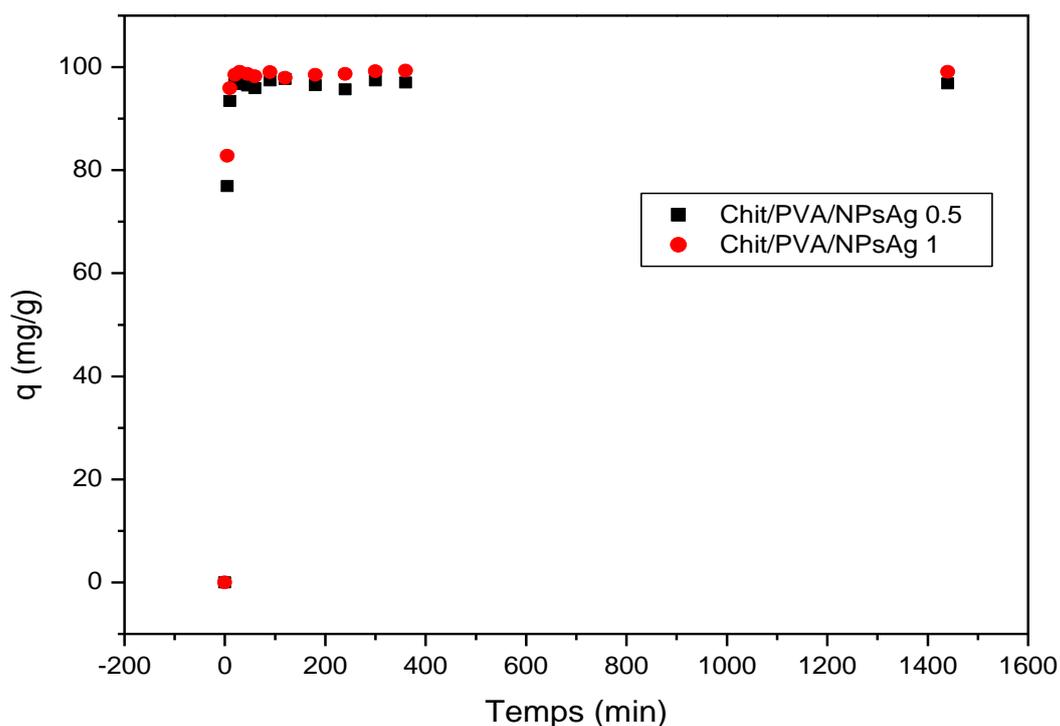


Figure 12: Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes chitosane/PVA/NPsAg 0.5 et chitosane/PVA/NPsAg 1: $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C.

La Figure 13 représente les différents sites d'adsorption pour le mélange du chitosane avec les nanoparticules d'argent [145].

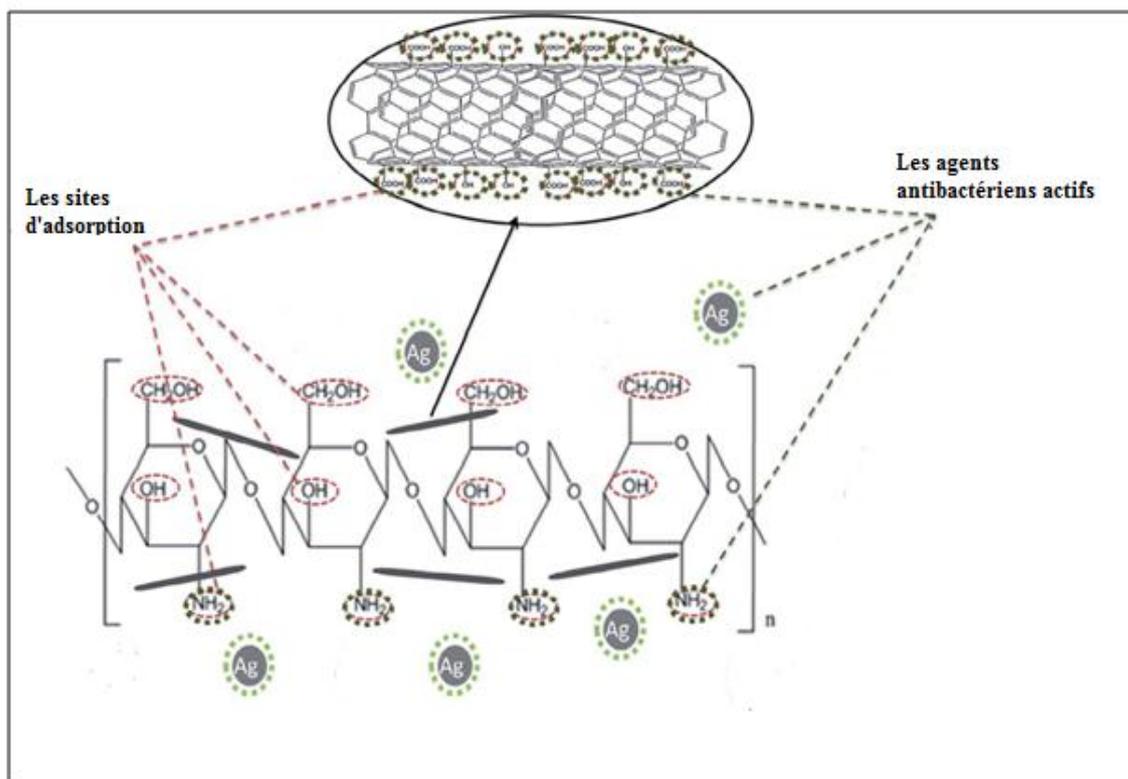


Figure 13: Différents sites d'adsorption pour le mélange chitosane/NPsAg.

La figure 14 montre une comparaison entre les quantités biosorbées du cuivre par les membranes du chitosane/PVA 50/50% (chitosane dissous dans l'acide acétique), chitosane/PVA 50/50% (chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine) et chitosane/PVA/NPsAg 1%.

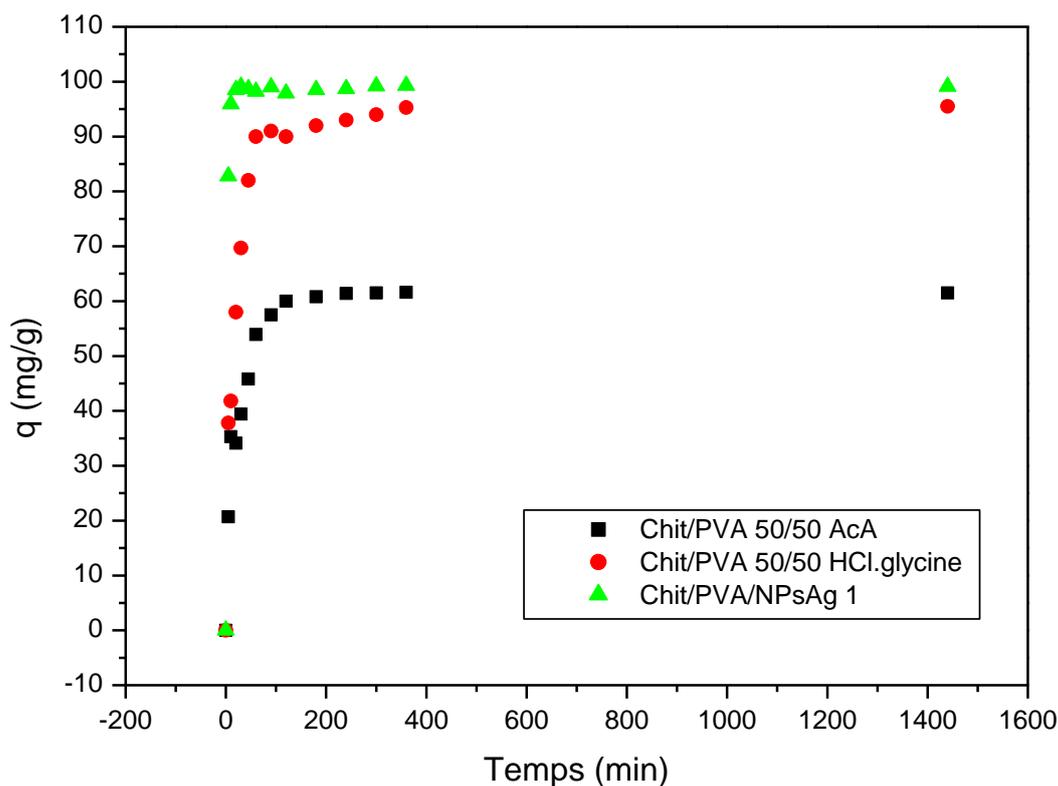


Figure 14: Comparaison entre les quantités biosorbées du cuivre par les membranes du chitosane/PVA 50/50 (AcA), chitosane/PVA 50/50 (HCl.glycine) et chitosane/PVA/NPsAg 1.

Les quantités maximales de biosorption du cuivre à l'équilibre par les membranes chitosane/PVA 50/50 (AcA), chitosane/PVA 50/50 (HCl.glycine) et chitosane/PVA/NPsAg 1 sont: 61.5 mg/g, 95.5 mg/g et 99 mg/g respectivement.

Donc, la membrane du chitosane/PVA/NPsAg a une capacité de biosorption du cuivre supérieure à celle de chitosane/PVA 50/50 que ce soit chitosane dissous dans l'acide acétique ou dans le chlorhydrate de glycine.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce travail était la préparation et la caractérisation des membranes à base du chitosane, et ceci en vue de les utiliser comme un support de fixation du cuivre à partir des solutions synthétiques par le procédé d'adsorption. Dans ce contexte, l'élaboration des membranes se réalisent principalement par la solubilisation du chitosane pur dans deux solvants différents: l'acide acétique et le chlorhydrate de glycine, ensuite par la modification de ce polymère par greffage du PVA, par réticulation en présence du GLA et par l'incorporation de nanoparticules d'argent dans le mélange chitosane/PVA.

De nombreuses techniques ont été utilisées pour la caractérisation physico-chimique des membranes étudiées telles que: FT-IR, DSC, DRX, mesure rhéologique et étude la cinétique de gonflement. Ensuite, nous avons étudié l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que: le temps de contact, la concentration initiale en cuivre et le pH initial de la solution sur la cinétique de biosorption.

Les membranes du chitosane/PVA avec une bonne miscibilité sont réalisées pour fournir des bonnes propriétés mécaniques. Ces dernières ont montré également une meilleure capacité de gonflement, celle-ci est fonction du pourcentage de PVA dans le mélange. Le 50% de PVA est le meilleur rapport pour le gonflement que se soit le chitosane dissous dans l'acide acétique ou le chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine. Un comportement identique a été observé dans la cinétique de biosorption du cuivre.

Ainsi, les membranes du chitosane réticulé par le glutaraldéhyde ont montré une bonne capacité de gonflement et une bonne capacité de biosorption du cuivre.

Les quantités maximales du cuivre biosorbées à l'équilibre par les membranes du chitosane/PVA 50/50% et chitosane/GLA sont: 61.5 mg/g et 58.5 mg/g respectivement, pour le chitosane dissous dans l'acide acétique, 95.5 mg/g et 93 mg/g respectivement, pour le chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine.

Nous constatons que les quantités maximales du cuivre biosorbées à l'équilibre par les membranes du chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine sont supérieures à celle de chitosane dissous dans l'acide acétique. Donc, le chlorhydrate de glycine est un bon solvant pour solubiliser le chitosane.

Conclusion générale

La biosorption du cuivre par les membranes étudiées est influencée par le pH initial de la solution. L'augmentation du pH pour les solutions de pH initial 2 à 5, améliore considérablement la capacité de biosorption du cuivre. Au-delà de pH initial égale à 5, la quantité biosorbée a diminué (phénomène de précipitation du cuivre).

Une augmentation dans la concentration initiale en cuivre favorise la biosorption sur cuivre. L'isotherme de biosorption du cuivre par les membranes étudiées, est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir dans tout le domaine de concentrations étudiées, mais le modèle de Freundlich n'est pas adéquat dans tout le domaine de concentrations étudiées.

Nous avons déterminé aussi les constantes de vitesse, les résultats obtenus ont montré que le modèle de pseudo second ordre est la plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques de biosorption du cuivre par les membranes étudiées et représente un bon coefficient de corrélation.

L'incorporation des nanoparticules d'argent dans le mélange chitosane/PVA améliore la capacité de biosorption du cuivre et donne un meilleur taux d'élimination. La quantité maximale du cuivre biosorbée à l'équilibre par la membrane du chitosane/PVA/NPsAg 1% est environ 99 mg/g.

Donc, le chitosane/PVA/NPsAg a une capacité de biosorption du cuivre supérieure à celle du chitosane/PVA 50/50%, que ce soit chitosane dissous dans l'acide acétique ou dans le chlorhydrate de glycine.

A partir des résultats que nous avons obtenu, nous pouvons préconiser que la membrane du chitosane/PVA/NPsAg présente une plus grande aptitude à fixer le cuivre par rapport au chitosane/PVA et au chitosane/GLA que ce soit chitosane dissous dans l'acide acétique ou dans le chlorhydrate de glycine.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes en termes d'application les membranes utilisées pour traiter des effluents liquides réels, d'étude d'autres méthodes de caractérisations physico-chimiques des membranes tels que la microscopie électronique à balayage (MEB), d'étude d'autres techniques de modification du chitosane à fin d'améliorer la capacité de rétention des métaux lourds, une étude approfondie sur les membranes à base des nanoparticules et enfin établir un plan d'expérience qui permettra d'optimiser les paramètres qui influencent la biosorption.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIES

Références bibliographiques

- [1] Ouazani F., Iddou A., Aziz A., Adsorption isotherme du colorant industriel «NOIR BEZAKTIV» en solution aqueuse. *African Review of Science, Technology and Development*, 2 (2017) 47-56.
- [2] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est et Tunis El Manar, (2008).
- [3] Zerki N., Apport de la chimie pour l'analyse et l'interprétation de quelques paramètres physicochimiques influençant la répartition des métaux lourds, des éléments nutritifs et des anions dans les eaux de l'oued de Bouregreg. Thèse de Doctorat, Université de Rabat, Maroc, (2013).
- [4] Guendouz S., Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau. Thèse de Doctorat, Université de Annaba, Algérie, (2014).
- [5] Achour S., Youcef L., Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique. *Larhyss Journal*, N° 2 (2003) 68-81.
- [6] Grégorio C., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
- [7] Muthanna J. A., Samar K. D., Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317 (2012) 9-14.
- [8] Temmar A., Synthèse d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. Applications à l'élimination des métaux lourds (Cr^{6+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). Thèse de Doctorat, Université de Boumerdes, Algérie, (2016).
- [9] Thayyath S. A., Sreenivasan R., Glutaraldehyde cross-linked epoxyaminated chitosan as an adsorbent for the removal and recovery of copper(II) from aqueous media. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 351 (2009) 52–59.

Références bibliographiques

- [10] Gregorio C., Frédéric G., Capucine R., Bernard M., Olivier A., Nadia M. C., François D. G., Pierre-Marie B., The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent : Batch studies. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 96–106.
- [11] Malka P., Contour-Ansel D., Louguet P., Bonte J., Effets d'une pollution de l'atmosphère par l'Ozone et le Dioxyde de Soufre sur la croissance, la conductance stomatique et la teneur en composés phénoliques de 3 clones d'épicéas en chambre à ciel ouvert. *Air Pollution and Ecosystems*, (1988) 717-722.
- [12] Encyclopédie Larousse, la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques, (2009).
- [13] Benosman A., Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Thèse de Magister, Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Université de Tlemcen, Algérie, (2011).
- [14] Diersling N., Phytoplankton Blooms: The Basics. Florida Keys National Marine Sanctuary, (2009).
- [15] Laaidi M., Laaidi K., Besancenot J. P., Synergie entre pollens et polluants chimiques de l'air: les risques croisés. *Environnement, Risques et Santé*, 1 (2002) 9-42.
- [16] Dor F., Contaminated soils and public health. *Arch Mal Prof Env* 67 (2006) 40-48.
- [17] Piedrafita Carnicer M. V., La pollution ponctuelle des sols: Le cas des stations-service dans la Région de Bruxelles-Capitale. Diplôme d'Etudes Spécialisées en Gestion de l'Environnement, Université Libre de Bruxelles, (2005/2006).
- [18] Metahri M. S., Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphate des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, (2012).
- [19] Hamzaoui S., Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2017).
- [20] Oubagha N., Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Magister, Université de Tizi Ouzou, Algérie, (2011).

Références bibliographiques

- [21] Boudoukha A., Impact de la pollution urbaine sur les eaux de surface du Grand Constantinois. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2017).
- [22] Bougdah N., Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2015/2016).
- [23] Belal S., dégradation photocatalytique de composés organiques en utilisant différents photocatalyseurs. Thèse de Magister, Université d'Oran, Algérie, (2010).
- [24] Ferey F., représentante du Soroptimist Union Française au SI/E au CoE, Les sommets de la Terre, (2012).
- [25] Gérard M., Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Sénateur France 2001.
- [26] Di Benedetto M., Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1997).
- [27] Fourest E., Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, (1993).
- [28] Diard P., Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996).
- [29] Mirghffari N., Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de doctorat de l'INP. Lorraine, France, (1998).
- [30] Crine M., Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N°. 561 (1993) 3-19.
- [31] Geldmacher-von Mallinckrodt M., Acute metal toxicity in humans, In: Metals and their compounds in the environment, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 481-489.
- [32] Morgan J. J., Stumm W., Chemical process in the environment, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 67-103.
- [33] Sanders B. M., Jenkins K. D., Sunda W. G., Costlow J. D., Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae, science, N°.222 (1983) 53-55.
- [34] Stoepler M., Cadmium, in metals and their compounds in the environment, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 803-852.

Références bibliographiques

- [35] Gauglhofer J., Bianchi V., Chromium, in metals and their compounds in the environment, Edited by Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 853-878.
- [36] Kieffer F., Metals as essential trace elements for plants, animals and humans, In : Metals and their compound in the environment, Edité par Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 481-489.
- [37] Ewers U., Schlipkoter H. W., Chronic toxicity of metals and metals compounds in: metals and their compounds in the environment, Edit. Merian E, VCH, Weinheim, (1991) 591-604.
- [38] Iddir F., Contribution à l'étude de bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu (II) et Zn (II). Thèse de Magister ENP Alger, (1983).
- [39] Véronique S., Homéostasie et résistance au cuivre chez *Cupriavidus metallidurans* CH34 : la protéine CopH et les transporteurs membranaires CusA et CzcA. Thèse de doctorat de L'Université Joseph Fourier, Grenoble, (2007).
- [40] Sedira N., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de Magister, Université Souk-Ahras, Algérie, (2013).
- [41] Sancey B., Morin-Crini N., Lucas L. F., Minary J. F., Badot P. M., Grégorio C., La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels. *Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water*, 23 (3) (2010)275-287.
- [42] Benamraoui F., Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse de Magister, Université Sétif, Algérie, (2014).
- [43] Azzoug S., Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG. Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger, (1995).
- [44] Budries N., Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Alger, (1997).
- [45] Sadrzadeha M., Mohammadi T., Ivakpour J., Kasiri N, Neural network modeling of pb²⁺ removal from wastewater using electro dialysis. *Chem. Eng. Process*, 48 (2009) 1371-1381.
- [46] Ku Y, Jung I. L., Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiations with the presence of titanium dioxide. *Water. Res*, 35 (2001)135-142.

- [47] Levasseur B., Blais J. F., Mercier G., Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators. *Environ. Technol*, 26 (4) (2005) 421-431.
- [48] Bensaha S., la décontamination des eaux usées sur un support naturel. Thèse de Magister, Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Université de Tlemcen, Algérie, (2010).
- [49] Chang H. L., Jung S. K., Moo Y. S., Won L., A chelating resin containing 4-(2-thiazolylazo)resorcinol as the functional group Synthesis and sorption behaviour for trace metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 339 (1997) 303-312.
- [50] Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E., Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56 (2004) 91-106.
- [51] Meunier N., Drogui P., Gourvenec C., Mercier G., Hausler R., Blais J. F., Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environ. Technol*, 25(2) (2004) 235-245.
- [52] Auta M., Hameed B. H., Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105 (2013) 199– 206.
- [53] Espantaléon A. G., Nieto J.A., Fernandez M., Marsal A., Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, 24 (2003) 105–110.
- [54] Samarghandy M. R., Hoseinzade E., Taghavi M., Hoseinzadeh S., Biosorption of reactive black 5 from aqueous solution using acide-traited biomass potato peel waste. *BioResources*, 6 (4) (2011) 4840-4855.
- [55] Eric G., Thierry V., Ricardo N., Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials. *J Mater Sci*, 49 (2014) 5505–5518.
- [56] Boudjema H. L., Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Thèse de doctorat, Université d'oran, Algerie, (2016).
- [57] Aurélien D., Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par *Escherichia coli* et

Références bibliographiques

Cupriavidus metallidurans en colonnes de sable d'Hostun. These de doctorat, Université de Grenoble, France, (2011).

[58] Nouacer S., Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat, Université de Annaba, Algérie, (2014/2015).

[59] Mullen M. D., Wolf D. C., Ferris F. G., Beveridge T. J., Flemming C. A., Bailey G. W., Bacterial sorption of heavy metals. Applied and environmental Microbiology, 55 (1989) 3143-3149.

[60] Brady D., Letebele B., Duncan JR., Rose PD., Bioaccumulation of heavy metals by scenedesmus, Selenastrum and chlorella algae Water, 20 (1994) 213-218.

[61] Brierley C. L., Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters. Geomicrobiol. J, 8 (1991) 201-223.

[62] Guibal E., Roulph Ch., Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux: Application au traitement d'effluents faiblement chargés. Journal Français d'Hydrologie, 21 (1990) 229-240.

[63] Muzzarelli R.A.A., Chitin. Pergamon Press, chap (1977).

[64] Hafsa J., Smach M. A., Charfeddine B., Limem K., Majdoub H., Rouatbi S., Antioxidant and antimicrobial proprieties of chitin and chitosan extracted from Parapenaeus Longirostris shrimp shell waste, Annales Pharmaceutiques Françaises, 74 (2016) 27-33.

[65] Djelad A., Préparation des matériaux composites Chitosane-Zéolithes. Applications dans l'adsorption du cuivre. These de doctorat, Université d'Oran, Algérie, (2010/2011).

[66] Jalal Zohuriaan-Mehr M., Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization. Iranian Polymer Journal, 14 (3) (2005) 235-265.

[67] Chatelet C., Damour O., Domard A., Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. Biomater. 22 (2001) 261-268.

[68] Peter M.G., Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. J.M.S. Pure Appl. Chem, A32 (1995) 629-640.

[69] Wang W., Xu D., Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degree of deacetylation. Int. J. Biol. Macromol, 16 (3) (1994) 149-152.

Références bibliographiques

- [70] Pejic B., Vukcevic M., Kostic M., Skundric P., Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: effect of chemical composition. *J. Hazard. Mater.*, 164 (2009) 146–153.
- [71] Berth G., Dautzenberg H., Peter M. G., Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 36 (1998) 205-218.
- [72] Zemmouri H., Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux usées. Thèse de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole nationale polytechnique, Alger (2008).
- [73] Kadouche S., Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algerie, (2013).
- [74] Li J. M., Meng X. G., Hu C. W., Du J., Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresour. Technol.*, 100 (2009) 1168–1173.
- [75] Ayer B., Elvan Y., Nesrin H., Evaluation of chitosan as potential medical iron (III) ion adsorbent, *Turk. J. Med. Sci.*, 30 (2000) 341-348.
- [76] Grégorio C., Pierre-Marie B., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies. *Prog. Polym. Sci.* (2007).
- [77] Barbara K., Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *Reactive, Functional Polymers*, 47 (2001) 37-47.
- [78] Hong P. Z., Li S. D., Ou C. Y., Li C. P., Yang L., Zhang C. H., thermogravimetric Analysis of Chitosan. *Journal of Applied polymer Science*, 105 (2007) 547-551.
- [79] Rinaudo M., Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31(2006) 603-632.
- [80] Keddou M., Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane. Thèse de Magister, Université M'Hamed Bouguera Boumerdes, (2008).
- [81] Chuang W. Y., Young T. H., Yao C. H., Chiu W. Y., properties of the poly (vinyl alcohol) /chitosane blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro. *Biomaterials*, 20 (1999) 1479-1487.

Références bibliographiques

- [82] Yang J. M., Huang M. J., Yeh T. S., Preparation of poly (acrylic acid) modified polyurethane membrane for biomaterial by UV radiation without degassing. *J. Biomed. Mater. Res*, 45 (1999) 133-139.
- [83] Peniche C., Arguelles-Monal W., Davidenko N., Sastre R., Gallardo A., San Roman J., Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation. *Biomaterials*, 20 (1999) 1869-1878.
- [84] Yeom C. K., Lee K.H., pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *J. Membr. Sci*, 109 (1996) 257-265.
- [85] Barreiro-Iglesias R., Coronilla R., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C., Preparation of chitosan beads by simultaneous cross-linking/insolubilisation in basic pH behaviour. *European Journal of Pharmaceutics Sciences*, 24 (2005) 77- 84.
- [86] Varma A. J., Deshpande S. V., Kennedy J. F., Metal complexation by chitosan and its derivatives. *Carbohydr. Polym* , 55 (2004) 77-93.
- [87] Berger J., Reist M., Mayer J. M., Felt O., Peppas N.A., Gurny R., Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosane hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57 (2004) 19-34.
- [88] Baroni P, Vieira R. S., Meneghetti E., Da Silva M. G., Beppu M. M., Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosane membranes. *J. Hazard. Mater*, 152 (2007) 1155-1163.
- [89] Ngah W. S., Endud C. S., Mayanar R., Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *React. Funct. Polym*, 50 (2002) 181-190.
- [90] Chiou M. S., Li H. Y., Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, 50 (2003) 1095-1105.
- [91] Guibal E., Milot C., Eterradosi O., Gauffier C., Domard A., Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses. *Int. J. Biol. Macromol*, 24 (1999) 49-59.

- [92] Beppu M. M., Vieira R. S., Aimoli C. G., Santana C.C., Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. *Journal of Membrane Science*, 301 (2007) 126-130.
- [93] Hsien, T.Y., Rorrer, G.L., Effects of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads. *Sep. Sci. Technol*, 30 (1995) 2455-2475.
- [94] Vieira R. S., Beppu M. M., Adsorption and desorption of Hg(II) ions on membranes and spheres of chitosan by static and dynamic methods. *Water Res*, 40 (2006) 1726-1734.
- [95] Schoo, H. F. M., Catalytically active flavin-containing polyelectrolyte complexes. University Medical Center Groningen, (1991).
- [96] Cecilia Z. B., Ana M. A. D., Hermínio J. C. S., Mara E. M. B., Ângela M. M., Control of the properties of porous chitosan–alginate membranes through the addition of different proportions of Pluronic F68. *Materials Science and Engineering, C* 44 (2014) 117–125.
- [97] Xiaoxia L., Hongguo X., Junzhang L., Weiyang X., Xiaojun M., Characterization and biodegradation of chitosan–alginate polyelectrolyte complexes. *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 1-6.
- [98] Svang-Ariyaskul A., Huang R.Y.M., Douglas P.L., Pal R., Feng X., Chen P., Liu L., Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 280 (2006) 815–823.
- [99] Kaiwen C., Yern C. C., Cheng H. C., Sabariah J., Nai-Shang L., Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Chitosan Composite Films Reinforced with Cellulose Nanofiber. *Materials*, 9 (8) (2016) 644.
- [100] Isadora R. R., Maria M. C. F., Denise S. A., Katia R. L. C., Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/chitosan. *Reactive, Functional Polymers*, 67 (2007) 708 – 715.
- [101] Anjali Devi D., Smitha B., Sridhar S., Aminabhavi T. M., Dehydration of 1,4-dioxane through blend membranes of poly (vinyl alcohol) and chitosan by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 280 (2006) 138-147.
- [102] Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V., *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH, (2003).

Références bibliographiques

- [103] Berthelot J. M., Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures. 5^e Edition, Editions TEC & DOC, Lavoisier, Paris, France, (2012).
- [104] Matthieu A., Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique: Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2007).
- [105] Mtimet I., Elaboration de surfaces biocides contenant des nanoparticules d'argent. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, France, (2011).
- [106] Virender K. S., Ria A. Y., Yekaterina L., Silver nanoparticles : Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145 (2009) 83-96.
- [107] Karim M. R., Lim K. T., Lee C. J., Bhuiyan M. T. I., Kim H. J., Park L. S., Lee M. S., Synthesis of coreshell silver-polyaniline nanocomposites by gamma radiolysis method. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 45 (2007) 5741–5747.
- [108] Bousalem N., Synthèse verte, caractérisation et activité antibactérienne de films composites alginate – nanoparticules d'argent – chitosane. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, (2017).
- [109] Sun Y., Xia., Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self seeding, polyol process. *Advanced Materials*, 14 (11) (2002) 833-837.
- [110] Pierre L. C., Yves A., Catherine F., et Claire G., La biosorption dans le traitement des eaux chargées en ions métalliques. *Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimiques*, Chapitre 6, (2007).
- [111] Aurélien D., Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans* en colonnes de sable d'Hostun. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, (2011).
- [112] Eric M., Les polysulfures: réactif d' inertage des métaux lourds dans les déchets siderurgiques. Thèse de doctorat, Université de Metz, France, (1994).
- [113] Haferburg G., Kothe E., Microbes and metals: interactions in the environment. *Journal of Basic Microbiology* 47 (2007) 453–467.
- [114] Bomou M., Xiang L., Aiwen Q., Chunju H., A comparative study on the chitosan

membranes prepared from glycine hydrochloride and acetic acid. *Carbohydr. Polym.*, 91 (2013) 477– 482.

[115] Andre R. F., Lais C. L., Adley F. R., Edvani C. M., Development and application of chitosan/poly(vinyl alcohol) films for removal and recovery of Pb(II). *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 253– 260.

[116] Ghaee A., Shariaty-Niassar M., Barzin J., Matsuura T., Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 46–55.

[117] Nguyen T. H., Huynh C. K., Vo V. T. N., Vo V. T., Tran N. Q., Nguyen D. H., Mai N. T. A., Microwave-assisted synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol silver nanoparticles gel for wound dressing applications. Hindawi Publishing Corporation, *International Journal of Polymer Science*, Volume 2016, Article ID 1584046, 11 pages.

[118] Maurice P., *Spectroscopie d'absorption atomique*, Tome 1, Masson et Editeurs, Paris, France, (1971).

[119] Serir S., Préparation et caractérisation des VO_x et NiO_x supportés sur la Bentonite intercalée au fer. Application à l'époxydation du cyclohexène. Thèse de doctorat, Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Université de Tlemcen, (2015).

[120] Hamza Reguig S., Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium : VO₂ M_xO_y (M = Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du cyclohexène. Thèse de doctorat, Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Université de Tlemcen, (2013).

[121] Nugraha Edhi S., Développement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la comptabilisation. Ecole doctorale: Sciences exactes et biologie, Université de Reims- champagne Ardenne, (2006).

[122] Mokrani N., Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane. Thèse de Magister, Université Boumerdes, Algerie, (2013).

[123] Benazouz Ahmed K., Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères. Thèse de doctorat, Laboratoire de Physique et Mécanique Textile, EAC 7189 CNRS-UHA, Université de Haute Alsace, Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, CNRS-UDS, Université de Strasbourg, (2010).

[124] Warren B. E., X-Ray Diffraction Methods. *J. Appl. Phy.*, 12 (1941) 375-384.

Références bibliographiques

- [125] Peng-Yu Z., You-Liang L., Li F., Jun L., Qiao-Ling H., Modification of chitosan membrane with poly (vinyl alcohol) and biocompatibility evaluation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50 (2012) 658– 663.
- [126] Esam A. E., Mohamed M. N., Abdul Hamid Y., Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blended films: Mechanical, thermal and surface investigations. *E-Journal of Chemistry*, 8 (2011) 91-96.
- [127] Yang J M., Su W Y., Leu T L., Yang M C., Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes. *J. Membr. Sci*, 236 (2004) 39-51.
- [128] Shi, R., Bi J., Zhang Z., Zhu A., Chen D., Zhou X., Zhang L., Tian W., The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydr. Polym*, 74 (2008) 763–770.
- [129] Yang X., Zhu Z., Liu Q., Chen X., Ma M., Effects of PVA, agar contents, and irradiation doses on properties of PVA/ws-chitosan/glycerol hydrogels made by γ -irradiation followed by freeze-thawing. *Radiat Phys Chem*, 77 (2008) 954-960.
- [130] Wazed Ali S., Rajendran S., Joshi M., Synthesis and characterization of chitosan and silver loaded chitosan nanoparticles for bioactive polyester. *Carbohydrate Polymers*, 83 (2011) 438–446.
- [131] Parparita E., Cheaburu C. N., Vasile C., Morphological, Thermal and Rheological Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blends. *Cellulose Chem. Technol*, 46 (2012) 571-581.
- [132] Luisa L. S. D., Herman S. M., Claudio L. D., Marivalda M. P., Synthesis and characterization of chitosan-polyvinylalcohol-bioactive glass hybrid membranes. *Biomatter*, 1 (1) (2011) 114-119.
- [133] Mangala M., Suresh K. T., Baskar S., Panduranga R. K., Development of chitosan/poly (vinyl alcohol) blend membranes as burn dressings. *Trends Biomater. Artif. Organs*, 17 (1) (2003) 34-40.
- [134] Louis P. L. D., Wilson J. V. H., Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption Properties. *Carbohydrate Polymers*, 109 (2014) 92-101.
- [135] Benaissa H., Benguella B., Cadmium removal from aqueous solutions by chitin : kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 36 (2002) 2463–2474.

- [136] Rogério L., Valfredo T. F., Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin–triphosphate. *Bioresource Technology*, 102 (2011) 8769-8776.
- [137] Isabel V., Maria M., and Nuria M., Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. *J Chem Technol Biotechnol* 75 (2000) 812-816.
- [138] Benaïssa H., Elouchdi M. A., Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 194 (2011) 69-78.
- [139] Langmuir L., The adsorption of gass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc*, 40 (1918) 1361-1403.
- [140] Ngah, W. S. W., Isa I. M., Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225. *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (1998) 1067-1070.
- [141] Freundlich H., Adsorption in Solution. *Z. Phys. Chem*, 57 (1906) 384-470.
- [142] Bomou M., Xiuliang H., Chunju H., Preparation of chitosan fibers using aqueous ionic liquid as the solvent. *Fibers and Polymers*, 16 (2015) 2704-2708.
- [143] Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [144] Gandhi N., Sirisha D., Chandra Sekha K. B., Adsorption of Fluoride (F⁻) from Aqueous Solution by Using Pineapple (*Ananas comosus*) Peel and Orange (*Citrus sinensis*) Peel Powders. *International Journal of Environmental Bioremediation Biodegradation* 4 (2016) 55-67.
- [145] Alsabagh A. M., Fathy M., Morsi R. E., Preparation and characterization of chitosan/silver nanoparticle/copper nanoparticle/carbon nanotube multifunctional nano-composite for water treatment: heavy metals removal; kinetics, isotherms and competitive studies. *RSC Advances*, 5 (2015) 55774–55783.

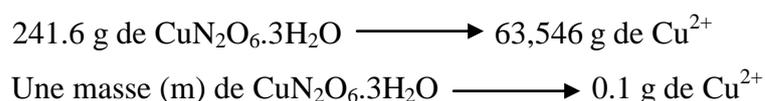
ANNEXES

ANNEXE I

Préparation les solutions de concentration déterminée en ion Cu (II)

Pour préparer les solutions de concentration bien déterminée en ion Cu (II), nous avons utilisé le nitrate de cuivre $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: sa masse molaire est $M = 241.6$ g/mole.

Comme exemple le protocole expérimental d'une concentration de 100 ppm (100 mg/l) en Cu^{2+} ($M = 63,546$ g/mole) est décrit comme suit:



Après le calcul : $m = 0.38$ g.

Donc, pour préparer un litre d'une solution de 100 ppm en Cu^{2+} , il faudra dissoudre 0.38 g de sel $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans une fiole d'un litre et on complète avec l'eau distillé jusqu'au trait jaugé tout en agitant.

Pour les autres concentrations en Cu^{2+} , nous avons suivi la même méthode que précédemment, mais en calculant chaque fois la masse du sel correspondante.

ANNEXE II

Diagramme potentiel-pH du cuivre

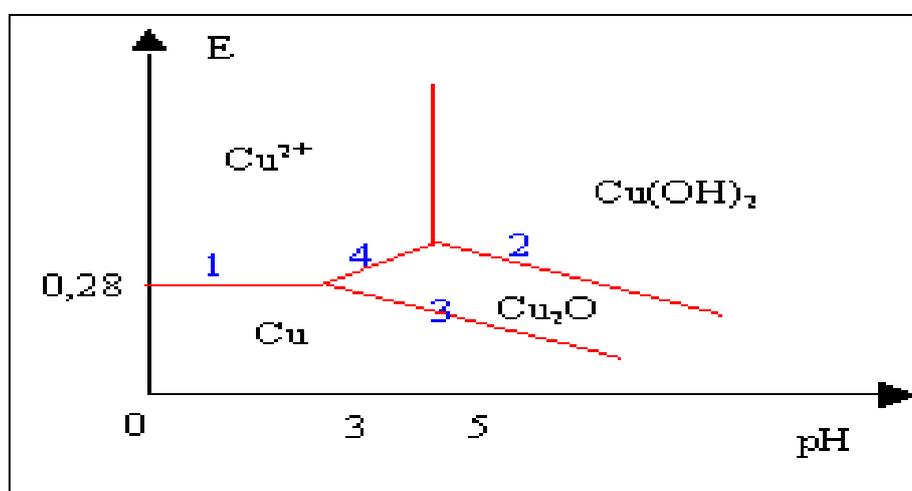


Diagramme E-pH du cuivre

ANNEXE III

Résultats expérimentaux

- Chitosane dissous dans l'acide acétique

Tableau 1: Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100%) et du chitosane/glutaraldéhyde à T = 25 C°, C₀=100 mg/l.

Membranes	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	1440
Chit/PVA 100/0	pH	4.64	4.65	4.70	4.75	4.79	4.78	5.06	5.07	5.12	5.10	5.10	5.11	5.12	5.11
	q (mg/g)	0	12.5	27.6	29.6	31.4	30.1	31.5	34.2	36.9	45.8	53.4	53.4	53.5	53.5
Chit/PVA 80/20	pH	4.82	4.84	4.83	4.89	4.93	4.93	4.95	5.12	5.14	5.17	5.16	5.16	5.19	5.19
	q (mg/g)	0	16.2	29.5	31.5	35.9	40.8	37.1	46.3	52.8	55	57.1	57	57.1	57.1
Chit/PVA 50/50	pH	4.71	4.75	4.74	4.81	5.01	5.03	5.01	5.08	5.10	5.14	5.15	5.14	5.16	5.16
	q (mg/g)	0	20.7	35.3	34.1	39.4	45.8	53.9	57.5	60	60.8	61.4	61.5	61.6	61.5
Chit/PVA 20/80	pH	4.62	4.65	4.64	4.72	4.91	5.01	5.04	5.02	5.07	5.08	5.06	5.07	5.08	5.08
	q (mg/g)	0	11.1	20.4	20.1	28.9	36.4	42.8	46.1	46	46.2	46.3	46.2	46.3	46.3
Chit/PVA 0/100	pH	4.74	4.79	4.78	4.91	5.15	5.12	5.20	5.21	5.20	5.22	5.21	5.22	5.23	5.23
	q (mg/g)	0	10.2	14.6	18.5	21.1	29.5	34.5	39.1	40.2	39.8	40.2	41.1	41.3	41.3
Chit/GLA	pH	4.58	4.63	4.62	4.71	4.88	5.01	4.97	5.06	5.07	5.05	5.06	5.07	5.07	5.07
	q (mg/g)	0	14.5	23.9	30.1	34	41.8	53	55.4	57.5	58.4	57.8	58.6	58.1	58.8

Tableau 2: Effet du pH initial de la solution sur la biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100%) et de chitosane/glutaraldéhyde à T = 25 C° pendant 5 h.

Membranes	pH ₀	2	3	4	5	6
Chit/PVA 100/0	q (mg/g)	20.7	37.4	49.8	53.5	46.3
Chit/PVA 80/20	q(mg/g)	24.5	39.8	55.8	57.1	49.5
Chit/PVA 50/50	q(mg/g)	30.2	45.8	57.9	61.5	54.2
Chit/PVA 20/80	q(mg/g)	16.7	29.7	40.9	46.3	43.5
Chit/PVA 0/100	q(mg/g)	15.3	25.1	35.4	41.3	39.1
Chit/GLA	q(mg/g)	22.4	37.9	52.7	55.2	50.4

Tableau 3: Effet de la concentration initiale en Cu (II) sur la biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100%) et du chitosane/glutaraldéhyde à T = 25 C° pendant 5 h.

Membranes	C _e (mg/l)	20	60	100	200	300	400
Chit/PVA 100/0	pH	5.02	5.03	5.11	5.04	5.06	5.07
	C _e (mg/l)	9.20	22.3	46.5	145.9	246.2	345.7
	q _e (mg/g)	10.8	37.7	53.5	52.1	53.8	53.3
Chit/PVA 80/20	pH	5.59	5.14	5.19	5.08	5.10	5.21
	C _e (mg/l)	6.10	16.4	42.9	142.4	242	342.2
	q _e (mg/g)	13.9	43.6	57.1	57.6	58	57.8
Chit/PVA 50/50	pH	5.74	5.36	5.16	5.06	5.18	5.24
	C _e (mg/l)	4.10	12.8	38.4	137.9	238.1	338.3
	q _e (mg/g)	15.9	47.2	61.6	62.1	61.9	61.7
Chit/PVA 20/80	pH	5.61	4.97	5.08	5.07	5.15	5.19
	C _e (mg/l)	10.85	25.5	53.7	153.2	253.3	353.6
	q _e (mg/g)	9.15	34.5	46.3	46.8	46.7	46.4
Chit/PVA 0/100	pH	5.73	5.50	5.23	5.20	5.14	5.25
	C _e (mg/l)	12.59	33.3	58.7	158	258.5	358.2
	q _e (mg/g)	7.41	26.7	41.3	42	41.5	41.8
Chit/GLA	pH	5.67	5.44	5.07	5.15	5.19	5.27
	C _e (mg/l)	8.20	19.2	44.8	146	244.6	345
	q _e (mg/g)	11.8	40.8	55.2	54	55.4	55

Tableau 4: Cinétique de gonflement des membranes du chitosane/PVA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100%) et du chitosane/glutaraldéhyde.

t(min)	0	20	40	60	70	80	100	110	120	140	160	180
Chi/PVA 100/0	0	122.53	126.74	197.19	204.09	203.22	212.27	211.85	214.13	213.51	214.86	215.33
Chi/PVA 80/20	0	245.33	250.48	438.26	442.46	446.22	448.23	446.23	446.18	443.19	448.55	448.86
Chi/PVA 50/50	0	496.53	656.93	682.19	692.31	698.79	704.66	701.56	700.98	701.23	705.16	706.13
Chi/PVA 20/80	0	89.05	100.15	109.86	114.86	113.45	116.95	118.56	117.56	118.06	118.15	119.26
Chi/PVA 0/100	0	100.05	115.24	167.72	165.76	165.12	167.66	167.53	166.89	168.28	167.26	168.25
Chit/GLA	0	209.75	308.37	379.16	381.75	380.96	381.86	383.45	385.12	384.86	386.05	386.27

Tableau 5: Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA/NPsAg à T = 25 C°, C₀=100 mg/l.

Membranes	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	1440
Chit/PVA/NPsAg 0.5	pH	4.84	4.86	4.85	4.92	4.97	5.09	5.07	5.10	5.13	5.14	5.14	5.15	5.13	5.13
	q (mg/g)	0	76.9	93.4	96.7	97.8	96.4	95.9	97.4	97.7	96.5	95.7	97.4	97	96.8
Chit/PVA/NPsAg 1	pH	4.85	4.88	4.94	5.05	5.08	5.07	5.11	5.15	5.17	5.16	5.18	5.17	5.17	5.18
	q (mg/g)	0	82.8	95.9	98.5	99.1	98.7	98.2	99	97.9	98.5	98.7	99.2	99.3	99.1

Tableau 6: Constantes de vitesse du premier ordre ($\log(q_e - q_t)/q_e$) en fonction du temps).

Temps (min)	Chi/PVA 100/0	Chi/PVA 80/20	Chi/PVA 50/50	Chi/PVA 20/80	Chi/PVA 0/100	Chit/GLA
0	0	0	0	0	0	0
5	-0,11557	-0,14491	-0,17786	-0,11904	-0,12319	-0,13234
10	-0,31505	-0,31573	-0,36962	-0,25228	-0,18944	-0,24639
20	-0,34996	-0,3484	-0,35025	-0,24728	-0,25802	-0,34227
30	-0,38396	-0,4303	-0,44323	-0,42503	-0,3106	-0,4156
45	-0,35914	-0,54445	-0,59092	-0,66995	-0,54407	-0,61483
60	-0,38593	-0,45561	-0,90309	-1,12151	-0,78344	-1,11869
90	-0,4428	-0,72321	-1,1768	-2,36455	-1,27353	-1,23679
120	-0,50825	-1,12317	-1,58546	-2,18846	-1,57456	-1,11869
180	-0,84186	-1,43442	-1,88649	-2,66558	-1,43986	-2,26482

Tableau 7: constantes de vitesse du pseudo second ordre (t/q_t en fonction du temps).

Temps (min)	Chi/PVA 100/0	Chi/PVA 80/20	Chi/PVA 50/50	Chi/PVA 20/80	Chi/PVA 0/100	Chit/GLA
0	--	--	--	--	--	--
5	0,4	0,30864	0,24155	0,45045	0,4902	0,34483
10	0,36232	0,33898	0,28329	0,4902	0,68493	0,41841
20	0,67568	0,63492	0,58651	0,99502	1,08108	0,66445
30	0,95541	0,83565	0,76142	1,03806	1,4218	0,88235
45	1,49502	1,10294	0,98253	1,23626	1,52542	1,07656
60	1,90476	1,61725	1,11317	1,40187	1,73913	1,17647
90	2,63158	1,94384	1,56522	1,95228	2,30179	1,73077
120	3,25203	2,27273	2	2,6087	2,98507	2,35294
180	3,93013	3,27273	2,96053	3,8961	4,52261	3,27869
240	4,49438	4,20315	3,90879	5,18359	5,97015	4,36364
300	5,61798	5,26316	4,87805	6,49351	7,29927	5,47445
360	6,72897	6,30473	5,84416	7,77538	8,71671	6,53358
1440	26,91589	25,21891	23,41463	31,10151	34,86683	26,08696

Tableau 8: constantes de vitesse du second ordre ($1/(q_e - q_t)$ en fonction du temps).

Temps (min)	Chi/PVA 100/0	Chi/PVA 80/20	Chi/PVA 50/50	Chi/PVA 20/80	Chi/PVA 0/100	Chit/GLA
0	0,01869	0,01751	0,01623	0,0216	0,02421	0,01812
5	0,02439	0,02445	0,02445	0,02841	0,03215	0,02457
10	0,03861	0,03623	0,03802	0,03861	0,03745	0,03195
20	0,04184	0,03906	0,03636	0,03817	0,04386	0,03984
30	0,04525	0,04717	0,04505	0,05747	0,0495	0,04717
45	0,04274	0,06135	0,06329	0,10101	0,08475	0,07463
60	0,04545	0,05	0,12987	0,28571	0,14706	0,2381
90	0,05181	0,09259	0,2439	5	0,45455	0,3125
120	0,06024	0,23256	0,625	3,33333	0,90909	0,2381
180	0,12987	0,47619	1,25	10	0,66667	3,33333

- **Chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine**

Tableau 9: Cinétique de biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100%) et de chitosane/glutaraldéhyde à T = 25 C°, C₀=100 mg/l.

Membranes	t(min)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180	240	300	360	1440
Chit/PVA 100/0	pH	2.97	2.99	3.1	3	3.1	3.21	3.25	3.27	3.29	3.28	3.30	3.32	3.34	3.33
	q (mg/g)	0	29.4	37.1	48.7	55	67.4	78.6	80.4	87	89.2	89	88.9	89.4	89.4
Chit/PVA 80/20	pH	3.17	3.19	3.21	3.20	3.34	3.32	3.38	3.39	3.42	3.45	3.44	3.46	3.45	3.46
	q (mg/g)	0	37	45.4	55.1	64.1	74.1	85	88	90	91	92	92.1	91	92.4
Chit/PVA 50/50	pH	3.38	3.40	3.44	3.41	3.58	3.66	3.94	4	4.02	4.06	4.05	4.08	4.07	4.08
	q (mg/g)	0	37.8	41.8	58	69.7	82	90	91	90	92	93	94	95.3	95.5
Chit/PVA 20/80	pH	3.37	3.48	3.57	3.74	3.84	3.85	4.15	4.28	4.35	4.36	4.36	4.37	4.35	4.37
	q (mg/g)	0	25.4	34.2	49.1	58.7	75.4	80.5	84.1	84	84.2	84.3	84.2	84.3	84.3
Chit/PVA 0/100	pH	4.74	4.79	4.78	4.91	5.15	5.12	5.20	5.21	5.20	5.22	5.21	5.22	5.23	5.23
	q (mg/g)	0	10.2	14.6	18.5	21.1	29.5	34.5	39.1	40.2	39.8	40.2	41.1	41.3	41.3
Chit/GLA	pH	2.94	2.95	2.98	3.05	3.15	3.24	3.31	3.35	3.36	3.35	3.34	3.34	3.35	3.35
	q (mg/g)	0	31.4	40.5	47.4	58.7	67.8	85	90.1	92.8	92.7	92.9	92.8	93	93

Tableau 10: Effet du pH initial de la solution sur la biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/PVA (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100%) et du chitosane/glutaraldéhyde à T = 25 C° pendant 5 h.

Membranes	pH ₀	2	3	4	5	6
Chit/PVA 100/0	q(mg/g)	65.3	89.4	90.5	89	70.1
Chit/PVA 80/20	q(mg/g)	74.8	92.4	91.5	93.1	72.3
Chit/PVA 50/50	q(mg/g)	80.1	95.5	96	96.4	84.1
Chit/PVA 20/80	q(mg/g)	59.3	84.3	83.8	85.4	63.7
Chit/PVA 0/100	q(mg/g)	15.3	25.1	35.4	41.3	39.1
Chit/GLA	q(mg/g)	76.2	93	92.5	93.7	75.4

Tableau 11: Effet de la concentration initiale en Cu (II) sur la biosorption du cuivre par les membranes du chitosane/pva (100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100) et du chitosane/glutaraldéhyde à T = 25 C° pendant 5 h.

Membranes	C _e (mg/l)	20	60	100	200	300	400
Chit/PVA 100/0	pH	3.41	3.27	3.33	3.38	3.45	3.31
	C _e (mg/l)	7.2	18.2	10.6	112.1	213.7	312.9
	q _e (mg/g)	12.8	41.8	89.4	87.9	86.3	87.1
Chit/PVA 80/20	pH	3.48	3.54	3.46	3.41	3.39	3.51
	C _e (mg/l)	6.3	10.3	7.6	108.3	206.6	307.1
	q _e (mg/g)	13.7	49.7	92.4	91.7	91.7	92.9
Chit/PVA 50/50	pH	3.95	3.89	4.08	3.98	4.11	4.05
	C _e (mg/l)	2.9	8.6	4.5	103.3	203	304.9
	q _e (mg/g)	17.1	51.4	95.5	96.7	97	95.1
Chit/PVA 20/80	pH	4.28	4.24	4.37	4.45	4.18	4.39
	C _e (mg/l)	9.3	22.1	15.7	117.5	218.1	316.2
	q _e (mg/g)	10.7	37.9	84.3	82.5	81.9	83.8
Chit/PVA 0/100	pH	5.73	5.50	5.23	5.20	5.14	5.25
	C _e (mg/l)	12.6	33.3	58.7	158	258.5	358.2
	q _e (mg/g)	7.41	26.7	41.3	42	41.5	41.8
Chit/GLA	pH	3.49	3.48	3.35	3.41	3.38	3.45
	C _e (mg/l)	7.2	16.2	7	108.2	206.3	307.1
	q _e (mg/g)	12.8	43.8	93	91.8	93.7	92.9

Tableau 12: Cinétique de gonflement des membranes du chitosane/PVA (100/0, 80/20,50/50, 20/80, 0/100%) et du chitosane/glutaraldéhyde.

t(min)	0	20	40	60	80	90	100	110	120	140	150	160	180
Chit/PVA 100/0	0	130.86	190.65	278.05	381.46	380.56	376.49	381.05	384.32	380.86	384.20	385.33	385.26
Chit/PVA 80/20	0	226.23	420.96	500.98	572.86	579.56	581.05	581.66	582.45	580.96	582.79	585.15	586.25
Chit/PVA 50/50	0	498.78	618.99	785	801.23	798.24	797.15	804	807.12	805.45	804.12	805	805.28
Chit/PVA 20/80	0	97.05	117.15	198.05	218.37	221.88	221.65	223.47	225.84	224.86	222.46	225.31	226.32
Chit/PVA 0/100	0	100.05	115.24	167.72	165.12	166.18	167.66	167.53	166.89	168.28	168.19	167.26	168.25
Chit/GLA	0	190.86	286.88	450.87	470.43	468.76	473.54	470.19	472.71	475.66	473.16	475.79	476.78

Tableau 13: Constantes de vitesse du premier ordre ($\log(q_e - q_t)/q_e$ en fonction du temps).

Temps (min)	Chi/PVA 100/0	Chi/PVA 80/20	Chi/PVA 50/50	Chi/PVA 20/80	Chi/PVA 0/100	Chit/GLA
0	0	0	0	0	0	0
5	5	-0,17319	-0,22216	-0,21883	-0,15571	-0,1789
10	10	-0,23284	-0,29357	-0,25003	-0,22599	-0,24832
20	20	-0,34174	-0,39396	-0,40597	-0,37928	-0,30952
30	30	-0,41478	-0,51389	-0,56838	-0,51759	-0,43319
45	45	-0,60891	-0,70322	-0,84967	-0,97644	-0,56708
60	60	-0,91791	-1,09644	-1,23964	-1,34604	-1,06539
90	90	-0,9971	-1,32222	-1,32679	-2,6248	-1,50608
120	120	-1,57113	-1,58546	-1,23964	-2,44871	-2,66745
180	180	-2,65031	-1,81954	-1,43594	-2,92583	-2,49136

Tableau 14: constantes de vitesse du pseudo second ordre (t/q_t en fonction du temps).

Temps (min)	Chi/PVA 100/0	Chi/PVA 80/20	Chi/PVA 50/50	Chi/PVA 20/80	Chi/PVA 0/100	Chit/GLA
0	--	--	--	--		--
5	0,17007	0,13514	0,13228	0,19685	0,4902	0,15924
10	0,26954	0,22026	0,23923	0,2924	0,68493	0,24691
20	0,41068	0,36298	0,34483	0,40733	1,08108	0,42194
30	0,54545	0,46802	0,43042	0,51107	1,4218	0,51107
45	0,66766	0,60729	0,54878	0,59682	1,52542	0,66372
60	0,76336	0,70588	0,66667	0,74534	1,73913	0,70588
90	1,1194	1,02273	0,98901	1,07015	2,30179	0,99889
120	1,37931	1,33333	1,33333	1,42857	2,98507	1,2931
180	2,01794	1,97802	1,95652	2,13777	4,52261	1,94175
240	2,69663	2,6087	2,58065	2,84698	5,97015	2,58342
300	3,37458	3,25733	3,19149	3,56295	7,29927	3,23276
360	4,02685	3,95604	3,77754	4,27046	8,71671	3,87097
1440	16,10738	15,58442	15,07853	17,08185	34,86683	15,48387

Tableau 15: constantes de vitesse du second ordre ($1/(q_e - q_t)$ en fonction du temps).

Temps (min)	Chi/PVA 100/0	Chi/PVA 80/20	Chi/PVA 50/50	Chi/PVA 20/80	Chi/PVA 0/100	Chit/GLA
0	0,01119	0,01082	0,01047	0,01186	0,02421	0,01075
5	0,01667	0,01805	0,01733	0,01698	0,03215	0,01623
10	0,01912	0,02128	0,01862	0,01996	0,03745	0,01905
20	0,02457	0,02681	0,02667	0,02841	0,04386	0,02193
30	0,02907	0,03534	0,03876	0,03906	0,0495	0,02915
45	0,04545	0,05464	0,07407	0,11236	0,08475	0,03968
60	0,09259	0,13514	0,18182	0,26316	0,14706	0,125
90	0,11111	0,22727	0,22222	5	0,45455	0,34483
120	0,41667	0,41667	0,18182	3,33333	0,90909	5
180	5	0,71429	0,28571	10	0,66667	3,33333

Résumé

L'objectif de ce travail est la préparation et la caractérisation des membranes à base du chitosane pour l'élimination du cuivre à partir des solutions synthétiques. Dans un premier temps, nous avons procédé à la préparation des membranes du chitosane pur et modifié par deux voies différentes: chitosane dissous dans l'acide acétique et chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine, les membranes de chitosane modifié tels que les membranes du chitosane/PVA, les membranes du chitosane réticulé par glutaraldéhyde et les membranes du chitosane/PVA/NPsAg. Les membranes obtenues ont été analysées par des méthodes spectroscopiques telles que FT-IR, DSC, DRX, mesure rhéologique et étude la cinétique de gonflement. Ensuite, nous avons étudié la cinétique de biosorption du cuivre par les membranes étudiées.

Les quantités de métal fixé à l'équilibre par les membranes de chitosane dissous dans le chlorhydrate de glycine sont supérieures à celle de chitosane dissous dans l'acide acétique.

L'incorporation des nanoparticules d'argent dans le mélange chitosane/PVA a montré une grande efficacité dans l'élimination du cuivre par rapport au chitosane/PVA et au chitosane/GLA.

Mots clés: biosorption, cuivre, chitosane, acide acétique, chlorhydrate de glycine, alcool polyvinylique, glutaraldéhyde.

Abstract

The objective of this work in the study is the preparation and the characterization chitosan-based membranes for the removal of copper from the synthetic solutions. Initially, we prepared pure chitosan membranes and modified in two different ways: chitosan dissolved in acetic acid and chitosan dissolved in glycine hydrochloride, chitosan membranes modified such chitosan/PVA membranes, chitosan membranes cross-linked with glutaraldehyde and chitosan/PVA/AgNPs membranes. The membranes obtained were analyzed by spectroscopic methods such as FTIR, DSC, DRX, rheological measurements and study the kinetics of swelling. Then, we have studied the kinetics of biosorption of copper by the studied membranes.

The quantities of metal fixed at balance by the chitosane dissolved in glycine hydrochloride membranes are higher than that of chitosan dissolved in acetic acid.

Incorporation of the silver nanoparticles in the chitosan/PVA blend showed a great effectiveness in the elimination of copper compared to chitosane/PVA and chitosane/GLA.

Key words: biosorption, copper, chitosane, acetic acid, glycine hydrochloride, polyvinyl alcohol, glutaraldehyde

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير و تحليل الأغشية على أساس الكيتوزان لإزالة النحاس من قبل محاليل تركيبية. أولاً، قمنا بتحضير أغشية الكيتوزان نقيه و مختلطة بطريقتين مختلفتين: الكيتوزان الذائب في حمض الخل و الكيتوزان الذائب في هيدروكلوريد غليسين، أغشية الكيتوزان المختلطة مثل كيتوزان/ كحول بولي فينيل، أغشية الكيتوزان المشبك بواسطة غلوتارالدهيد و أغشية كيتوزان/ كحول بولي فينيل / جسيمات النانوية الفضية. الأغشية المحصل عليها تلجأ إلى التحليل بطرق طيفية ، قياسات الريولوجية و دراسة حركية الانتفاخ. بعد ذلك قمنا بدراسة حركية الامتصاص الحيوي لنحاس بواسطة الأغشية المدروسة.

كمية المعدن الثابتة عند التوازن من قبل أغشية الكيتوزان الذائبة في هيدروكلوريد غليسين هي أكبر من أغشية الكيتوزان الذائبة في حمض الخل. دمج الجسيمات النانوية الفضية مع كيتوزان/ كحول بولي فينيل أظهرت كفاءة عالية في إزالة النحاس بالنسبة كيتوزان/ كحول بولي فينيل و كيتوزان/ غلوتارالدهيد.

كلمات المفتاح: إمتصاص الحيوي، نحاس، كيتوزان، حمض الخل، هيدروكلوريد غليسين، كحول بولي فينيل، غلوتارالدهيد.

VARIOUS TECHNOLOGICAL
PROCESSES

A Comparative Study on the Chitosan Membranes Prepared From Acetic Acid and Glycine Hydrochloride for Removal of Copper¹

S. Bensaha^a and S. Kara Slimane^b

^a *Inorganic Chemistry and Environment Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, Tlemcen 13000, Algeria*

^b *Research Laboratory on the Macromolecules, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, Tlemcen 13000, Algeria
e-mail: sofchimie@yahoo.fr*

Received October 4, 2016

Abstract—Application of chitosan-based materials as adsorbents in wastewater treatment has received considerable attention in recent years. This study is concerned with the influence of various parameters of the reaction medium with a metal and a biosorbant on the kinetics of copper biosorption from synthetic solutions. Initially, we prepared pure chitosan-based membranes and those modified in two different ways: chitosan membrane prepared from traditional acetic acid and the membrane prepared from glycine hydrochloride, chitosan membranes modified such as chitosan/polyvinyl alcohol (PVA) blends membrane with different compositions (100/0, 80/20, 50/50, 20/80 and 0/100%) and chitosan membranes cross-linked with glutaraldehyde. The membranes were characterized by FTIR spectroscopy, DSC, and rheological measurements. Then, we studied the kinetics of copper biosorption by the membranes. The results suggest that adding PVA to a chitosan membrane can greatly improve the flexibility and wettability of chitosan membranes. The values attained in equilibrium for the chitosan membranes prepared from glycine hydrochloride (95.5 mg g⁻¹ for chitosan/PVA 50/50%) exceed those for chitosan membranes prepared from acetic acid (61.5 mg/g for chitosan/PVA 50/50%).

DOI: 10.1134/S1070427216120107

INTRODUCTION

The presence of heavy metals in the aquatic environment is a source of a great environmental concern. Copper is known to be one of the heavy metals most toxic to living organisms and it is one of the more widespread heavy-metal contaminants of the environment [1, 2]. The potential sources of copper in industrial effluents include metal cleaning and plating baths, electrical industry, chemical catalysis, pulp and paper board mills, wood pulp production, fertilizer industry, etc. The conventional methods for copper(II) removal from wastewater are the precipitation, ion exchange, electrolysis, adsorption, etc. [2, 3].

The most efficient method for removal of copper from aqueous effluents is the adsorption technique [4]. One of the most widely used adsorbents is activated carbon due to its high adsorption capacity [5–7]. However, this adsorbent is expensive and difficult to regenerate. Therefore, much attention has been recently focused on biosorbent materials [8–11], which are inexpensive, can be obtained from renewable resources, and are harmless to nature. Special attention has been given to polysaccharides, such as chitosan.

Chitosan is the partly deacetylated polysaccharide of chitin, which is the second most abundant natural polymer in the world and widely exists in numerous crustaceans and insects [12, 13]. The application of chitosan is due to its unique physical and biological properties, such as low toxicity, hemostatic potential, good film formation ability,

¹ The text was submitted by the authors in English.

biodegradability, and biocompatibility [14–16]. However, the strong hydrogen bonds and the semi-crystalline structure of chitosan make difficult its dissolution in general solvents. So far, only acetic acid has been the most commonly used solvent. Furthermore, the poor mechanical and processing properties of pure chitosan products limit its further application. In recent years, much work has been carried out to improve the mechanical property of the chitosan matrix. In particular, glycine hydrochloride was found to be a good solvent for chitosan with different degrees of deacetylation and molecular weights [17]. As a further research, this paper is focused on comparing the structure and properties of chitosan membranes prepared from glycine hydrochloride and acetic acid.

Despite chitosan is by itself an excellent choice for preparing materials for this purpose, it is a common practice to associate it with other polymers to improve some features and even create new ones [18, 19]. Therefore, polyvinyl alcohol (PVA) was associated in this study with chitosan to form films. PVA possesses many excellent properties: it is highly hydrophilic, has excellent mechanical properties, and is nontoxic, water-soluble, biocompatible, and biodegradable. To combine the excellent properties of PVA with those of chitosan, chitosan/PVA membranes were developed. Also, chitosan/ glutaraldehyde membranes were prepared. The membranes obtained were to be applied as copper adsorbents. In this study, the chemical structure, crystalline, thermal, and mechanical properties and wettability of membranes were studied by FTIR, DSC, and rheological measurements.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Chitosan (Sigma-Aldrich, USA), poly(*D*-glucosamine) deacetylated chitin, polyvinyl alcohol (Aldrich) with MW 85000–124000 g mol⁻¹ and 87–89% hydrolyzed, glutaraldehyde (grade I, 25% in H₂O), copper nitrate, glycine, hydrochloride acid (36–38 wt%), acetic acid, and sodium hydroxide.

Preparation of Glycine Hydrochloride

Glycine hydrochloride was synthesized according to reference [20] as follows: 37.5 g glycine and 60.9 g HCl aqueous solution (36–38 wt %) were added to a round-bottomed flask fitted with a magnetic stirrer and agitated

until glycine was fully dissolved. The mixture was kept at 60°C for 6 h, and then cooled to room temperature. Water was removed via vacuum distillation, and the residue was thrice washed with ethyl acetate, and kept in a vacuum for 24 h, with white crystals of glycine hydrochloride obtained.

Preparation of Chitosan/PVA Membranes

Chitosan (2% w/v) was solubilized in an acetic acid solution (2% v/v) and glycine hydrochloride (2% v/v). PVA (10% w/v) was solubilized in distilled water at 90°C for 4 h. After that, membranes were prepared by mixing of individual solutions of chitosan and PVA. The chitosan/PVA mass ratios were 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100%. The resulting solutions were homogenized under magnetic stirring during 24 h and then poured into Petri dishes. The membranes were dried at room temperature. Then, the membranes were immersed in an aqueous solution of sodium hydroxide (1 M) and washed with distilled water.

Preparation of Chitosan/glutaraldehyde Membranes

Natural chitosan membranes were heterogeneously cross-linked with 0.25% (w/w) aqueous glutaraldehyde solution. This value was selected on the basis of a study by Hsien et al. [21].

A 3 g portion of a wet chitosan membrane was immersed in 50 mL of a glutaraldehyde solution at a temperature of 25°C for 30 min, which was followed by washing with distilled water to remove the unreacted glutaraldehyde residues. In the final stage, the membranes were dried.

Adsorption Experiments

Batch adsorption experiments were carried out by soaking 1 cm² of membrane in 50 mL of Cu²⁺ solution during 24 h at 25°C under magnetic stirring, which was followed by measurements of the Cu²⁺ concentration in the solution with a PERKIN ELMER 900 H atomic-absorption spectrophotometer (Inorganic Chemistry and Environment Laboratory, Algeria). The adsorbed amount of Cu²⁺ (q) was calculated by

$$q = (C_0 - C_t) \times V/m, \quad (1)$$

where q (mg g⁻¹) is the amount of Cu²⁺ adsorbed on the

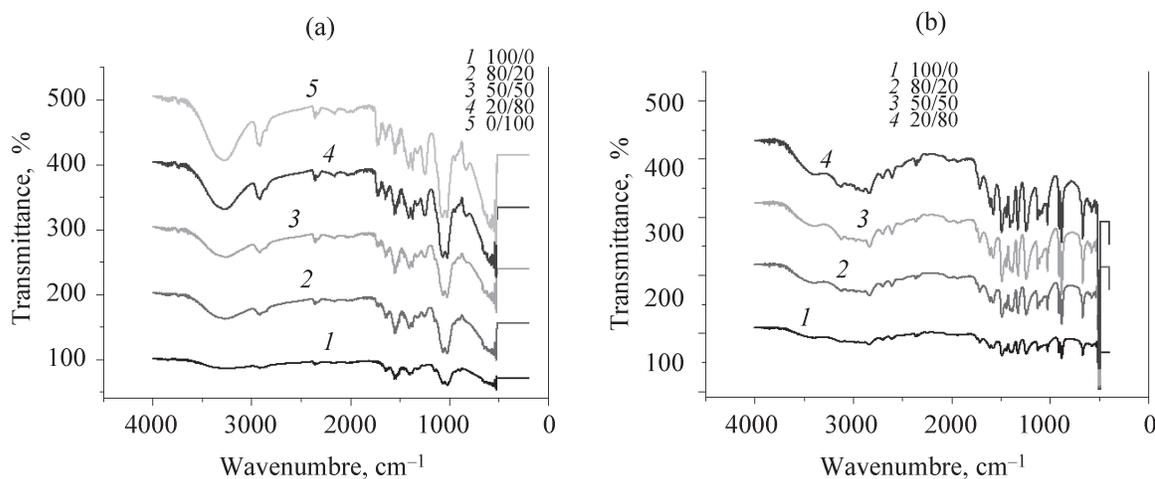


Fig. 1. FTIR spectra of 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100 chitosan/PVA membranes: (a) chitosan dissolved in acetic acid and (b) chitosan dissolved in glycine hydrochloride.

membrane; C_0 (mg L^{-1}) and C_t (mg L^{-1}) are the initial and final Cu^{2+} concentrations, respectively; V (L) is the volume of the Cu^{2+} solution, and m (g) is the weight of the membrane used in the experiment.

Adsorption Isotherms

Adsorption isotherms illustrate the adsorbate distribution between the solid and liquid phase and are obtained by changing experimental parameters, such as the initial Cu^{2+} concentration. The amount of adsorbate in the solid phase (q) (mg g^{-1}) was calculated by Eq. (2):

$$q = (C_0 - C_e) \times V/m, \quad (2)$$

where, C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations of Cu^{2+} in the liquid phase (mg L^{-1}) respectively; and V and m are as described before.

Characterization

FTIR spectra. All the membrane samples were characterized by infrared spectroscopy on a Cary 640 FTIR spectrophotometer (Research Laboratory on Macromolecules, Algeria) in the spectral range 400–4000 cm^{-1} .

DSC analysis. A differential scanning calorimeter DSC 2000 (Inorganic Chemistry and Environment Laboratory, Algeria) was used at a constant heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ under a nitrogen flow. The samples were heated from -10 to 250°C . The DSC can estimate the miscibility of a blend by determining the glass transition temperature (T_g) of the blend and comparing it with the T_g of the component polymers [22]. The compatibility of

a blend can also be analyzed by determining the melting point T_m if one of the components is crystalline [23].

Rheology. The rheological behavior of PVA and chitosan mixtures was monitored with an HAAKE MARS Modular Advanced Rheometer System (Laboratory of Rheology and Processes, France), using a 10-mm plate-cone configuration as a measurement system. The measurement temperature was maintained at 25°C . The sweeping made it possible to obtain dynamic viscosity $[\eta]$, G' (storage modulus) and G'' (loss modulus).

RESULTS AND DISCUSSION

FTIR Spectra

Chitosan/PVA membrane. The spectra of chitosan/PVA membranes with different ratios (Fig. 1) showed $-\text{O}-\text{H}$ and $-\text{N}-\text{H}$ stretching vibrations at about 3295 cm^{-1} , $-\text{C}-\text{H}$ stretching vibration at about 2918 cm^{-1} and $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretching vibration at about 1065 cm^{-1} . For a purely chitosan membrane, a peak at 1559 cm^{-1} was observed, which was attributed to bending vibrations of $-\text{NH}_2$, and a peak at about 1646 cm^{-1} , caused by bending vibrations of amide I. When PVA was added to the chitosan membrane, a new peak appeared at 1419 cm^{-1} , which was associated with $-\text{CH}-\text{OH}$ bending vibrations of PVA [24]. With increasing PVA content of the membranes, the intensity of the absorption bands at 1646 cm^{-1} , associated with the $\text{NHCO}-\text{CH}_3$ group and at about 1559 cm^{-1} , associated with the NH_2 group, decreases. At the same time, the intensity of the absorption band at 1065 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ group) increases.

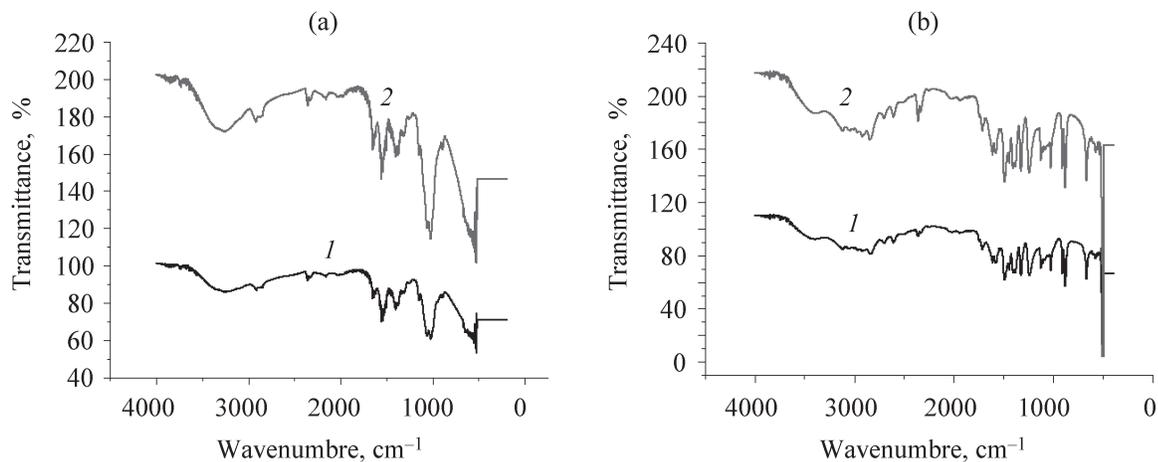


Fig. 2. FTIR spectra of pure chitosan membrane and cross-linked chitosan membrane: (a) chitosan dissolved in acetic acid and (b) chitosan dissolved in glycine hydrochloride. (1) Pure chitosan membrane, (2) chitosan/glutaraldehyde. The same for Fig. 4.

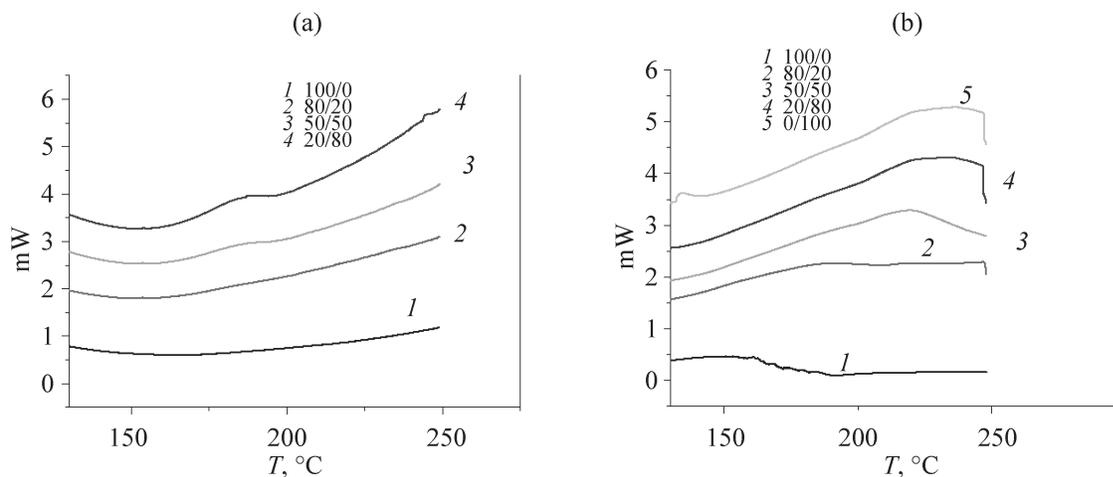


Fig. 3. DSC curves for 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100 chitosan/PVA membranes: (a) chitosan dissolved in acetic acid and (b) chitosan dissolved in glycine hydrochloride.

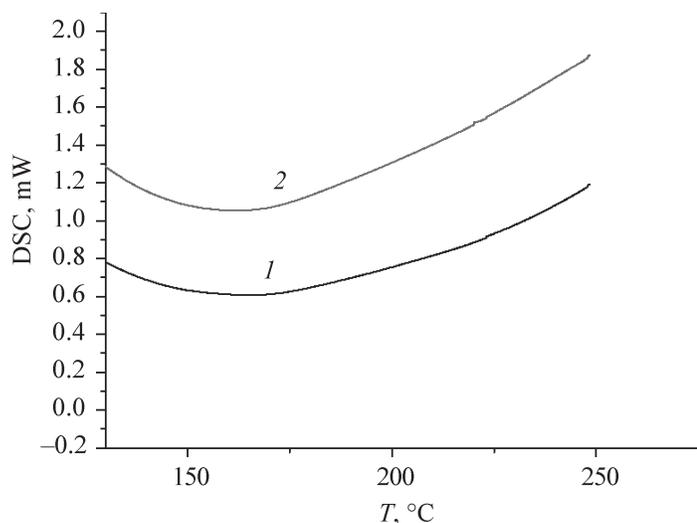


Fig. 4. DSC curves for purely chitosan membrane and cross-linked chitosan membrane (chitosan dissolved in acetic acid).

Cross-linked chitosan membrane. During the cross-linking with glutaraldehyde, amine groups of chitosan are converted into azomethine ($C=N$). Figure 2 shows a reduction in the amine absorption at 1060 cm^{-1} after the cross-linking step. This observation confirms that the cross-linking occurred in the membrane. An increase in the absorption at 1653 cm^{-1} is due to free aldehyde [25].

DSC Analysis

Chitosan/PVA membrane. Figure 3 shows DSC curves of the blended chitosan/PVA membrane. Also, a purely PVA film exhibited a sharp endothermic melting transition at about 230°C , whereas a pure chitosan film did not show any melting transition because most of polysaccharides degrade, rather than melt on being heated

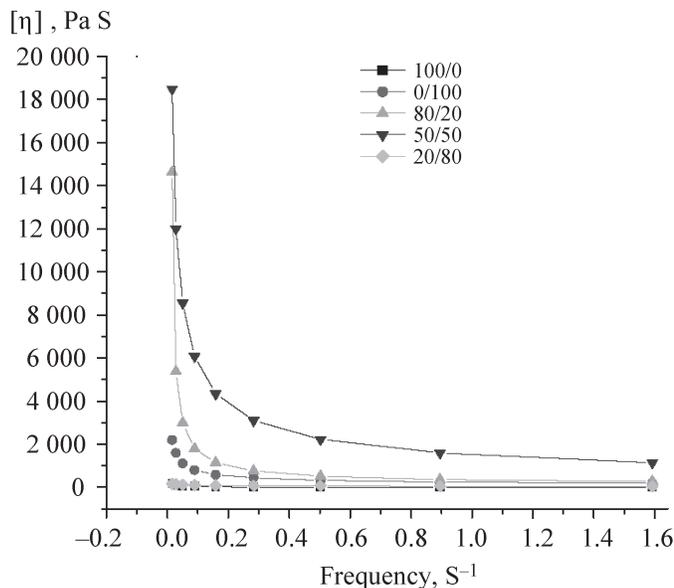


Fig. 5. Variation of the viscosity with frequency (chitosan dissolved in acetic acid).

above a certain temperature. The melting point of PVA is close to the value reported in the literature. For example, Yang and al. [19] reported a melting endothermic peak at 223°C, while Shi and al. [26] demonstrated that a pure PVA film has a melting point at 230°C, which is very close to the value obtained in this study (230°C).

In this study, smaller peaks of melting transition appeared at various temperatures in the DSC curves of chitosan/PVA blend films with blend ratios of 50/50 and 20/80 at temperatures of 190°C (Fig. 3a) and 230°C (Fig. 3b). This demonstrated that addition of PVA can raise the crystallinity of chitosan/PVA membranes.

Cross-linked chitosan membrane. The DSC thermal analysis demonstrated (Fig. 4) that there is no change in the thermal behavior of a natural and cross-linked chitosan membrane.

Rheology

According to Fig. 5, the complex viscosity of the blends $[\eta]$ increased as the amount of chitosan in the blend composition was raised. The same dependence was observed in the case of dynamic moduli (G' and G'') (Fig. 6), which took higher values once the chitosan content within the mixture increased due to the rise in the gel character with a higher strength [27]. The storage modulus G' is indicative of the gel strength and its higher

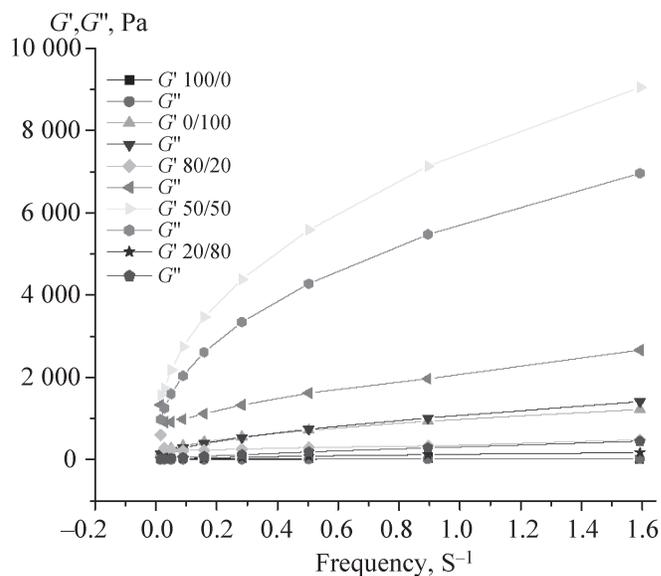


Fig. 6. Variation of the loss and storage moduli with frequency (chitosan dissolved in acetic acid).

values with increasing chitosan content of the mixture account for the formation of blends with gel character.

For pure PVA, both moduli G' and G'' had very close values showing a liquid-like character [27]. In the case of the blends of chitosan/PVA with 80/20 and 20/80 ratios, G'' took higher values than G' . This type of behavior is characteristic of a liquid. In the case of the mixture with 50/50, G' was higher than G'' throughout the range of angular frequency and the two curves of the moduli were parallel, indicating a strong gel character [27].

Adsorption Kinetics

Effect of contact time. Figure 7 shows the fractions of Cu^{2+} removed by the chitosan/PVA membrane samples and a cross-linked chitosan membrane. The initial concentration of Cu^{2+} in each medium was fixed at 100 mg L⁻¹. The kinetics of Cu^{2+} biosorption by the membranes under study is characterized by a strong increase in the amount of Cu^{2+} biosorbed during the first few minutes of the solution--membrane contact, followed by a slow rise until the state of equilibrium is attained. According to results obtained in the study, raising the amount of PVA in the membranes made larger the percentage of Cu^{2+} removed due to the better mechanical properties. At equilibrium, the amount of Cu^{2+} biosorbed by chitosan/PVA membranes at 100/0, 80/20 and 50/50 is respectively, 53.5, 57.1, and 61.5 mg g⁻¹

Table 1. Parameters of the Langmuir model

Samples	Cs dissolved in acetic acid			Cs dissolved in glycine hydrochloride		
	q_m , mg g ⁻¹	b , L mg ⁻¹	R^2	q_m , mg g ⁻¹	b , L mg ⁻¹	R^2
Cs/PVA100/0	53.84	200	0.9918	94.33	454.54	0.9848
Cs/PVA80/20	59.88	434.78	0.9979	98.03	666.66	0.9896
Cs/PVA50/50	60.60	1428.57	0.9971	99	1923.07	0.9986
Cs/PVA20/80	50.50	123.45	0.9873	94.33	285.71	0.9665
Cs/PVA0/100	46.51	71.42	0.9783	46.51	71.42	0.9783
Cs/GLA	57.80	250	0.9944	101.01	500	0.9822

Cs: chitosan; PVA: Polyvinyl alcohol; GLA: glutaraldehyde.

Table 2. Parameters of the Freundlich model

Samples	Cs dissolved in acetic acid			Cs dissolved in glycine hydrochloride		
	n	K	R^2	n	K	R^2
Cs/PVA100/0	0.361	8.34	0.6439	0.317	16.38	0.4383
Cs/PVA80/20	0.286	13.36	0.6478	0.271	22.35	0.3921
Cs/PVA50/50	0.253	17.21	0.6597	0.229	29.65	0.4511
Cs/PVA20/80	0.373	6.67	0.6185	0.387	11.01	0.478
Cs/PVA0/100	0.442	4.04	0.6843	0.442	4.04	0.6843
Cs/GLA	0.351	9.75	0.606	0.289	19.82	0.376

(Fig. 7a), 89.4, 92.4, and 95.5 mg g⁻¹ (Fig. 7b). When the percentage exceeds 50 %, the adsorption decreases again, and this is accounted for by the decrease in the porosity of these membranes, resulting from the lower percentage of chitosan in the mixture (predominance of PVA). Moreover, the hydrophilic nature of chitosan is due to the presence of free amine groups and, during the mixing of chitosan with PVA, a substantial number of free

amino groups is blocked by the increasing PVA chains. These changes are also responsible for the decrease in adsorption. The maximum quantity of Cu²⁺ fixed on a 20/80 chitosan/PVA membrane is 46.3 mg g⁻¹ (Fig. 7a) and 84.3 mg g⁻¹ (Fig. 7b).

The maximum capacity of copper biosorption by the cross-linked chitosan membrane is approximately 55.2 (Fig. 7a) and 93 mg g⁻¹ (Fig. 7b). When natural

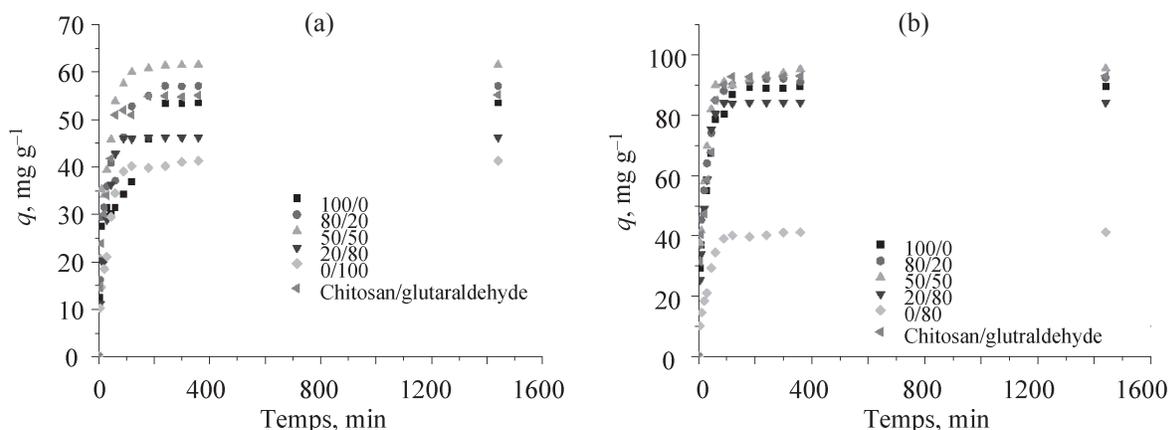


Fig. 7. Kinetics of copper biosorption by 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100 chitosan/PVA and chitosan/glutaraldehyde membranes: (a) chitosan dissolved in acetic acid and (b) chitosan dissolved in glycine hydrochloride.

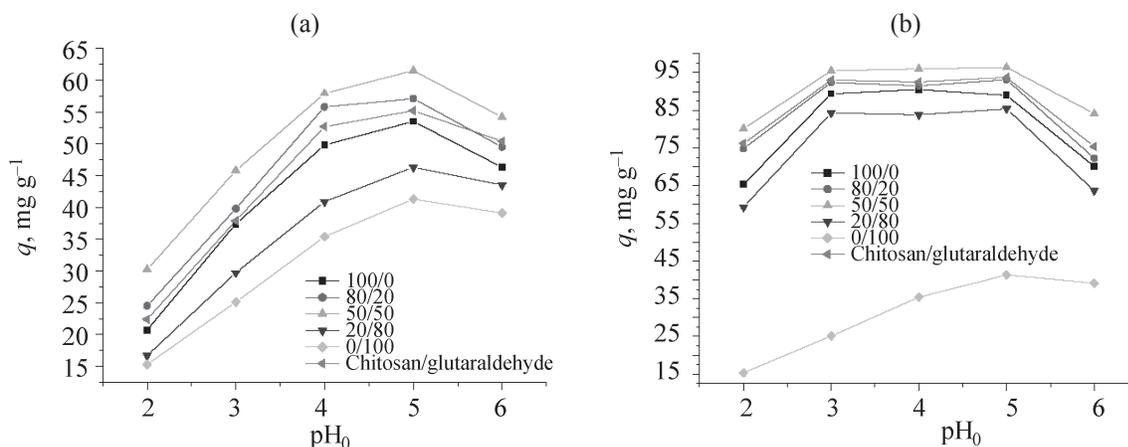


Fig. 8. Effect of the initial pH on the sorption kinetics of copper by 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100 chitosan/PVA and chitosan/glutaraldehyde membranes: (a) chitosan dissolved in acetic acid and (b) chitosan dissolved in glycine hydrochloride.

and glutaraldehyde-cross-linked chitosan are compared, an increase in the maximum amount of adsorption is observed in the latter. According to Monteiro and Airoidi [28], the structure resulting from the primary amino and glutaraldehyde reaction (imine bond) can also adsorb metal cations.

The amounts biosorbed in equilibrium by the chitosan membranes prepared from glycine hydrochloride are larger than those for the chitosan membranes prepared from acetic acid.

Effect of initial pH value. The pH values of metal-containing wastewater vary widely. The interaction between a sorbate and a sorbent is affected by the pH value of an aqueous medium in two ways: first, since metal ions can have different speciation forms at different pH. Second, the surface of the biosorbent consists

of biopolymers with many functional groups, so the net charge on biosorbent is also pH dependent [29]. Thus, the effect of the solution pH on the efficiency of Cu²⁺ removal by membranes was studied at different pH values in the range 2–6. The results obtained are shown in (Fig. 8), The amount of Cu²⁺ biosorbed in equilibrium grows as the initial pH value increases from 2 to 5, and decreases beyond this last value. These observations can be accounted for by the fact that the surface charge of the biosorbent is positive at lower pH values, which is not favorable for biosorption of copper ions. Meanwhile, hydrogen ions strongly compete with metal ions for the active sites, which results in a lower biosorption [30]. With the pH value increasing from 2 to 5, the electrostatic repulsion between copper ions and surface sites and the competing effect of hydrogen ions decrease, and, conse-

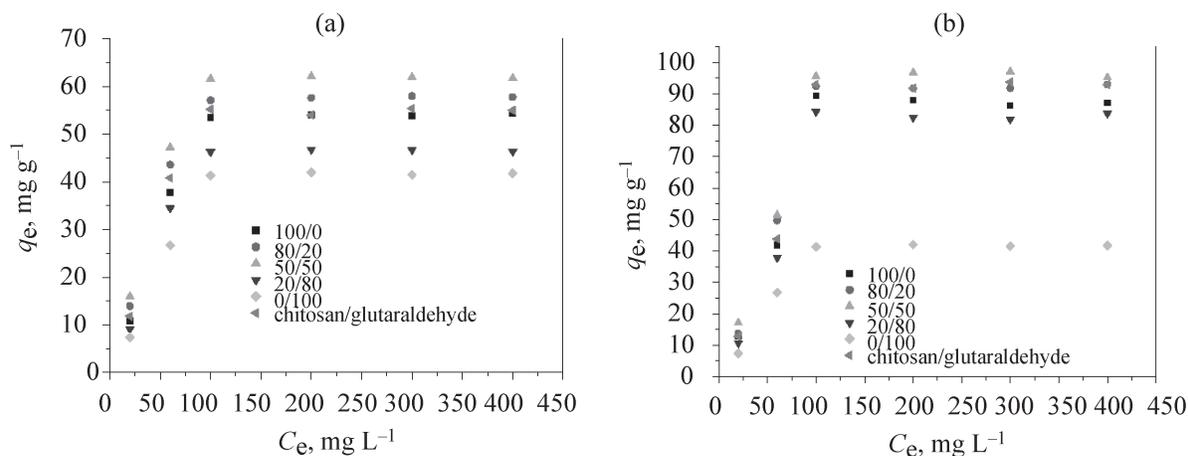


Fig. 9. Effect of initial copper concentration on the sorption kinetics of copper by 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100 chitosan/PVA and chitosan/glutaraldehyde membranes at 25°C: (a) chitosan dissolved in acetic acid and (b) chitosan dissolved in glycine hydrochloride.

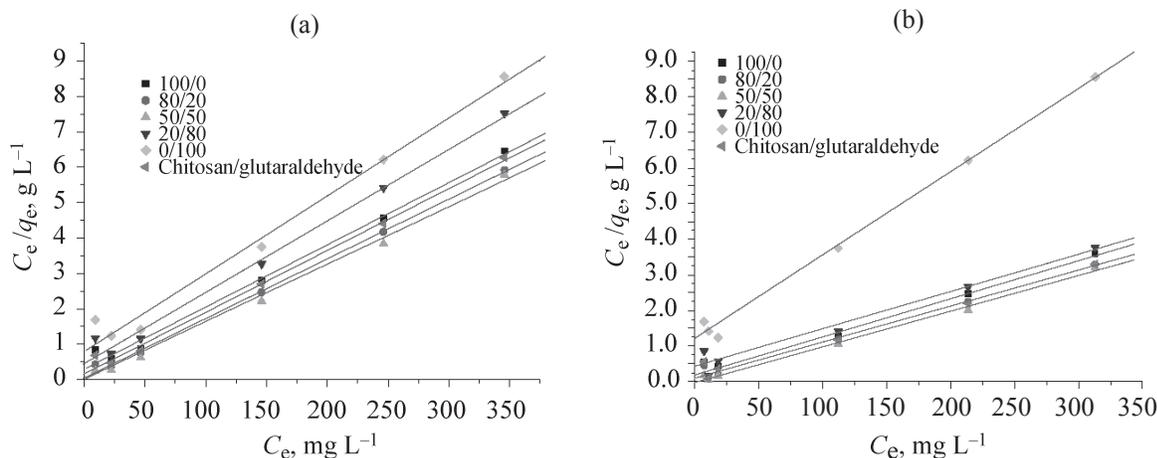


Fig. 10. Modeling of isotherm of copper biosorption by 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100 chitosan/PVA and chitosan/glutaraldehyde membranes: (a) chitosan dissolved in acetic acid and (b) chitosan dissolved in glycine hydrochloride in terms of the Langmuir model.

quently, the metal biosorption increases. Other authors [31] have found the same trend for copper sorption by other sorbent materials. Beyond pH 5, insoluble copper hydroxide starts to precipitate, which results in a lower amount of copper biosorbed in equilibrium.

Adsorption Isotherms

Effect of initial copper concentration. Several experiments were undertaken to study the effect of the initial Cu^{2+} concentration (20, 60, 100, 200, 300 and 400 mg L^{-1}) on the kinetics of Cu^{2+} biosorption from solution by the membranes under study. The results obtained (Fig. 9) indicate that the kinetic curves have the same shape. The amount of Cu^{2+} biosorbed in equilibrium grows as the initial Cu^{2+} concentration increases from 20 to 100 mg L^{-1} and remains constant when the initial Cu^{2+} concentration is raised further, from 100 to 400 mg L^{-1} . A possible reason is that, starting from a certain amount of the metal, the biosorption sites of the biosorbent material are saturated.

Modeling of copper biosorption isotherm. In order to optimize the sorption system for removing pollutant from effluents, it is important to find the most appropriate correlation for the equilibrium curve. Two isotherm equations were tested in the present study, namely, the Langmuir [32] and Freundlich equations [33]. This modeling enabled us to determine the maximum biosorption capacity. The quality of the isotherm fitting to the experimental data is typically assessed based on the correlation coefficient for the regression; i.e., the isotherm giving an R^2 value closest to unity is considered to provide the best fit.

The Langmuir model has the following equation:

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \times V/m, \quad (3)$$

where q_e (mg g^{-1}) is the amount of Cu^{2+} sorbed in equilibrium; q_m (mg g^{-1}) is the maximum Cu^{2+} sorption capacity; C_e (mg L^{-1}) is the equilibrium concentration of Cu^{2+} in the solution; and b is the constant of equilibrium (L mg^{-1}), dependent on temperature and the experimental conditions. This equation can be linearized to give

$$C_e/q_e = 1/bq_m + C_e/q_m. \quad (4)$$

If the Langmuir equation is valid for describing the experimental results, it must verify the linearized shape of the basis equation, in the coordinate system $C_e/q_e = f(C_e)$, which will make it possible to obtain the constants q_m and b from the intercepts and slopes.

The Freundlich model has the following equation:

$$q_e = K C_e^n, \quad (5)$$

where q_e and C_e are as described before, K and n are positive constants that depend on the nature of the solute-sorbent system and temperature, $n < 1$. This equation can be linearized to give:

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e, \quad (5)$$

If this equation is verified by sorption equilibrium data, we must obtain a straight line in the coordinate system $\ln q_e = f(\ln C_e)$, with the slope and the intercept to the origin yielding the constants n and K , respectively.

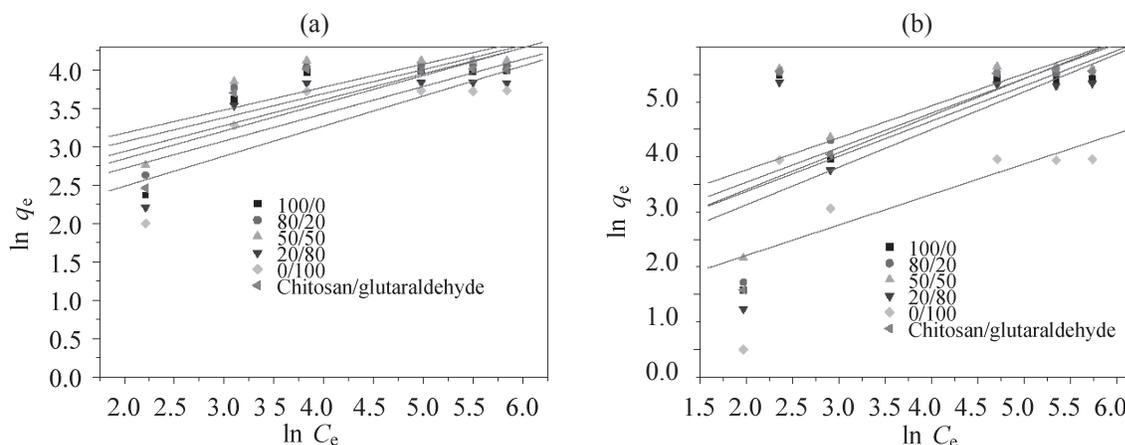


Fig. 11. Modeling of the isotherm of copper biosorption by 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, and 0/100 chitosan/PVA and chitosan/glutaraldehyde membranes: (a) chitosan dissolved in acetic acid and (b) chitosan dissolved in glycine hydrochloride in terms of the Freundlich model.

The results of modeling of the isotherm of Cu^{2+} sorption by the membranes in terms of either Langmuir and Freundlich models are presented in Figs. 10 and 11, respectively. Tables 1 and 2 summarize the parameters of the Langmuir and Freundlich models respectively, obtained by a least-squares fit of the experimental sorption data, along with the correlation coefficients.

With the linearized form of the Langmuir equation used, it appears that the Langmuir model best fits the experimental results over the experimental range with good correlation coefficients. As for the values obtained for parameters q_m and b (Table 1), we notice that they are nearly identical.

According to the coefficients of correlation we obtained, the Freundlich model is not adequate for modeling the isotherm of Cu^{2+} removal by membranes in the whole range of the concentrations studied.

CONCLUSIONS

Chitosan membranes prepared from acetic acid and glycine hydrochloride were studied to show the influence of these starting compounds on the properties and structure of the membranes. Membranes based on chitosan and polyvinyl alcohol and chitosan membranes cross-linked with glutaraldehyde were successfully applied to remove Cu^{2+} . The membranes were prepared at various component proportions. The chemical, crystalline, thermal, and mechanical properties of chitosan/PVA membranes were studied by FTIR spectroscopy, DSC and rheological method. Chitosan and

PVA strongly interactions with each other via formation of hydrogen bonds between them. Addition of PVA to a chitosan membrane can strongly modify its flexibility and wettability.

The removal of Cu^{2+} by chitosan/PVA membranes first increased as the amount of PVA in the membranes became larger, but demonstrated a decrease as the amount of PVA was further raised to 50%. The amount of Cu^{2+} biosorbed by a cross-linked chitosan membrane is larger than that for a purely chitosan membrane.

The chitosan membranes prepared from glycine hydrochloride demonstrated a high efficiency in the elimination of Cu^{2+} , compared to chitosan membranes prepared from acetic acid.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Laboratory of Rheology and Processes (Grenoble, France) for making rheological analyses.

REFERENCES

1. Dönmez, G. and Aksu, Z., *Process. Biochem.*, 1999, vol. 35, pp. 135–142.
2. Ozer, A., Özer, D., and Özer, A., *Process. Biochem.*, 2004, vol. 39, pp. 2183–2191.
3. Ulmanu, M., Maranon, E., Fernandez, Y., Castrillon, L., Anger, I., and Dumitriu, D., *Water Air Soil Pollut.*, 2003, vol. 142, pp. 357–373.
4. Stephen, B., Chiu, C.P., Ho, G.H., Yang, J., and Chen, B.H.,

- J. Hazard. Mater.*, 2006, vol. 137, no. 1, pp. 226–234.
5. Yang, X.Y. and Al-Duri, B., *Chem. Eng. J.*, 2001, vol. 83, pp. 15–23.
 6. McKay, G., *Chem. Eng. J.*, 1983, vol. 27, pp. 187–196.
 7. Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I., Martin-Villacorta, J., and Otero, M., *Bioresour. Technol.*, 2003, vol. 87, pp. 221–230.
 8. Inbaraj, B.S., Chiu, C.P., Ho, G.H., Yang, J., and Chen, B.H., *Bioresour. Technol.*, 2008, vol. 99, pp. 1026–1035.
 9. Inbaraj, B.S., Chien, J.T., Hob, G.H., Yang, J., and Chen, B.H., *Biochem. Eng. J.*, 2006, vol. 31, pp. 204–215.
 10. Brito, S.M.O., Andrade, H.M.C., Soares, L.F., and Azevedo, R.P., *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 174, no. 1–3, pp. 84–92.
 11. Zhang, Zh., Xia, S., Wang, X., Yang, A., Xu, B., Chen, L., Zhu, Zh., Zhao, J., Jaffrezic-Renault, N., and Leonard, D., *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 163, pp. 279–284.
 12. Pillai, C., Paul, W., and Sharma, C., *Progress in Polymer Science*, 2009, vol. 34, pp. 641–678.
 13. Rinaudo, M., *Progress in Polymer Science*, 2006, vol. 31, pp. 603–632.
 14. Pulford, I.D. and Hargreaves, J.S.J., *Colloids Surf*, 2011, vol. B 82, pp. 71–80.
 15. Mourya, V.K. and Inamdar, N.N., *React. Funct. Polym.*, 2008, vol. 68, pp. 1013–1051.
 16. Jayakumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S.V., and Tamura, H., *Carbohydr. Polym.*, 2010, vol. 82, pp. 227–232.
 17. Li, L., Yuan, B., Liu, S., Yu, S., and Liang, S., *J. Appli. Polym. Sci.*, 2012, vol. 123, pp. 3772–3780.
 18. Mat, N.C. and Liong, A., *Eng. Lett.*, 2009, vol. 17, no. 4, EL-17-4-14.
 19. Yang, J.M., Su, W.Y., Leu, T.L., and Yang, M.C., *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 236, pp. 39–51.
 20. Bomou, M., Xiang, L., Aiwen, Q., and Chunju. H., *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 91, pp. 477–482.
 21. Hsien, T.Y. and Rorrer, G.L., *Sep. Sci. Technol.*, 1995, vol. 30, pp. 2455–2475.
 22. Kumar, H., Prabhakar, M.N., Prasad, C.V., Rao, K.M., Reddy, T., Rao, K.C., and Subha, M., *Carbohydr. Polym.*, 2010, vol. 82, no. 2, pp. 251–255.
 23. Ohya, Y., Okawa, K., Murata, J., and Ouchi, T., *Angew. Makromol. Chem.*, 1996, vol. 240, pp. 263–273.
 24. Peng-Yu, Z., You-Liang, L., Li, F., Jun, L., and Qiao-Ling, H., *Int. J. Biol. Macromol.*, 2012, vol. 50, pp. 658–663.
 25. Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J., and Matsuura, T., *Chem. Eng. J.*, 2010, vol. 165, pp. 46–55.
 26. Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., Zhang L., and Tian, W., *Carbohydr. Polym.*, 2008, vol. 74, no. 4, pp. 763–770.
 27. Parparita, E., Natalia Cheaburu, C., and Vasile, C., *Cellulose Chem. Technol.*, 2012, vol. 46, no. 9–10, pp. 571–581.
 28. Monteiro Jr, O.A.C., and Airoidi, C., *Int. J. Biol. Macromol.*, 1999, vol. 26, pp. 119–128.
 29. Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P., and Rother, E., *Bioresour. Technol.*, 2006, vol. 97, pp. 512–521.
 30. Benaïssa, H. and Elouchdi, M.A., *J. Hazard. Mater.*, 2011, vol. 194, pp. 69–78.
 31. Villaescusa, I., Martinez, M., and Miralles, N., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2000, vol. 75, pp. 812–816.
 32. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, vol. 40, pp. 1361–1403.
 33. Freundlich, H., *Z. Phys. Chemie*, 1906, vol. 57, pp. 384–470.