

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCCEN



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

## MEMOIRE

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de magistère**

*Spécialité: Chimie*

*Option: chimie inorganique et environnement*

## Thème

**Dépollution des eaux usées sur un support naturel**

**Chitosane-Bentonite**

**Présentée par : M<sup>me</sup> BENOSMAN née BENGRIINE Asma**

*Soutenue le //2011, devant le jury composé de :*

<b>Président</b>	Mr BOUCHAOUR Tewfik	Professeur à l'Université de Tlemcen
<b>Examineurs</b>	M <sup>me</sup> MOKHTARI Malika	Professeur à l'Université de Tlemcen
	Mr BENMANSOUR Kamel	Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen
	M <sup>me</sup> MERAD BOUDIA Samira	Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen
<b>Rapporteur</b>	M <sup>me</sup> KARA SLIMANE Sofia	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

## **Dédicace**

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

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

A mon fils Abdrrahmane pour son amour.

A mes beaux parents qui m'ont toujours soutenu

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

A toute ma famille.

A tous mes amis : Fayza, Hafida, Taiba.

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Mme Mokhtari Malika, professeur à l'Université de Tlemcen.

Je tiens à remercier vivement Mme Kara Slimane Sofia, maitre de conférence à l'Université de Tlemcen, qui m'a proposé ce sujet de recherche si passionnant et intéressant, et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance pour le suivi constant et les conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur Bouchaour Tewfik Professeur à l'Université de Tlemcen qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Madame Mokhtari Malika, professeur à l'Université de Tlemcen pour son dévouement, sa motivation dans notre laboratoire et d'avoir accepté de juger se travail.

Je remercie vivement Monsieur Benmansour Kamel, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, Merad Boudia Samira, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Enfin, je tiens également à remercier tous les camarades du laboratoire de chimie inorganique et environnement pour la bonne humeur et les moments passés ensemble

# SOMMAIRE

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES FIGURES

## INTRODUCTION GENERALE 1

## CHAPITRE 1: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	La pollution	4
I.1.	Définition	4
I.2.	Origine de la pollution	4
I.3	Les différents types de pollutions	6
I.4.	l'impact des rejets textiles sur l'environnement	9
I.5.	Intérêt du monde porté sur la pollution de l'environnement	10
II.	Les colorants	12
II.1	Classification des colorants	13
II.2	Classification selon la constitution chimique	13
II.3	Les colorants et leurs impacts environnementaux	16
II.4	Toxicité des colorants	17
II.5	Législation sur l'environnement	18
III.	La dépollution	19
III.1	Les différents types de dépollution	20
III.2	Les différents dépolluants	25
IV.	Le chitosane	31
IV.1	Propriétés physico-chimiques et biologique du chitosane	32
IV.2	Domaines d'application	32
IV.3	Les aspects économiques	33
IV.4	Méthode d'obtention du chitosane	34

## CHAPITRE 2: METHODES DE CARACTERISATIONS

I.	Spectrométrie UV-visible	36
I.1	Introduction	36
I.2	Spectre dans l'UV-visible	38
I.3	Origine des absorptions	38

I.4 Les transitions électroniques	38
I.5 Les chromophores	39
I.6 Effet des auxochromes	40
I.7 Effets du solvant	40
II. La microscopie électronique à balayage (MEB)	41
II.1 Définition	41
II.2 Principe	41
III. Spectroscopie infrarouge	43
III.1 Définition	43
III.2 Principe	44
<b>CHAPITRE 3:PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
I. Produits et matériels	47
I.1 Les produits utilisés	47
I.2 Le matériel	52
II. Les modes opératoires	52
II.1 Préparation du chitosane-bentonite bille	52
II.2 Préparation des solutions de colorants	53
II.3 Préparation du mélange colorant-chitosane-bentonite bille	53
II.4 Caractérisation du chitosane-bentonite bille	55
III. Résultats et discussions	55
III.1 Caractérisation par l'UV-visible	55
III.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MES)	69
III.3 Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IR)	71
IV. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	81
IV.1 Modèle de Langmuir	81
IV.2 Modèle de Freundlich	82
IV.3 Modèle de Temkin	82
<b>CONCLUSION GENERALR</b>	86
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	89

## LISTE DES TABLEAUX

### TABLEAUX DU CHAPITRE I :

**Tableau 1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

**Tableau 2 :** Norme tunisienne (NT 106.02) des rejets d'effluents.

### TABLEAUX DU CHAPITRE III :

**Tableau 1:** Détermination  $\lambda_{\max}$  des colorants utilisés.

**Tableau 2:** Les valeurs d'étalonnages du rouge télon lumière

**Tableau 3:** Les valeurs d'étalonnages du bleu télon lumière

**Tableau 4:** Les principales bandes du spectre Infra -rouge de Chitosane -Bentonite bille est égale à 2/3

**Tableau 5:** Les principales bandes du spectre Infra -rouge de Chitosane -Bentonite bille est égale à 1/3

**Tableau 6:** Les principales bandes du spectre Infra -rouge de Chitosane -Bentonite bille est égale à 0,5/3.

**Tableau 7:** Les principales bandes du spectre Infra -rouge de Chitosane bille.

**Tableau 8 :** comparaison entre les bandes d'absorption des biosorbants

**Tableau 9:** Les paramètres des essais de modélisation des isothermes de biosorption de rouge télon lumière par le chitosane-bentonite bille

## LISTE DES FIGURES

### FIGURE DU CHAPITRE I :

**Figure 1:** Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances

Toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.

**Figure 2:** Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO.

**Figure 1:** les types de transitions les différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

### FIGURE DU CHAPITRE II :

**Figure 1:** les types de transitions

**Figure 2:** schéma d'un MES équipé d'un détecteur de rayons X

**Figure 3:** spectre infra-rouge de la chitine commercial

### FIGURE DU CHAPITRE III :

**Figure 1 :** Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane.

**Figure 2:** formule développée du rouge télon lumière

**Figure 3:** Détermination de  $\lambda_{\max}$  du rouge télon lumière

**Figure 4:** Détermination de  $\lambda_{\max}$  du bleu télon solide

**Figure 5:** Courbe d'étalonnage du rouge télon lumière

**Figure 6 :** Courbe d'étalonnage du bleu télon lumière

**Figure 7:** préparation du chitosane-bentonite bille

**Figure 8:** schéma de la préparation du mélange colorant-chitosane-bentonite bille

**Figure 9:** effet de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge télon lumière

**Figure 10:** effet du pH sur l'adsorption du rouge télon lumière

**Figure 11:** effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière

**Figure 12:** effet de la température sur l'adsorption du rouge télon lumière

**Figure 13:** effet du rapport chitosane-bentonite bille sur l'adsorption du rouge télon lumière

**Figure 14:** effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu télon solide

**Figure 15:** effet du pH sur l'adsorption du bleu télon solide

**Figure 16 :** effet du rapport 0.5/3 sur l'adsorption des colorants

**Figure 17:** effet du rapport 1/3 sur l'adsorption des colorants

**Figure 18:** effet du rapport 2/3 sur l'adsorption des colorants

**Figure 19:** effet du biosorbant sur le rouge télon lumière

**Figure 20:** effet du biosorbant sur le bleu télon solide

**Figure 21:** effet du biosorbant sur les deux colorants

**Figure 22:** caractérisation du biosorbant

**Figure 23:** effet de la concentration du rouge télon lumière sur l'adsorption

**Figure 24:** étude cinétique des concentrations du rouge télon lumière

**Figure 25:** micrographie MEB de rapport chitosane-bentonite 2/3 (a), 1/3 (b), 0.5/3 (c)

**Figure 26:** micrographie MEB de chitosane bille (a), bentonite seul (b)

**Figure 27:** micrographie MEB de chitosane-bentonite avec un temps de contact de 3h (a), un temps de contact de zéro min (b)

**Figure 28 :** Spectre Infra-Rouge du chitosane-bentonite est égal à 2/3

**Figure 29 :** Spectre Infra-Rouge du chitosane-bentonite est égal à 1/3

**Figure 30 :** Spectre Infra-Rouge du chitosane-bentonite est égal à 0.5/3

**Figure 31 :** Spectre Infra-Rouge du chitosane bille

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. 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 [1].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent [1].

Pour le grand public, un effluent coloré est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après notre ministère de l'environnement plus de 100 million de m<sup>3</sup> d'eaux usées contenant des colorants ont été rejetées dans l'environnement en Algérie. Le danger des colorants réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé de l'homme [2].

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que la chitine et le chitosane, se sont des biopolymères les plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût. En plus, ils sont biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important [2].

Actuellement, il est connu que la chitine et le chitosane (collectivement appelés les substances chitineuses), sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable. Du fait que la chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Elle est la composante principale d'exosquelette des arthropodes (crustacés)

ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamards, ...), des cuticules des insectes. Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries [3]. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des colorants par différents biosorbants tels que le chitosane bille et le mélange chitosane-bentonite bille.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des colorants et leur impact sur l'environnement, la pollution et les différents dépolluants introduit dans l'environnement, les méthodes de dépollution pour le traitement des eaux usées car elles contiennent des quantités importantes en colorant et en métaux lourds. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la préparation des biosorbants naturels tel que la bentonite et le chitosane.

Le deuxième chapitre consiste en la présentation des méthodes de caractérisations telles que le spectrophotomètre UV-visible, la spectroscopie infra-rouge, la microscopie électronique à balayage (MES).

Le troisième chapitre est divisé en deux parties, dans la première on présente la préparation du mélange de chitosane-bentonite bille et les modes opératoires de la biosorption des colorants par les différents biosorbants. La seconde partie est consacrée à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux de la biosorption des colorants par les différents biosorbants, cette dernière permet nous de conclure le meilleur adsorbant des colorants.

# **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I. La pollution**

### **I.1. Définition**

La pollution désigne la dégradation d'un biotope par l'introduction, généralement humaine, de substances chimiques ou organiques, gènes ou de radiations (radioactivité, lumière artificielle), altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème. Par extension, le mot désigne aussi parfois les conséquences de phénomènes géologiques comme une éruption volcanique. La pollution d'origine humaine peut avoir un impact très important sur la santé et dans la biosphère comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la terre et son écosystème, entraînant l'apparition de maladies inconnues jusqu'alors dans certaines zones géographiques, des migrations de certaines espèces, voire leur extinction si elles ne peuvent s'adapter à leur nouvel environnement biophysique. C'est après la Seconde Guerre mondiale qu'une prise de conscience des répercussions des activités humaines sur l'environnement voit le jour, parallèlement à la naissance de l'écologisme et de l'écologie. Les préoccupations environnementales conduisent les gouvernements à prendre des mesures pour limiter l'empreinte écologique des populations humaines et pour contrer des activités humaines contaminantes. La notion de pollution appelle donc celle de contamination d'un ou plusieurs composants des écosystèmes (air, eau, sol), d'un organisme (qui peut être l'être humain) ou d'un groupe d'organismes, ou ayant une incidence sur l'écosystème, au-delà d'un seuil ou norme. La contamination peut notamment s'étendre ou se modifier via le réseau trophique (chaîne alimentaire) (bioconcentration, bioturbation) [4].

### **I.2. Origine de la pollution**

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

#### ***I.2.1. 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 de polluants. Ce sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine, comme les émissions des pots d'échappement. Les déchets de produits de consommation courants (emballages, batteries usagées) jetés sans précautions dans l'environnement biophysique et dans l'environnement humain,

constituent également une source de pollution très fréquente. Il peut aussi 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. Il est relatif:

a. soit à leur nature de « poison » pour l'homme ou l'environnement (exemple : mercure de la baie de Minamata ; smog londonien généré par la combinaison d'un phénomène climatique naturel et d'émissions causées par le chauffage urbain); par extension, le simple caractère désagréable, même sans danger, peut suffire à invoquer le qualificatif de pollution là où le mot "nuisance" est souvent préféré

b. soit à leur nature tératogène (provoquant des malformations chez les nouveau-nés), même non associée à un caractère toxique

c. soit à leur nature de perturbateur endocrinien

d. soit en dépit de leur caractère non directement toxique pour l'homme et les êtres vivants, à leur capacité éventuelle à changer ou perturber le fonctionnement d'un écosystème ou de la biosphère, soit en détruisant la vie (exemple: insecticides) ou ses conditions (exemple : chlorofluorocarbones détruisant la couche d'ozone), soit au contraire en surfavorisant certaines expressions (exemple: nitrates ou phosphates agricoles, favorisant une flore nitrophile au détriment des autres espèces, voire l'eutrophisation ou la dystrophisation des zones humides, baies marines, évoluant vers des zones mortes dans les cas les plus graves). Il peut aussi s'agir d'introduction d'espèces ou de pollution génétique pouvant perturber le fonctionnement des écosystèmes, c'est-à-dire l'introduction d'espèces ou de gènes dans un biotope d'où ils étaient absents ou de pollution par des gaz à effet de serre tels que le gaz carbonique ou le méthane [4].

### ***1.2.2. La pollution d'origine environnementale***

La pollution d'origine environnementale peut être soit:

a. la conséquence directe ou indirecte de catastrophes naturelles, tels que le volcanisme;

b. liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires;

c. la conséquence d'un captage d'eau potable par un animal qui ferait ses besoins à proximité, ou qui serait mort et en décomposition dans l'eau.

### **I.3. Les différents types de pollutions**

On peut classer les types de pollution selon soit le milieu environnemental soit l'agent polluant:

#### ***I.3.1. La pollution par type de milieux***

On parle de la pollution diffuse lorsque les sources d'un polluant sont multiples (pots d'échappement, épandage de pesticides..) et de la pollution chronique lors d'émissions répétées ou constante de polluant, et parfois lorsqu'un polluant est très rémanent.

##### **a. La pollution de l'air**

La pollution de l'air, provoquée par des polluants dits atmosphériques est plus délicate à réglementer efficacement dans un cadre local ou national que beaucoup d'autres formes de pollutions (de même pour les pollutions marines). Des conventions mondiales concernent les polluants destructeurs de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre, tous capables de modifier le fonctionnement planétaire du monde vivant. Elle intègre la pollution biologique induite par des taux anormaux ou anormalement allergènes de microbes, virus, pollens ou de spores fongiques. Les effets allergènes (rhinite, conjonctivite, asthme) de ces particules biologiques sont en augmentation, et ils semblent souvent exacerbés par les polluants urbains [5].

##### **b. La pollution des sols**

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle, agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation.

##### **c. La pollution de l'eau**

La pollution de l'eau peut avoir diverses origines parmi lesquelles:

- l'industrie : dont les sous-produits sont une des sources de pollution de l'eau parmi les plus importantes. Il s'agit essentiellement de produits chimiques et d'hydrocarbures (dégazage).
- les eaux usées: si elles ne sont pas traitées correctement peuvent être une source de pollution de l'eau qui dans des pays développés comme en France des

législations ont été mises en place obligeant à un traitement des eaux usées. Ce type de pollution devient donc de moins en moins important.

***1.3.2. La pollution par type ou agents polluants***

a. la pollution industrielle: Les fumées rejetées par les usines contiennent des gaz acides toxiques qui retombent avec la pluie (ex: SO<sub>2</sub>). On parle alors de pluies acides qui sont néfastes pour la végétation et les êtres vivants. A cela s'ajoutent les émissions de CO<sub>2</sub> et de CO qui sont très toxique.

b. la pollution atmosphérique: Les usines utilisent très fréquemment des systèmes d'aspiration de poussières dans leur process de fabrication. Cet air doit être filtré avant d'être rejeté à l'extérieur, tout comme celui des gaines de ventilation ou de conditionnement sous haute température.

c. les pollutions liées aux transports, dont la pollution automobile et celle induite par les avions: La généralisation de l'automobile à l'échelle planétaire depuis la fin du siècle dernier pose des problèmes quant au réchauffement climatique, à la pollution, à la sécurité et à la santé des personnes et en particulier des plus faibles (piétons, cyclistes, enfants, personnes âgées, etc.), à l'utilisation des ressources naturelles et en particulier à l'épuisement des réserves de pétrole.

d. la pollution radioactive, (produits radioactifs; catastrophe de Tchernobyl): La pollution radioactive est nocive pour l'homme: en effet, les radio-éléments ont une durée de vie plus ou moins longue et se désintègrent en émettant des rayonnements dangereux. Lorsque des radio-éléments sont fixés dans le corps humain, ils peuvent être dangereux même si la quantité totale de rayonnements émis est relativement faible, car ils atteignent les cellules environnantes de manière très concentrée, pouvant créer des tumeurs (caractère mutagène des radiations).

e. la pollution électromagnétique, (pollution liée aux rayonnements ionisants et non ionisants): c'est un concept physique décrivant l'exposition excessive d'êtres vivants, ou d'appareils, à des champs électromagnétiques. Ce phénomène dépend essentiellement du niveau de champs électromagnétique, de la fréquence, et de la durée d'exposition.

f. la pollution thermique: elle correspond à une forte hausse ou diminution de la température d'un milieu par rapport à la température normale, cet écart est du en général à l'action de l'homme. Généralement la pollution thermique concerne les eaux (cours

d'eau, lac de barrage, etc.) et influence sur la vie aquatique. Les principales causes de pollution thermique sont les rejets d'eaux de refroidissement des centrales électriques, les eaux usées, de traitement etc.

g. la pollution lumineuse, qui diffère de la nuisance lumineuse en ce qu'elle a des conséquences sur la biodiversité (faune et environnement nocturne perturbés), accompagnée d'un gaspillage énergétique (plus de 50% de la lumière produite est diffusée vers le ciel ou inutile...). on évoque aussi de possibles perturbations des cycles biologiques chez l'humain.

h. la pollution liée au tourisme (pour partie liée aux transports), hobbies (ex : bricolage) et à certains loisirs (ex : nautisme) ou festivités (ex : feu d'artifice).

i. la pollution spatiale : elle s'applique aux dégradations diverses des environnements dues aux activités humaines liées à l'exploration de l'espace. La pollution spatiale peut être divisée en trois catégories : la pollution de l'espace, celle des planètes, satellites ou autres objets, ainsi que la pollution de la planète Terre elle-même.

j. la pollution par armes ou explosifs : Toutes les munitions de guerre contiennent des composants ou agents toxiques et des polluants. La toxicité des munitions tirées ou non tirées est un des problèmes de séquelles de guerre qui préoccupe de plus en plus les experts en pollution environnementale.

k. la pollution olfactive (à parfois classer dans les nuisances) : concerne toutes les nuisances qui affectent, touchent le domaine de l'odorat.

l. La « pollution sensitive ». Récemment, les termes « pollution sonore » et « visuelle » ont été proposés pour désigner la nuisance croissante censée être provoquée par les sons agressifs (voiture, train, avion, musique), les images violentes ou considérées comme telles (essentiellement la publicité et la télévision) ou un urbanisme déplaisant. Le terme a été spécifiquement choisi pour relier la pollution « physique » et la pollution « mentale », sans que ce terme se réduise à désigner un dérangement psychique : en effet, il est possible que les « pollutions sonores », notamment, induisent des états de stress et provoquent des maladies somatiques.

## **I.4. l'impact des rejets textiles sur l'environnement**

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [6,7].

### ***I.4.1 Les dangers à court terme***

Il est nécessaire de traiter les effluents textiles car ils présentent des dangers à court terme:

a. Eutrophisation : sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantités importantes peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes de cours d'eau et des eaux stagnantes.

b. Sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manasah(1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c. Couleur-turbidité, odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration anormales. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### ***I.4.2 Les dangers à long terme***

Les effluents textiles présentent des dangers à long termes :

a. La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [8]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- Les substituant halogènes augmente plus la persistance dans les colorants que les groupements alkyles,
- la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.

b. Bioaccumulation : si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que la concentration initiales dans l'eau.

c. Cancer : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites [9]. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous –produit d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [10], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [11]. Sous produits de chloration (SPD) : le chlore utilisé pour éliminer microorganismes pathogène réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [12] pouvant atteindre plusieurs centaines de µg/l. les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [13].

## **I.5 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. Trois sommets se sont tenus jusqu'à maintenant, le quatrième aura lieu en 2012 :

Le premier sommet de la terre a eu lieu à Stockholm en Suède du 5 au 16 juin

1972. Cette « Conférence des Nations Unies sur l'environnement humain » (CNUEH) a placé pour la première fois les questions écologiques au rang de préoccupations internationales. Elle a abouti à la création du programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) pour améliorer les conditions de vie et chercher à lier le développement et l'environnement ;

Le deuxième sommet de la terre a eu lieu à Rio de Janeiro du 3 au 14 juin 1992 sous l'égide de l'Organisation des Nations Unies. De cette « Conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement » (CNUED), deux grandes préoccupations sont ressorties : (1) la détérioration de l'environnement et la capacité des écosystèmes à entretenir la vie, et (2) les progrès économiques et la nécessité de protéger l'environnement ;

Le troisième sommet de la terre a eu lieu à Johannesburg du 26 août au 4 septembre 2002 toujours sous l'égide des Nations Unies « Sommet mondial sur le développement durable » (SMDD). Ce sommet constituait une occasion de faire le bilan et de compléter le programme lancé lors du sommet de Rio ; il était un axe autour du développement durable.

D'ailleurs, pour étudier la pollution de l'environnement, il faut tenir compte de trois types de pollution : la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau. La nature de cette pollution peut être chimique ou biologique [14].

Les sources d'introduction de polluants dans le milieu naturel sont diverses. Elles peuvent être ponctuelles ou diffuses. La pollution par les sources ponctuelles a masqué, pendant longtemps, celle causée par les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) ; Ces rejets constituent l'ensemble des rejets se produisant par temps de pluie à l'interface du système d'assainissement d'une agglomération et du milieu récepteur [15], c'est-à-dire les rejets à l'exutoire des collecteurs strictement pluviaux, les surverses des collecteurs unitaires, les rejets au cours de la pluie des stations d'épuration. La prise en compte de ces derniers s'est développée avec les progrès de l'épuration des eaux résiduaires industrielles et domestiques. La pollution générée par le temps de pluie est issue de sources potentielles diffuses et multiples à relier aux différents types d'activités d'une métropole, de l'habitat au transport ainsi qu'aux émissions polluantes dans l'atmosphère (industries, automobiles). C'est une pollution mobilisée par la pluie et plus

particulièrement au cours de son ruissellement. Elle est aussi très variable puisqu'elle est liée à un phénomène aléatoire « la pluie » et à l'importance de son intensité [16].

## II. Les colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [17]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [18] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7)

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre, cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur les quels ils ont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8].

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

groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [9].

## II.1 Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [19].

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau 1 [20].

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

**Tableau 1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

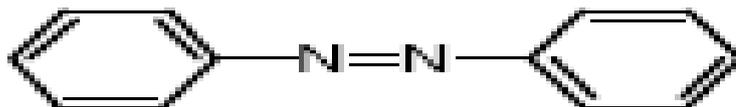
La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

## II.2 Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [20] (tableau 1).

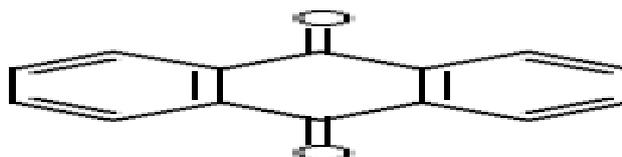
### II.2.1 Les colorants azoïques

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



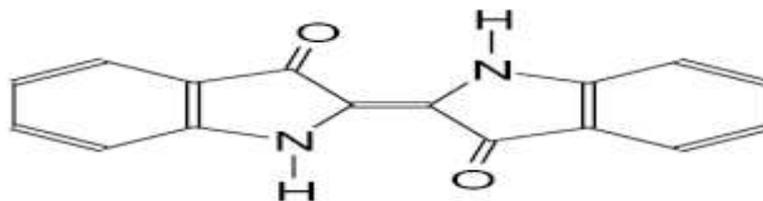
### II.2.2 Les colorants anthraquinoniques

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



### II.2.3 Les colorants indigoïdes

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



### II.2.4 Les colorants xanthène

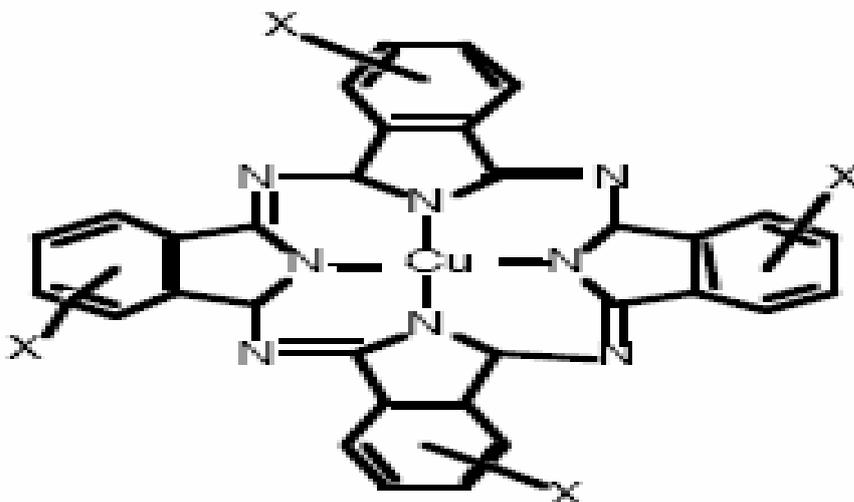
Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident

maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



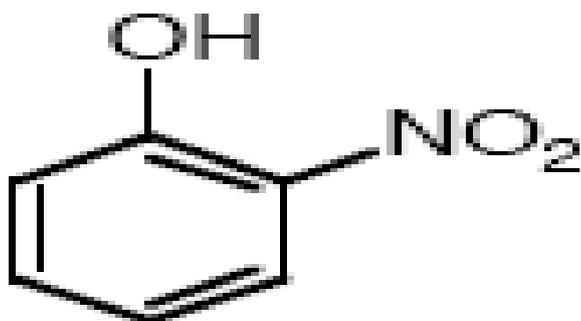
### II.2.5 Les phthalocyanines

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



### II.2.6 Les colorants nitrés et nitrosés

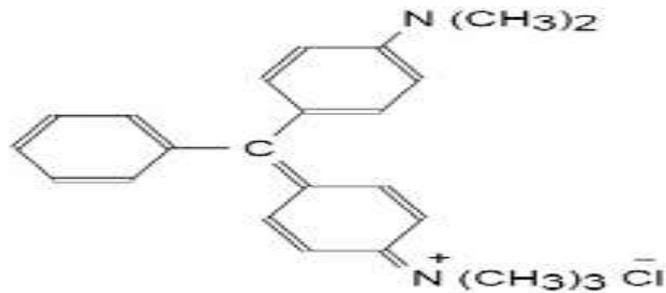
Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement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



### II.2.7 Les colorants triphénylméthanés

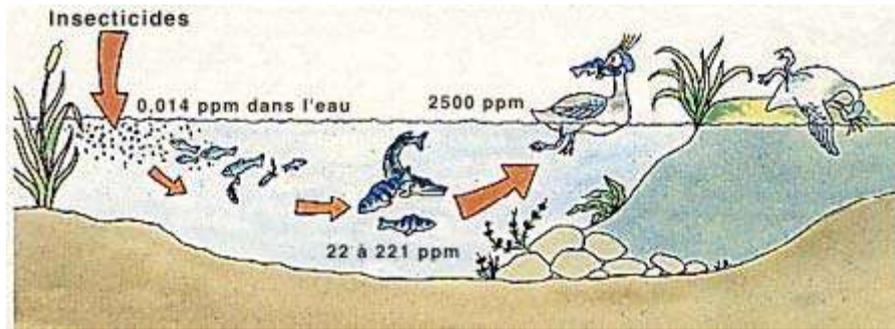
Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures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

Exemple: C.I. Basic Green 4



## II.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg l<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [21]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides figure 3).



**Figure 1:** Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances Toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [22].

## II.4 Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [23,24]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [25].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au dessous du poids corporel de  $250 \text{ mg kg}^{-1}$ . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quand à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [26]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [27]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui

sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4 phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine [28-29]

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [30]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituasse. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonâtes diminue la toxicité [31].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [32].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

### **II.5 Législation sur l'environnement**

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. La Tunisie est dotée d'une réglementation (NT 106.02, 1989) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le tableau 2 précise les limites réglementaires de ces rejets.

Paramètres	Domaine public Hydraulique	Canalisations Publiques	Domaine public Maritime
PH	6,5-8,5	6,5-9,0	6,5-8,5
MES (mg/l)	30	400	30
DCO (mg O <sub>2</sub> /l)	90	1000	90
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	30	400	30
Chlorure (mg/l)	600	700	Sans exigence
Chlore actif (mg CL <sub>2</sub> /l)	0,05	1	0,0,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	600	400	1000
Na <sup>+</sup> (mg/l)	300	1000	Sans exigence
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	50	90	90
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0,5	10	5

**Tableau 2** : Norme tunisienne (NT 106.02) des rejets d'effluents.

Face à ce problème de pollution, des pratiques environnementales courantes dans les entreprises du secteur textile tunisien ont été implantés visant la prévention de la pollution : 10% des entreprises réutilisent les bains de finissage, 5% possèdent des laboratoires automatiques de couleurs, 40% appliquent des systèmes de prévention de la génération des produits périmés et 50% pratiquent un entretien préventif de leurs installations.

### III. La dépollution

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques. Depuis

toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques.

Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées [1].

### **III.1 Les différents types de dépollution**

Il est nécessaire de traiter les eaux usées car il contient des quantités importantes en colorant et en métaux lourds.

#### ***III.1.1. Les méthodes biologiques***

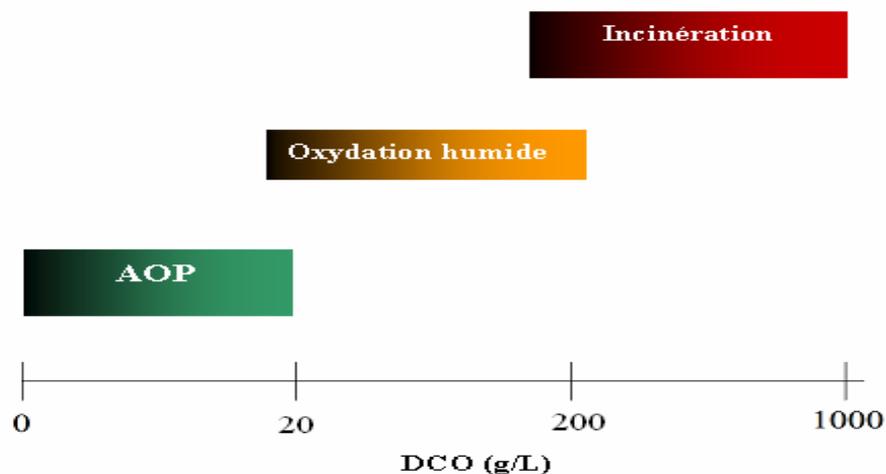
Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [33,34]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

Selon Loehr [35], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport  $DCO/DBO_5 > 0,5$ , par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport  $DBO_5/DCO$ , appelé degré de dégradation biochimique, sert à mesurer la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration.

Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont

l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement.



**Figure 2:** Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [36].

Cependant, bien que les POA soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre la figure 1, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à  $10 \text{ g l}^{-1}$  peuvent être traités par les POA.

L'utilisation du matériel biologique par la phytothérapie ou la bioremédiation offre des techniques prometteuses pour la gestion des déchets soutenable [37,38]. Le marécage construit planté avec des macrophytes sont des candidats potentiels pour le déplacement des polluants chimiques, et de quelques macrophytes émergentes sont efficacement employés pour traiter les eaux usées (*Phragmites australis*). Les macrophytes sont salutaires pour le traitement des eaux résiduaires principalement en raison de leur productivité élevée, assimilation nutritive et conditions favorables pour la prolifération

des micro-organismes de sol. Tandis que les parties d'usines de surface a été amplement décrites [39], le rôle de la partie souterraine de ces usines est demeuré mal élucidé.

Il y a deux raisons principales d'expliquer ceci : d'abord, une étude concentrée sur la diversité large des micro-organismes, car elles ont le rôle principal dans la dégradation, et deuxièmement le rapport est complexe entre le système de racine des plantes et les micro-organismes. Cependant, les systèmes de racine des plantes jouent des rôles directs et indirects dans des processus de dépollution. Les racines de macrophyte agissent l'un sur l'autre avec les populations de micro-organisme de leur environnement environnant et stimulent leur activité [40,41]. En outre, les plantes ont évolué les mécanismes de défense complexes en réponse au xenobiotics, qui a mené à la proposition du concept de «foie vert» par analogie avec le rôle de détoxification du foie chez les organisations animales. Par conséquent, le métabolisme du xenobiotics dans la rhizosphère n'est pas seulement le résultat des activités de la flore microbienne et de la faune. Brièvement, le métabolisme du xenobiotics dans les plantes est caractérisé par trois phases essentielles [42]. La première étape (phase I) implique la transformation des produits chimiques par des enzymes telles que les peroxydases et le cytochrome Mono oxygénases P450. Cette phase (I) se produit dans le compartiment extracellulaire, dans la rhizosphère, et implique un réseau des oxydoréductases et des hydrolases qui transforme le xenobiotics pour faciliter leur prise dans des cellules. La phase II consiste en détoxification par des réactions de conjugaison et la phase III est le résultat du compartimentage et du stockage cellulaires de séquestré les produits chimiques. Comme l'exsudation des phénols qui agissent en tant que chélate [43] vers des métaux lourds [44, 45,46] ou mécanismes intracellulaires des plantes qui peut impliquer le balayage spécifique des espèces réactives de l'oxygène (ROS) souvent produites dans la présence du xenobiotics [47].

### ***III.1.2. Les méthodes chimiques***

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée.

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- $\text{Cl}_2$ : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- $\text{O}_2$ : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- $\text{H}_2\text{O}_2$ : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- $\text{O}_3$ : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [1].

### ***III.1.3. Les méthodes physico-chimiques***

Les procédés physico-chimiques sont également utilisés pour le traitement des eaux usées qui sont les suivants :

#### **a. La coagulation-précipitation**

Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  [48]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zéta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivit de leur agglomération (floculation) en micro-floc, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zéta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cation trivalent, tels que sulfate et chlorure

d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine. Les flocculants peuvent être des macromolécules ioniques ou neutres, non ioniques, anioniques, cationiques ou encore des adjuvants naturels qui favorisent la floculation en complément des réactifs minéraux, tel que la silice activé, l'argile, les alginates ou l'amidon. Cependant, cette technique, à elle seule, ne suffit pas toujours pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques [49] ou des colorants. De plus, parallèlement à une production de bous importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement d'eaux par coagulation-floculation-précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût du traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

### b. Les techniques membranaires

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-solubilité, de matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, etc. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, et l'osmose inverse. Les cations métalliques et les colorants ne sont retenus par la microfiltration, ils le sont partie par l'ultrafiltration. La nanofiltration permet d'obtenir de meilleurs rendements, mais environ 1 à 2% de résidus d'ions métalliques [50] et de colorants [51] subsistent dans le perméat. L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace, en ce sens qu'elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est surtout réservé à la potabilisation. La mise en œuvre de ces techniques exige des coûts d'exploitation chiffrés entre 0,4 à 0,5 €/m<sup>3</sup> [52].

### c. L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenue 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). Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tel que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres

ions sans valeur ou moins nocif. Généralement, les résines sont employées en naval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations d'ions métalliques en entrée sont relativement faibles ( $< 500\text{mg/l}$ ), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de  $0,05$  à  $0,1\text{ mg/l}$ . en pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation des effluents ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates. Ce procédé s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants [53] et des ions métalliques [54].

d. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur le charbon actif présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques et les pesticides, les substances humiques, les PCBs, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeurs. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations. Ces principaux inconvénients dans la compétition pour l'adsorption entre molécules de taille différentes et le pris relativement élevé des matériaux [55].

## III.2 Les différents dépolluants

Il existe différents dépolluant soit des dépolluants naturelles soit des dépolluants artificiels parmi les dépolluants artificiel on peut citer le charbon actif.

### III.2.1. Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [56]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction des précurseurs (matériau de départ) et de la méthode d'activation .ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grains, poudre, ou fibre (pouvant se présenté sous forme de tissu ou feutre).

### III.2.2 Les dépolluants d'origine naturelle

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale  $C_x(H_2O)_y$ , les polysaccharides désignent une variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, cellulose, les hémicellulose, la lignine, les tanins, les pectines, etc... les biosorbants sont disponibles généralement au niveau d'exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

#### a. L'argile

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques [57,58]. L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. Dans une activation chimique, on utilise en général le carbonate de sodium [59,60] ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique [61,62]. Cette activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessitant d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées. L'activation au chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ) [63] induit une diminution de la capacité d'échange cationique [64].

L'argile peut être utilisée comme adsorbants du phénol et de colorants présents à fortes concentrations dans les eaux résiduaires. Le phénol, présent dans la mer, représente un véritable danger pour l'homme, car il est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition [65]. Le phénol est présent dans les eaux usées de différentes industries [66–67]. À cet effet, une panoplie de procédés efficaces et peu chers est mise au point afin de traiter les rejets du phénol dans l'environnement [68–69]. Les colorants, présents dans les rejets de l'industrie du textile ainsi que les rejets domestiques, représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Leur élimination passe souvent par un traitement

physicochimique et biologique [70–71]. La méthode d'adsorption sur argile a fait l'objet de plusieurs travaux [72–73].

*i. Classification des argiles*

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [74] :

–*Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

–*Minéraux à 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

–*Minéraux à 14 Å* : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires,

–*Minéraux interstratifiés* : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de classification et de nomenclature des minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nano composites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite.

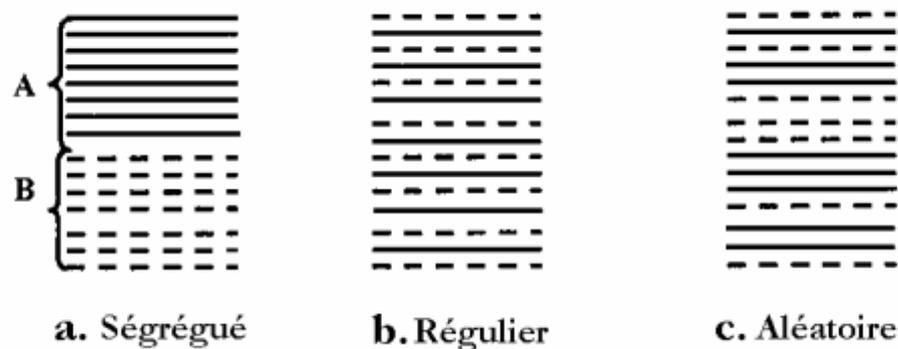
*ii. Le feuillet*

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La

montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [74]. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

*iii. L'agrégat*

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure 2 [74].



**Figure3:** les différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'agrégats, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. L'agrégat est constitué de plusieurs particules primaires a été nommé unité morphologique ; le dernier niveau d'organisation est constitué par les super-agrégats, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [74,75].

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Touret et al. (1990) ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles :

–*L'espace interfoliaire* sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

–*L'espace interparticulaire* séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [76]. Dans ce type d'espace, la double couche, qui sera traitée en détail plus loin, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

–*L'espace interagrégat* a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche.

#### iv. *Propriétés et intérêt des argiles*

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [77].

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés [78]. Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaoliniques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus « nobles ».

### b. Algue et cellule bactérienne

Les algues constituent une biomasse abondante. Plus de million de tonnes sont recueillies ou cultivées annuellement dans la région Asie-Pacifique. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plus part de la cote maritime mondiale et sont groupés en algues brune, rouge et verte. Les algues brunes et rouge sont presque exclusivement d'origine marine, tandis que les majorités des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certain sols. Ainsi cette biomasse est largement disponible dans les pays développés que dans les pays en développement. Beaucoup de travaux ont traité l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluent chargé en ion métalliques et en colorants.

Par ailleurs, les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies aux niveaux des stations d'épuration [79,80] ou des industries spécialisées dans la fabrication des produits fermentés [81,82]. A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches. En ce qui a trait à éliminer des colorants, les travaux recensés sont surtout focalisés sur la biodégradation de ces composés par les microorganismes tels que les champignons ou des bactéries. Il convient de noter que le processus d'élimination des colorants par des organismes vivant comporte à la fois l'adsorption et la dégradation, comme l'on montré Walker et Weatherley (2000) pour un colorant anthraquinonique, et Mahdavi-Talarposhti et al.(2001) pour des colorants cationiques.

Les récentes décennies ont en effet l'utilisation des sous-produits industriels et des

déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que l'écorce de pin pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [83, 84,85] la sciure de pin pour l'adsorption de colorants métalliques [86]; la hyacinthe aquatique pour la fixation des ions métalliques [87]; le régime de palme pour l'élimination de colorants basiques [50]; le tronc de fougère [88]; de papaye [89]. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leur capacités et vitesse d'adsorption ont parfois très proche celles des charbons actifs commerciaux [55].

#### **IV. Le chitosane**

Le chitosane est un polysaccharide formé des copolymères de glucosamine et N-acétylglucosamine. Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles. La chitine est présentée dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés. On peut également trouver la chitine dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, etc. Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-organismes, particulièrement ceux de nature fongique. La chitine et le chitosane sont tous les deux absents chez les mammifères. La production de la chitine par biomasse est aussi abondante que celle de la cellulose et sa production annuelle est estimée à  $10^{10}$  -  $10^{12}$  tonnes. Cependant, la chitine est fabriquée presque exclusivement à partir des carapaces de crustacés (crevette, langouste et écrevisse). Le chitosane, sous sa forme commerciale, provient essentiellement de la désacétylation de la chitine.

Théoriquement, pour des raisons thermodynamiques, la solubilité des polymères neutres diminue avec l'augmentation de leurs masses moléculaires. Dans le cas du chitosane, deux facteurs supplémentaires peuvent intervenir, soient les interactions hydrophobiques et la possibilité d'association des chaînes par des liaisons d'hydrogène. Les interactions hydrophobiques sont dues à la présence des groupements méthyles de la fonction acétamide et aux -CH et -CH<sub>2</sub> du cycle glucosidique. Les liaisons d'hydrogène sont dues aux fonctions alcool, amine, amide et éther distribués le long de la chaîne. Ces fonctions sont impliquées dans la formation compétitive de liaisons d'hydrogène inter-et/ou intramoléculaire, mais aussi des liaisons d'hydrogène avec des substrats.

Le substrat le plus important dans la formation de ce type d'interaction est l'eau. Elle participe à la formation des liaisons d'hydrogène responsables de la solubilisation du chitosane dans l'eau. La compétition est réglée par l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives.

Cependant, dans un acide dilué, la protonation des groupements amines produit une rupture de la structure cristalline, son gonflement et sa dissolution. La répulsion des charges dans la solution fait que la chaîne du chitosane s'étend dans la solution sous une conformation flexible. Une augmentation du pH de la solution fait augmenter la déprotonation des groupements amines, qui deviennent disponibles pour des liaisons d'hydrogène. À un pH critique, qui dépend du degré de désacétylation et de la masse moléculaire, les molécules dans la solution développent suffisamment de liaisons d'hydrogène pour former un gel [90].

Les principales propriétés chimiques et biologiques du chitosane [90] sont résumées par les points suivants.

#### **IV.1 Propriétés physico-chimiques et biologique du chitosane**

Le chitosane se présente sous la forme d'un solide amorphe. C'est l'un des rares poly électrolytes naturels cationiques existant dans la nature. En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un poly cationique de forte densité de charge, en raison de la protonation des groupements  $-NH_2$ . Le chitosane est biocompatible et biodégradable par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase. Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogène et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, anti tumorales, antibactériennes et antifongiques [91].

#### **IV.2 Domaines d'application**

Plusieurs études démontrent que le chitosane est un agent coagulant et floculant efficace dans le traitement des eaux usées industrielles (production de volailles, d'oeufs, de fromage, de viande, de gâteaux aux fruits, de fruits de mer, etc.) [92]. Des réductions de 70 à 98 % de la teneur en MES et de 55 à 80 % la demande chimique en oxygène (DCO) ont été observées pour ces eaux usées [92]. Le chitosane peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres coagulants, tels les sels métalliques d'aluminium ou de

fer. Le procédé de cagulation-floculation par ajout de chitosane est actuellement utilisé dans la moitié des cas de traitement d'eaux usées au Japon, et selon une proportion variable dans certains autres pays asiatiques [93]. Cependant, en Amérique du Nord, son utilisation est quasi inexistante.

Le grand intérêt à utiliser ce composé d'origine biologique comme agent flocculant provient également du fait qu'il est biodégradable et pratiquement non-toxique (Knorr, 1983). Cette non toxicité a permis d'étendre ces usages à l'industrie chimique, biomédicale, pharmaceutique et agroalimentaire [94].

En tant que biostimulateur, il favorise la germination et la croissance des plantes, en plus d'augmenter leur rendement. Des travaux de recherche montrent plusieurs autres domaines d'application en agroalimentaire, notamment dans l'enrobage des semences, comme agent fertilisant, comme pellicule protectrice pour les fruits et légumes, comme pellicule antigel et enfin comme stimulateur de la floraison et de la fructification [95]. D'un point vu environnemental, l'utilisation de ce biopolymère est fort acceptable puisqu'il contribuerait à réduire l'utilisation de pesticides et de fertilisants chimiques, deux types de substances responsables d'importantes répercussions sur les milieux naturels et sur la santé humaine.

Le chitosane possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux:  $Pd > Au > Pt > Cu > Ni > Zn > Mn > Pb > Co > Cr > Cd > Ag$ , avec une affinité plus ou moins grande et variable selon le pH, la force ionique et la présence d'autres métaux qui entrent en compétition. Plusieurs technologies exploitent ainsi ces propriétés afin de décontaminer les eaux usées, notamment les membranes en gel, l'ultrafiltration avec complexe métal-chitosane, l'osmose inverse, la nanofiltration et la pervaporation [96].

### **IV.3 Les aspects économiques**

La disponibilité de la chitine et du chitosane repose essentiellement sur l'industrie de la mise en conserve du crabe et des crevettes qui récolte d'énormes quantités d'exosquelettes. Les pays les plus actifs dans le recyclage de cette ressource sont les États-Unis, plus particulièrement les états de l'Oregon, de Washington et la Virginie, et le Japon, de même que plusieurs flottes de pêche en antarctique. Cependant, la Norvège, le Mexique et le Chili possèdent de grandes quantités de chitine non exploitées. D'un point de vue commercial, la production du chitosane est économiquement viable,

surtout si elle permet la récupération des caroténoïdes, un pigment qui pourra ensuite servir d'additifs alimentaires en salmoniculture. [97].

#### ***IV.3.1 Avantages***

1. Biodégradable et pratiquement non-toxique pour l'humain et les écosystèmes,
2. Réduction importante des MES et de la DCO (cette réduction peut varier selon le type d'effluent à traiter),
3. Il permet de réduire de manière importante les quantités de sels d'aluminium (réduction de 2/3) lorsqu'il est utilisé comme flocculant dans le traitement des eaux usées municipales,
4. En aquaculture, il permet une réduction substantielle du phosphore lorsqu'il est utilisé avec le chlorure ferrique. Près de 80 % de réduction du phosphore dissous lorsque le chitosane est utilisé à raison de 0.1 ppm avec diverses concentrations de chlorure ferrique [96].

#### ***IV.3.2 Inconvénients***

L'utilisation du chitosane est plus coûteuse comparativement aux sels métalliques,

Le chitosane serait toxique pour la truite arc-en-ciel selon l'étude de Bullock et al [98].

La mort survient après 24 h, 6 et 14 jours d'exposition pour des concentrations respectivement de 0.75 ppm, 0.075 ppm et 0.019 ppm de chitosane acidifié.

### **IV.4 Méthode d'obtention du chitosane**

L'industrie de transformation des produits de la mer génère d'énormes quantités de chitine qui peuvent facilement être recyclées. Sommairement, pour produire la chitine à partir d'exosquelette de crustacés, il suffit d'enlever les protéines associées au polymère, de même que le calcium que l'on retrouve en grandes concentrations. Suite à cette purification, on peut désacétyler la chitine dans une solution d'hydroxyde de sodium à 40 % à 120 °C durant 1 à 3 h. Un tel traitement produit 70 % de chitosane [99].

# **METHODES DE CARACTERISATIONS**

## I. Spectrométrie UV-visible

### I.1 Introduction

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

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur  $l$  (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu.

Cette loi permet de définir deux grandeurs:

Transmittance  $T$  : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C}$$

Absorbance  $A$  :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$$

Avec :

$I_0$ : intensité du faisceau incident,

$I$ : intensité du faisceau émergent de la solution,

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

$l$ : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

$C$ : concentration de la solution à analyser.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière: elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale [100].

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

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

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

L'énergie de vibration correspond au déplacement des atomes d'une molécule les uns par rapport aux autres (vibration par rapport au point d'équilibre). Elle est quantifiée; sachant qu'une liaison dont la fréquence de vibration est ( $\partial$ ), ne peut absorber une radiation qu'à la condition que celle-ci ait cette fréquence, l'énergie de la liaison en question ne s'accroitra que de  $(h.\partial)$ , énergie d'un photon. L'expérience simplifiée donnant les valeurs possibles de  $E_{vib}$  s'écrit [100] :

$$E_{vib} = h.\partial [V+1/2] \quad (1)$$

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

L'énergie de rotation est attribuée aux mouvements de la molécule autour de direction internucléaires privilégiées. Elle est également quantifiée et a pour expression simplifiée [100]:

$$E_{\text{rot}} = J. (J + 1). (h^2/2I) \quad (2)$$

Où J est le nombre quantique de rotation qui prend toutes les valeurs entières 0, 1, 2... et I le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe considéré. La distance entre niveau voisin croit avec J. le nombre quantique de rotation ne peut varier que d'une unité au cours d'une transition:  $\Delta J = \pm 1$

## I.2 Spectre dans l'UV-visible

Lorsqu' on étudie un composé à l'état gazeux, sous faible pression et pour peu que ce composé ait une structure simple, on obtient un spectre de raie ayant une structure fine. Chacune des transitions permises au regard des règles de sélection donne lieu à un pic parfaitement défini.

En revanche lorsque le composé se trouve à l'état considéré, liquide ou solide, le spectre est beaucoup moins résolu en raison des interactions entre les molécules qui se trouvent être plus proches les unes des autres. En fait, les nombreuses interactions modifient de façon différente les niveaux énergétique des différentes molécules et les niveaux bien définis deviennent des bandes lorsqu'on superpose les différents diagrammes énergétiques. Le spectre de raies devient un spectre de bandes [100].

## I.3 Origine des absorptions

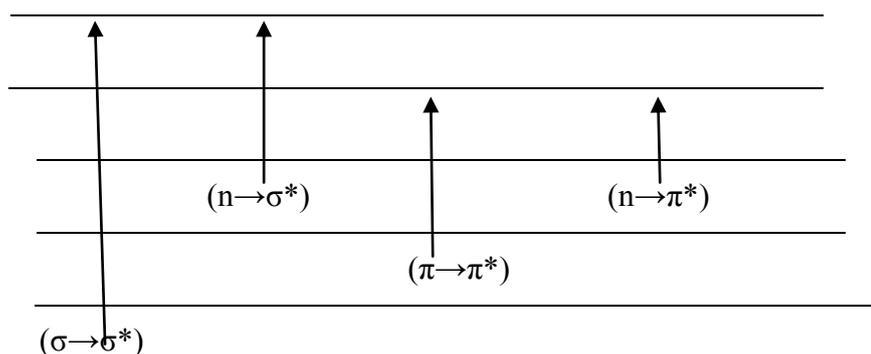
L'absorption dans le domaine UV-visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure. Le différentiel énergétique sur la gamme UV est d'environ 80 Kcal. mole<sup>-1</sup> alors qu'il n'est que de moitié environ sur le domaine visible [100]. Cet ordre de grandeur correspond bien au différentiel énergétique entre des états électroniques moléculaires.

## I.4 Les transitions électroniques

Il existe trois types d'orbitale moléculaire de l'état fondamentale; liantes ( $\sigma$ ), liante ( $\pi$ ) et non-liante (n) et deux types de l'état excité; anti-liante ( $\sigma^*$ ), et anti-liante ( $\pi^*$ ) pour lesquelles des transitions sont observées dans la région UV-visible [101]. Lorsqu'un

rayonnement d'énergie typique est absorbé par une molécule, les transitions énergétiques qu'on peut observer sont [102]:

a. ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) et ( $n \rightarrow \sigma^*$ ): elles se montrent rarement au-delà de 200nm. Ainsi, les hydrocarbures saturés qui ne renferment que les (OM) avec des liaisons ( $\sigma$ ), tels l'hexane ou le cyclohexane, sont pratiquement transparents dès le proche UV. Les alcools, les amides et l'eau sont des exemples typiques de molécules comportant des liaisons ( $\sigma$ ) et des doublets ( $n$ ) non liants.



**Figure 1:** les types de transitions.

b. ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ): les molécules renferment des doubles liaisons peuvent subir les transitions de ce type comme l'éthylène, l'acétylène, les carbonyles et les composés azo, ce sont les plus couramment d'ailleurs.

c. ( $n \rightarrow \pi^*$ ): les molécules renferment des doubles liaisons et ayant des doublets non liants y sont engagées, comme les carbonyles, les groupes nitro et azo.

Les métaux de transition ayant l'orbitales ( $d$ ) incomplète, présentent une bande d'adsorption dans l'UV-visible. La longueur d'onde d'une transition ( $d-d$ ) dépend du type de métal (nombre d'électron  $d$ ), du nombre et de la géométrie du groupe de coordination, et de la basicité du donneur.

## I.5 Les chromophores

Les groupements chromophores des composés organiques sont, à la ressemblance des fonctions, des groupements d'atomes responsables d'absorptions caractéristiques lorsqu'ils sont isolés (séparés par au moins deux liaison simples). Ils n'interagissent alors pas les uns sur les autres et on observe la superposition des effets chaque groupe. Dans le cas où les groupes chromophores sont plus proches les uns des autres et interagissent (on parle alors de système conjugués de chromophores), les bandes d'absorption sont déplacés vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome) et les absorptions sont plus intenses (effet hyperchrome). A ces déplacement s'ajoutent

ceux qui sont dûe aux substituants proches du chromophore ou ceux causés par les interactions avec le solvant en raison de sa polarité [102].

## I.6 Effet des auxochromes

Les groupes saturés contenant des hétéroatomes qui modifient l'absorption due à un chromophore s'appellent les auxochromes et incluent  $-\text{OH}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NH}_2$  et  $-\text{SH}$ .

En général, la substitution auxochromique des chromophores cause les variations bathochromiques et les augmentations d'intensité pour les transitions ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), et hypsochromique ou déplacement vers le bleu (à des longueurs d'onde plus courtes) pour des transitions ( $n \rightarrow \pi^*$ ). Les déplacements sont explicables en termes d'effets mésomérique (de résonance) provoqués par l'interaction des paires d'électron liées à des auxochromes tels que  $-\text{OH}$ ,  $-\text{Cl}$ , et  $-\text{NH}_2$  avec le système ( $\pi$ ) du chromophore. Ceci mène à l'augmentation des énergies des orbitales ( $\pi$ ) et ( $\pi^*$ ), mais laisse inchangée l'énergie des orbitales non liantes. Des règles empiriques ont été conçues par Woodward, Fieser et Scott pour permettre la prédiction des effets additifs de la substitution auxochromique sur l'absorption des aromatiques et des autres systèmes conjugués [102].

## I.7 Effets du solvant et du pH

Les bandes d'absorption résultantes des transitions ( $n \rightarrow \pi^*$ ) subissent des déplacements hypsochromiques avec l'augmentation de la polarité du solvant, tandis que pour celles dues aux transitions ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), les déplacements sont bathochromiques. Les explications se situent dans le fait que l'énergie de l'orbitale non liante est abaissée par les liaisons hydrogène dans les solvants plus polaires augmentant de ce fait l'énergie de la transition ( $n \rightarrow \pi^*$ ), mais l'énergie de l'orbitale ( $\pi^*$ ) est diminuée vis-à-vis de l'orbitale ( $\pi$ ). Les positions et les intensités des bandes ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) dans des composés tels que les phénols et les amines montrent une sensibilité marquée aux changements de pH en raison des changements de l'interaction des électrons non liants avec le système ( $\pi$ ). Une augmentation du pH mène à une ionisation et la polarisation du système chromophorique d'où les déplacements bathochromiques [102].

## II. La microscopie électronique à balayage (MEB)

### II.1 Définition

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI<sup>e</sup> siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm à 20 nm. Le MEB fonctionne sous vide de l'ordre de  $10^{-3}$ Pa, avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière.

### II.2 Principe

La figure ci-dessous montre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

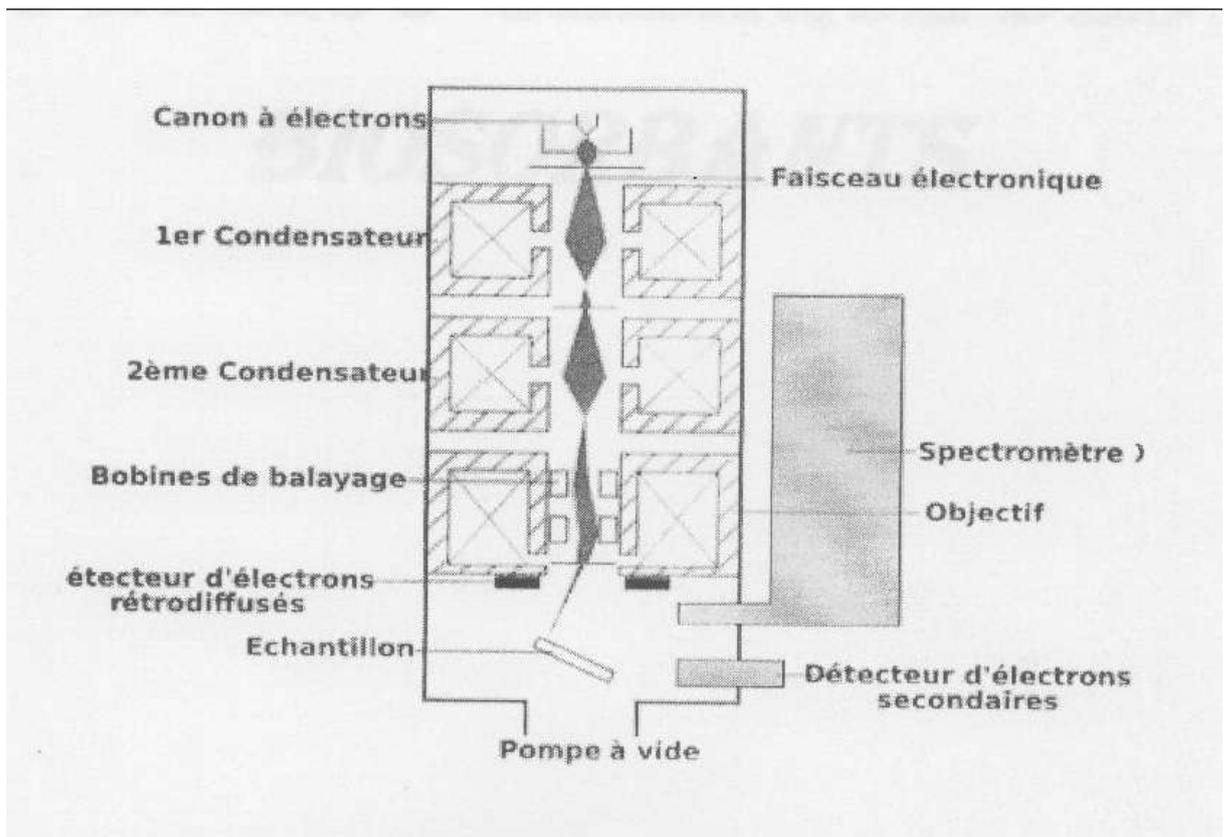
La sonde électronique fine est produite par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source réduite par des lentilles électroniques qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, *photoniques* dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision.

Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistré sur un film photographique. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur

l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

Pour obtenir certaines figures de diffraction (pseudo-Kikuchi, Kossel), on est amené à pervertir le système de balayage de l'instrument: au lieu de générer un balayage en mode rectangulaire, on excite des bobines de déflexion de façon à faire pivoter le faisceau de plusieurs degrés autour d'un point fixe de l'échantillon. L'image générée est alors une figure de diffraction correspondant à une zone de l'échantillon de quelques micromètres.

La microscopie Electronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches. On peut obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux avec une grande profondeur de champ.



**Figure 2:** schéma d'un MES équipé d'un détecteur de rayons X

Le MEB est composé de:

- a. d'une colonne électronique,
- b. d'une pompe à palette (vide primaire) et d'une pompe à diffusion (vide secondaire). Ce vide est nécessaire pour l'isolation électrique de l'accélérateur, la conservation du filament à haute température, la préservation de l'échantillon contre l'oxydation...
- c. d'une platine porte-échantillon qui permet des déplacements dans les directions x et y pilotés par un moteur pas à pas, et effectués manuellement dans la direction, ainsi qu'une rotation  $\Theta$  de  $360^\circ$  avec des graduations de 0,1 [103].

### III. Spectroscopie infrarouge

#### III.1 Définition

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

- a. IR proche (PIR : de 0,78  $\mu\text{m}$  à 1,4  $\mu\text{m}$ ),
- b. IR moyen (MIR : de 1,4 à 3  $\mu\text{m}$ )
- c. IR lointain (de 3  $\mu\text{m}$  à 1 000  $\mu\text{m}$ ).

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

L'infrarouge est associé à la chaleur car, à température ambiante ordinaire, les objets émettent spontanément des radiations dans le domaine infrarouge ; la relation est modélisée par la loi du rayonnement du corps noir dite aussi loi de Planck. La longueur d'onde du maximum d'émission d'un corps noir porté à une température absolue T (en kelvin) est donnée par la relation  $0,002898/T$  connue sous le nom de loi du déplacement de Wien. Cela signifie qu'à température ambiante ordinaire (T aux environs de 300 K), le maximum d'émission se situe aux alentours de 10  $\mu\text{m}$ , la plage concernée étant 8-13  $\mu\text{m}$ . Placé à la surface terrestre, un télescope observant dans cette gamme de longueur

d'onde serait donc aveuglé par le fond thermique émis par les objets environnants, c'est pourquoi on envoie les télescopes infrarouges dans l'espace. Cette association entre l'infrarouge et la chaleur n'est cependant due qu'à la gamme de température observée à la surface de la Terre. Il est parfaitement possible de générer un rayonnement infrarouge qui ne soit pas thermique, c'est-à-dire dont le spectre ne soit pas celui du corps noir; par exemple, les diodes électroluminescentes utilisées dans les télécommandes « n'émettent pas de chaleur » [104].

### III.2 Principe

La région infrarouge du spectre électromagnétique se situe juste au-delà de la partie rouge du visible, d'où son nom. L'unité commensurable à énergie que l'on utilise est le nombre d'ondes par centimètre ( $\text{cm}^{-1}$ ). La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une technique d'analyse qui est liée aux propriétés de vibration des liaisons interatomiques. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. La spectroscopie infrarouge est généralement utilisée sur les diamants pour identifier leur type. Dans le cadre de cette étude, elle nous permettra également d'identifier les éventuelles impuretés [105].

A titre d'exemple on prend le spectre Infra-rouge de la chitine commerciale

La figure 2 montre les bandes d'adsorption de la chitine :

Bandes à 3450  $\text{cm}^{-1}$  c'est une élongation de liaison N-H et O-H ;

Bandes à 2940 et 2980  $\text{cm}^{-1}$  c'est une vibration de la liaison C-H dans le groupement  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  ;

Bandes à 1375  $\text{cm}^{-1}$  c'est une vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement  $\text{CH}_3$  ;

Bandes à 1440 et 1480  $\text{cm}^{-1}$  c'est une vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement  $\text{CH}_2$  ;

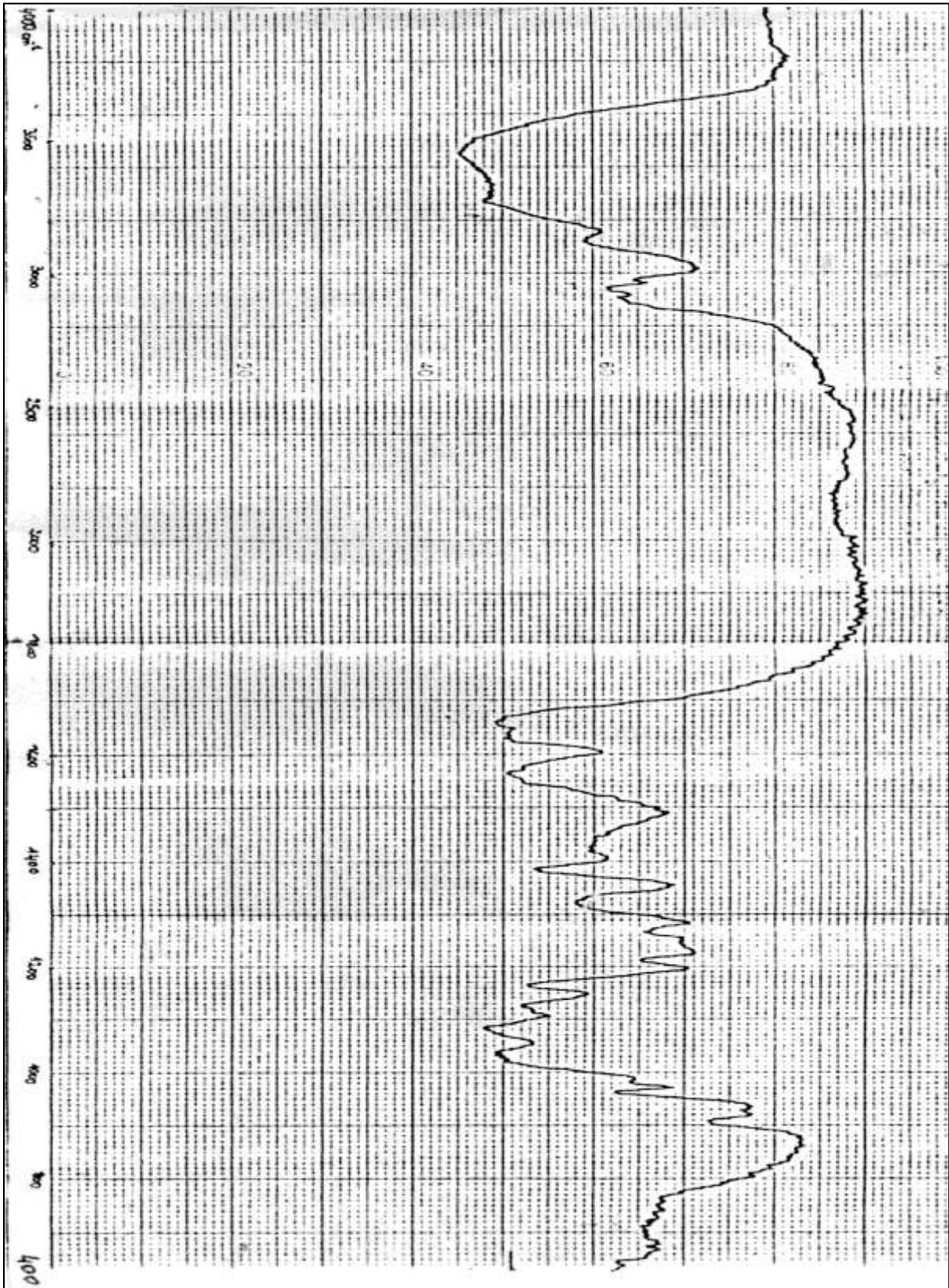
Bandes à 1650  $\text{cm}^{-1}$  c'est une vibration de valence de C=O (amide I) ;

Bandes à 1550  $\text{cm}^{-1}$  c'est une vibration de déformation de la liaison N-H (amide II) ;

Bandes à 1320  $\text{cm}^{-1}$  c'est une vibration de valence de la liaison C-N ;

Bandes à 1080 et 1160  $\text{cm}^{-1}$  c'est une vibration de valence de la liaison C-O-C;

Bandes à 1030  $\text{cm}^{-1}$  c'est une vibration de valence de la liaison C-OH (amide I) ;



**Figure 3:** spectre infra-rouge de la chitine commercial

**PARTIE EXPERIMENTALE**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## I.2 Produits et matériels

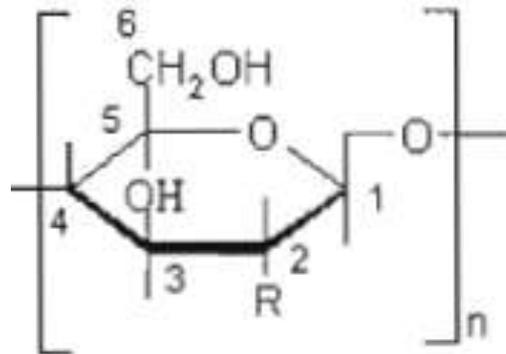
### I.1 Les produits utilisés

Les produits qui sont utilisés pour l'étude de la partie expérimentale sont les suivants:

Des matériaux naturels tels que le chitosane et la bentonite commerciale qui sont fournies par Sigma-Aldrich qui nous sere comme un support naturel pour la biosorption des colorants; des produits chimiques tels que L'acide acétique, l'acide chloridrique concentrée, et l'hydroxyde de sodium qui sont fournis par Sigma-Aldrich et des colorants acides tel que le rouge télon lumière et le bleu télon solide.

#### I.1.1 Le chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire composé de  $\beta$  (1-4) poly-D-glucosamine, tandis que la chitine est composée de  $\beta$  (1-4) poly (N-acétyle-D-glucosamine).



**Figure 1** : Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane.

Cette structure correspond à des séries de copolymères liés par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) où R peut être l'un ou l'autre des deux groupements suivants:  $\text{NH}_2$  ou  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ .

Le chitosane est un composé naturel, non toxique, biodégradable, possédant des propriétés antibactériennes. Il est disponible sous forme des solutions, granules, poudre et fibre. Il a une grande masse moléculaire qui varie entre 50 à 1000 kDa selon la source et le procédé de préparation. Le chitosane disponible sur le marché a un degré de désacétylation (DDA) de 70 à 90%.

Le DDA est une des caractéristiques les plus importantes du chitosane puisqu'il peut influencer non seulement ses propriétés physicochimiques, mais aussi sa biodégradabilité et son activité immunologique [106]. Le chitosane a une structure semi-cristalline avec un degré de cristallinité qui dépend du degré de désacétylation. La cristallinité est maximale pour la chitine avec 0% de degré de désacétylation et pour le chitosane dés acétylé à 100%. Une cristallinité minimale est observée à un degré de

désacétylation intermédiaire. Cette cristallinité se traduit par l'insolubilité de la chitine dans un milieu neutre ou acide.

a. Les propriétés chimiques du chitosane :

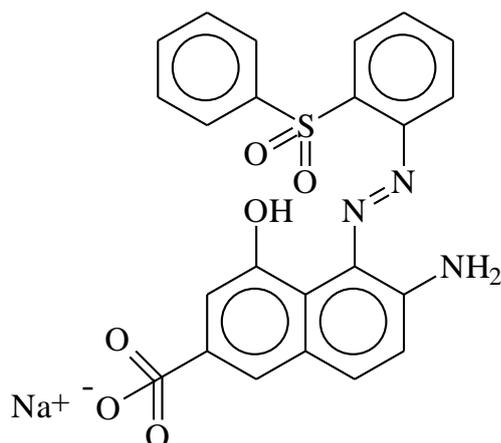
Le chitosane se présente sous la forme d'un solide amorphe. C'est l'un des rares polyelectrolytes naturels cationiques existant dans la nature. En solution, dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polycationique de forte densité de charge, en raison de la protonation des groupements  $-NH_2$ . Il adhère à des surfaces chargées négativement et forme des gels avec les poly anions comme il chélate certains métaux de transition. La viscosité du chitosane dépend : de son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante; de sa concentration, de la température, et le pH.

b. Les principales propriétés biologiques du chitosane:

C'est un polymère d'origine naturel non toxique; que l'on obtient à partir des carapaces solides de chitine de crustacés et d'insectes. Il est biodégradable; par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase. Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogène et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, antitumorales, antibactériennes et antifongiques [42]. Le chitosane est anti cancérogène.

### ***1.1.2 Les colorants***

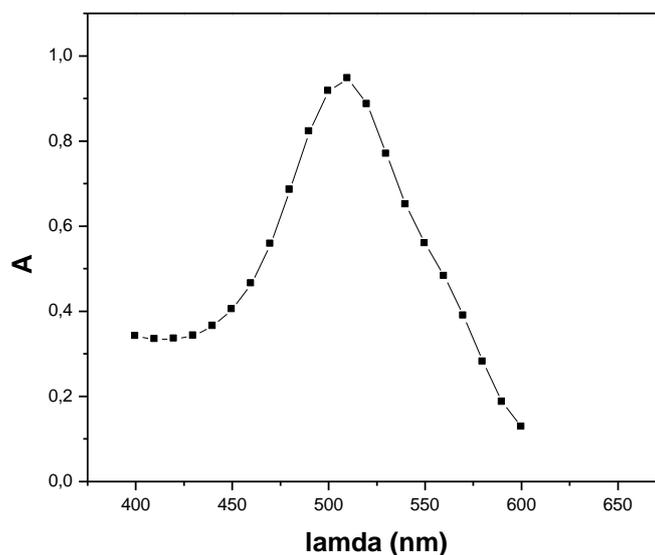
Nous nous sommes intéressés à éliminer deux colorants: le rouge télon lumière et le bleu télon solide. Ces derniers sont des colorants acides sous forme solide appartenant à la catégorie des colorants soluble dans l'eau et destiné à la teinture des textiles. Le rouge télon lumière a une formule moléculaire de  $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$  de masse moléculaire 505,4 g/l et de solubilité dans l'eau : 20,00 g/l à 20 °C, le nom chimique est le suivant : sel acide 2-naphthalene sulfonique,-6-amino 4-hydroxy -5-((2-phényl sulfonyl) phényl) azo de sodium.



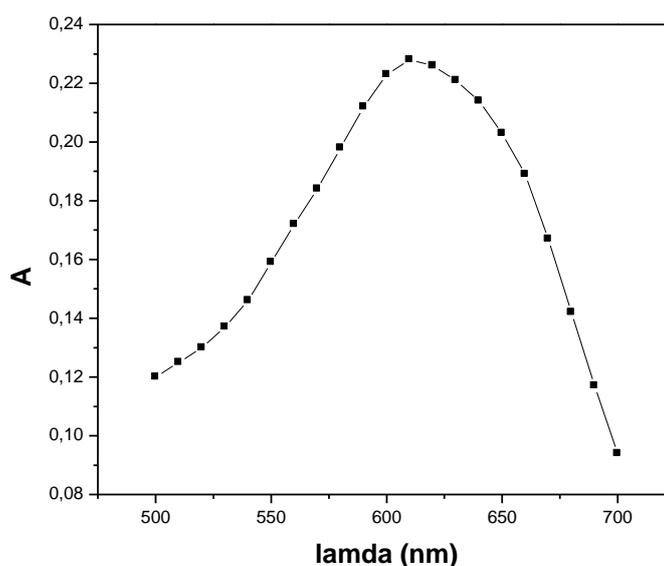
**Figure 2:** formule développée du rouge télon lumière

Avant d'effectuer les études cinétiques d'adsorption des colorants sur le biosorbant chitosane-bentonite bille, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de ces deux colorants c'est-à-dire la détermination de  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration

Pour déterminer  $\lambda_{\max}$  des deux colorants utilisés nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda, les résultats obtenus sont représentés sur les figures 3 et 4:



**Figure 3:** Détermination de  $\lambda_{\max}$  du rouge télon lumière



**Figure 4:** Détermination de  $\lambda_{\max}$  du bleu télon solide

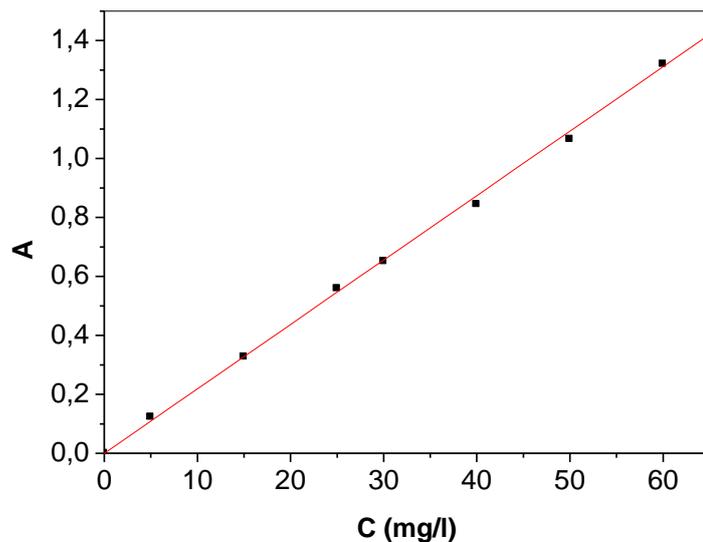
colorants	$\lambda_{\max}$ (nm)
Rouge télon lumière	510
bleu télon solide	610

**Tableau 1:** Détermination  $\lambda_{\max}$  des colorants utilisés.

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé les courbes d'étalonnages pour les deux colorants utilisés afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectés (obtention d'une droite).

C(mg/l)	5	10	15	20	25	30	40	50	60
A	0.83142	0.19983	0.29884	0.42534	0.55033	0.64936	0.91210	1.0434	1.252

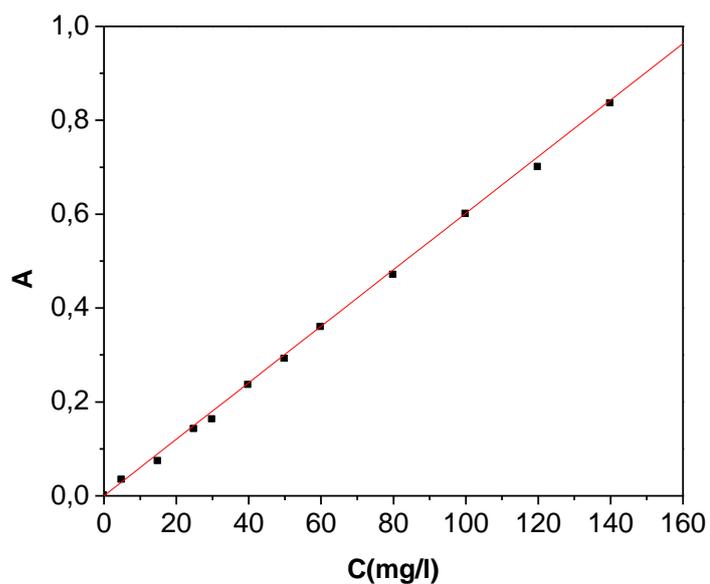
**Tableau 2:** Les valeurs d'étalonnages du rouge télon lumière



**Figure 5:** Courbe d'étalonnage du rouge télon lumière

C (mg/l)	5	15	25	30	40	50	60
A	0.033491	0.07312	0.15162	0.15195	0.23532	0.27012	0.29826

**Tableau 3:** Les valeurs d'étalonnages du bleu télon lumière



**Figure 6 :** Courbe d'étalonnage du bleu télon solide

### **I.2 Le matériel**

Pour réaliser des différentes expériences nous avons utilisés le matériel suivant: un tamis de pore qui nous a permis d'obtenir des billes dont le diamètre était inférieur à 100  $\mu\text{m}$ , un agitateur magnétique qui a été utilisé afin d'uniformiser le mélange, un pH mètre dont l'utilité était importante car le caractère acido-basique des solutions est un paramètre déterminant dans la fixation des colorants sur le dépolluant et ainsi une plaque chauffante est nécessaire.

## **II.2 Les modes opératoires**

### **II.1 Préparation du chitosane-bentonite bille**

Pour préparer le mélange chitosane-bentonite bille nous avons pris 2 g de chitosane poudre et 3 g de la bentonite en mélangeant dans 80 ml d'une solution d'acide acétique à 5% (v/v) et laisser reposer pendant toute la nuit. Le mélange est ensuite versé goutte à goutte dans 500 ml d'une solution de NaOH (0.5M) sous agitation moyenne et continue, les billes ainsi obtenues sont laissées reposer dans la solution toute la nuit. Ensuite les billes sont filtrées et lavées à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit neutre, les billes sont séchées à l'air libre, broyées puis tamisées à l'aide d'un tamis de 100  $\mu\text{m}$ .

En faisant varier la quantité de chitosane tout en maintenant la masse de bentonite constante par rapport à la quantité de la bentonite, suivant les rapports masse de chitosane/masse de bentonite : 0/3, 0,5/3, 1/3, 2/3, et 3/0.

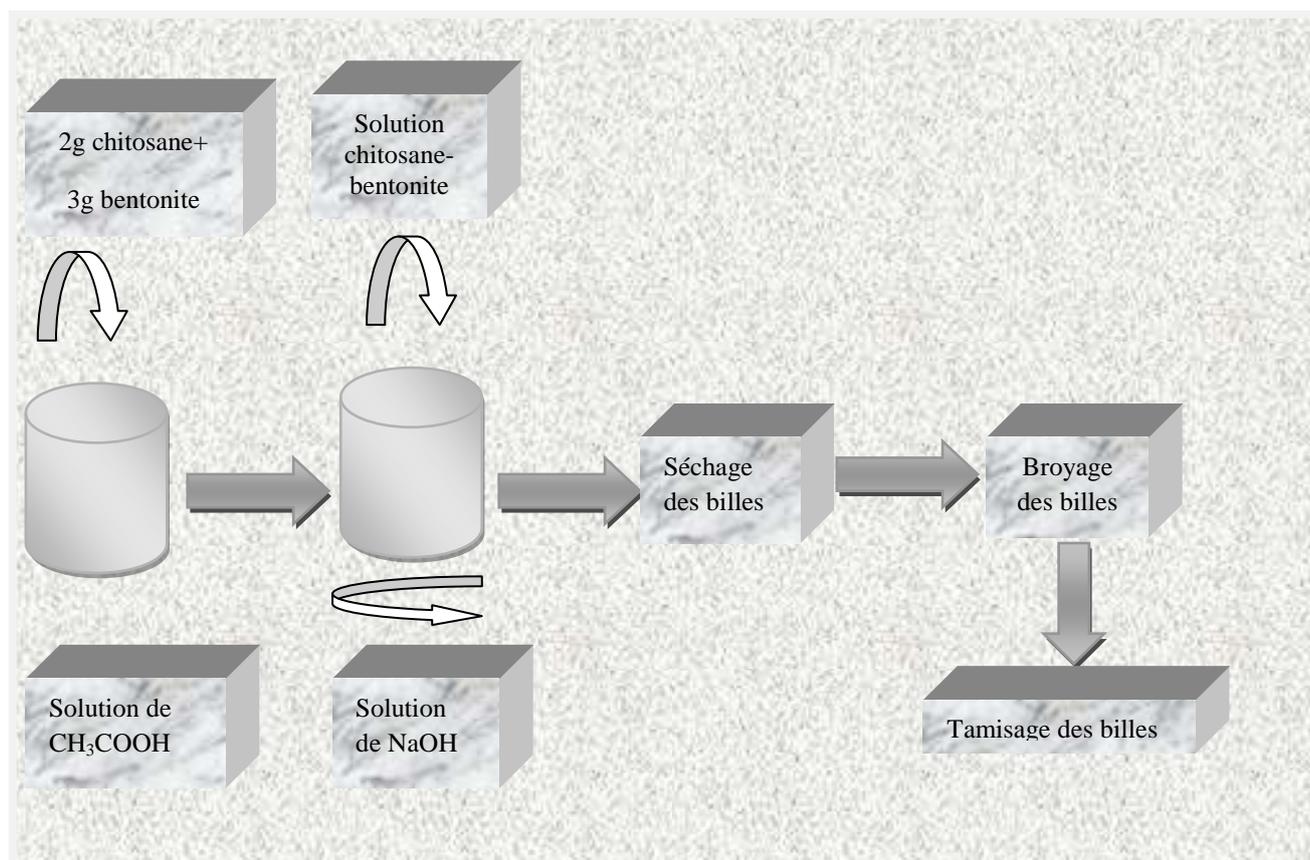


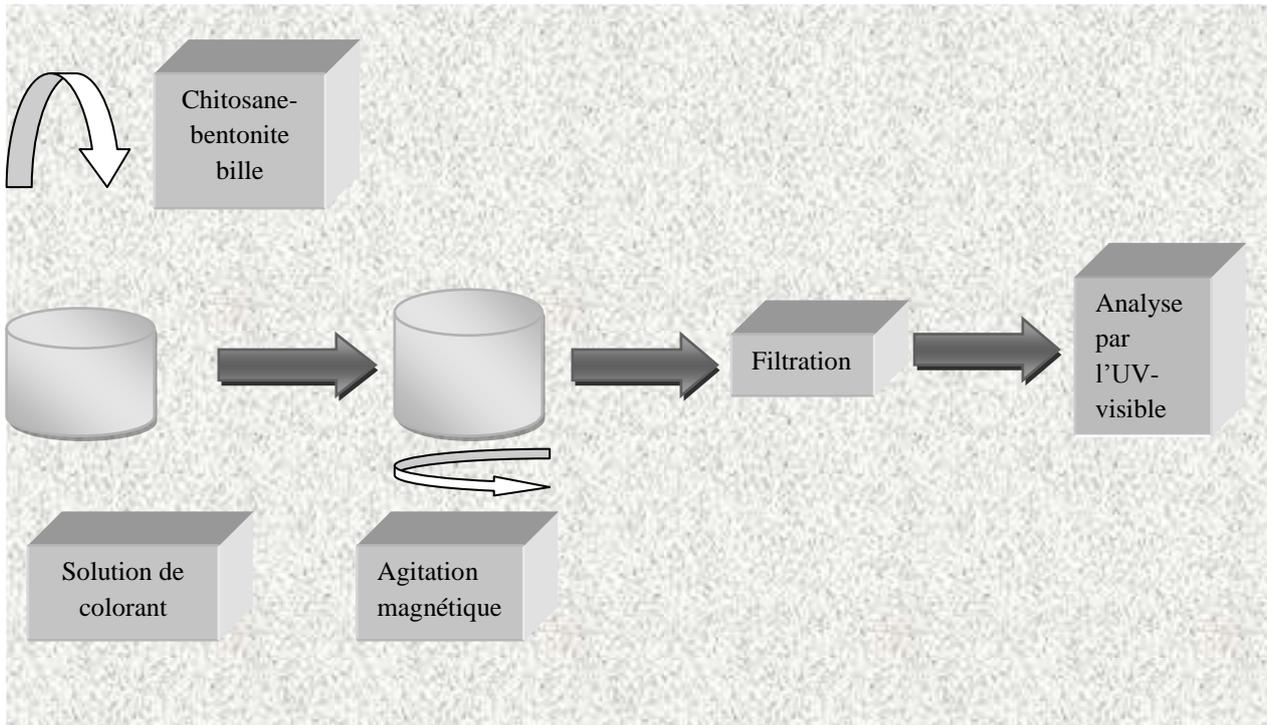
Figure 7 : préparation du chitosane-bentonite bille

## II.2 Préparation des solutions de colorants

Pour la préparation des solutions de colorants, nous avons pris un certain volume de colorant à partir d'une solution mère dont la concentration est de 250 mg/l dans une fiole de 50 ml et on a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et ceci sous agitation. Pour chacune des concentrations de colorants considérée ; nous avons ajusté le pH à la valeur 4 par le HCl 0.1 M qui correspond au pH pour lequel nous avons obtenu un taux de bisorption relativement élevé.

## II.3 Préparation du mélange colorant-chitosane-bentonite bille

La solution du colorant préparée précédemment est mélangée à 10 mg/l du biosorbant chitosane-bentonite bille, ensuite le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant une durée de 3h pour assurer un meilleur contact et une grande



**Figure 8:** schéma de la préparation du mélange colorant-chitosane-bentonite bille

Homogénéisation de la solution; la vitesse d'agitation est fixée à une vitesse moyenne. Le mélange sera filtré à l'aide d'un papier filtre, le filtrat obtenu est analysé par le spectrophotomètre UV-visible et le solide sera séché à l'air libre et analysé par le microscope électronique à balayage. Nous prenons en compte le pH initial de la solution, la concentration du colorant correspondante et le rapport chitosane-bentonite bille.

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

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

Où:

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

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

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

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

## II.4 Caractérisation du chitosane-bentonite bille

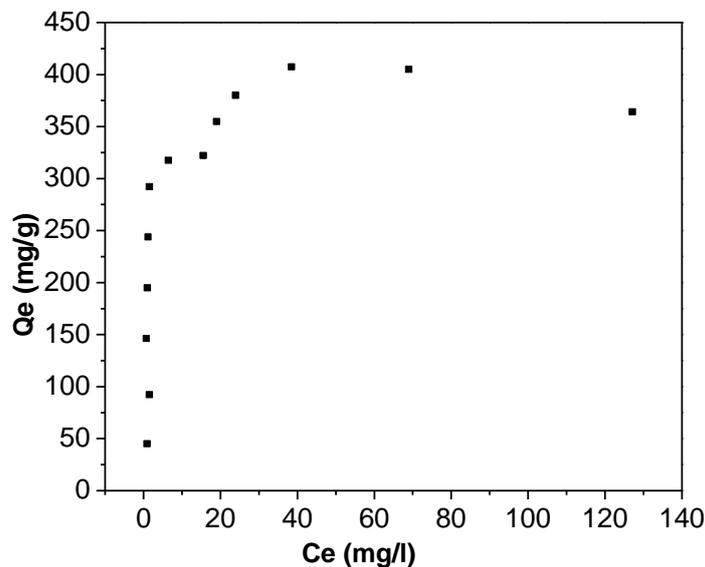
Le pH de la solution aqueuse est déterminé par l'addition d'un gramme du chitosane-bentonite bille dans 50 ml de l'eau distillée sous agitation magnétique pendant 24h, ensuite la solution est filtrée et on mesure le pH final de la solution. Le pH au point zéro ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) est déterminé par l'immersion d'un gramme du chitosane-bentonite bille (rapport massique du chitosane-bentonite bille et égale à 2/3) dans 50 ml de  $\text{NaNO}_3$  (0,01M) et on ajuste le pH initial des solutions dans le domaine allant de 1 à 8 et laissez pendant 24h. Le pH final des solutions est déterminées après 24h, ensuite les solutions sont filtrées et analysées par le spectrophotomètre UV-visible. Le  $\Delta\text{pH}$  des solutions est déterminé par la différence entre le pH initial et le pH final des solutions [107].

## III. Résultats et discussions

### III.1 Caractérisation par UV-visible

#### III.1.1 Effet de la concentration initiale du colorant

Les résultats obtenus pour l'étude de l'évolution de la concentration initiale du colorant rouge télon lumière sont résumés dans la figure suivante:

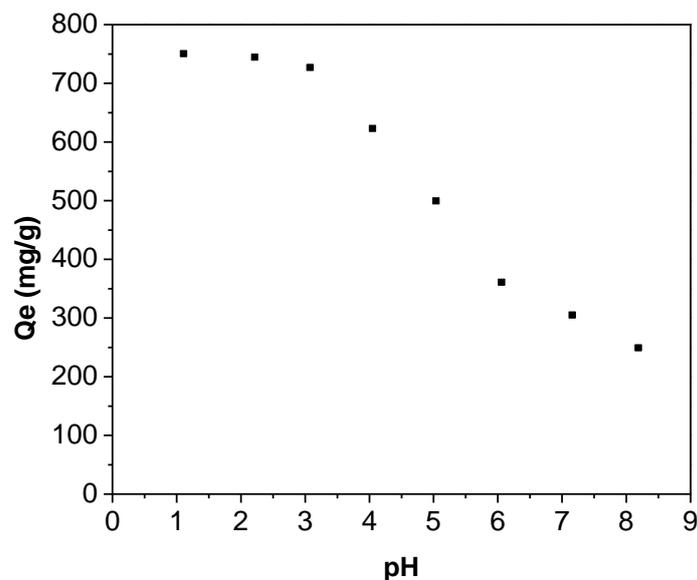


**Figure 9:** effet de la concentration initiale du rouge télon lumière sur l'adsorption

Nous avons mesuré l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption, l'allure de la courbe montre qu'il y a une forte augmentation de la quantité du colorant adsorbé sur le chitosane-bentonite bille (rapport de 2/3) en fonction de la concentration du colorant jusqu'à l'atteinte d'un palier, au delà l'adsorption du biosorbant devient constante. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité du colorant fixé, les sites de biosorption du colorant biosorbé vont être saturés. On constate que la concentration optimale du colorant est obtenue qu'à partir du palier, cette dernière est égale à 150 mg/l.

### III.1.2 Effet du pH sur le rouge télon lumière

Les résultats obtenus pour l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du colorant sont représentées sur la figure 10:



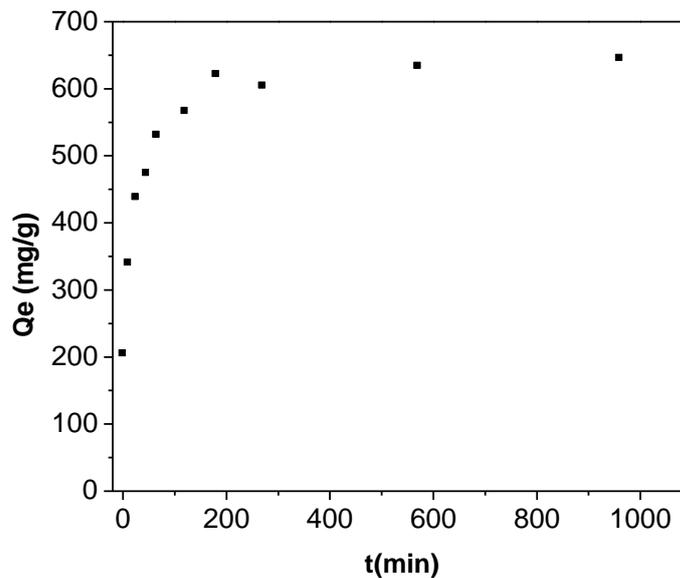
**Figure 10:** effet du pH initial sur l'adsorption du rouge télon lumière

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption du colorant ; pour cela l'évolution de la valeur du pH a été effectuée pour une concentration du colorant est égale à 150 mg/l. La figure 10 montre qu'il y a une forte adsorption du colorant sur le biosorbant à un pH égale à 1 ensuite la quantité adsorbé reste presque constante, à partir d'un pH est égale à 3 la quantité adsorbé diminué avec le pH jusqu'au pH 8. La quantité adsorbée par le chitosane-bentonite bille de rapport 2/3 est égale à 750 mg/l c'est la quantité maximale qui correspond au palier obtenu et la quantité minimale est égale à 200 mg/l qui correspond au pH est égale à 8. Ceci est expliqué par: la surface du biosorbant est

chargée positivement donc attire les anions du colorant ( $R-SO_2^-$ ), après saturation des sites il ya répulsion entre le groupement ( $R-SO_2^-$ ) et la surface absorbante ce qui il ya une diminution du pH. Nous constatons que le point qui correspond au pH égal à 4 est le point optimal.

### III.1.3 Effet du temps de contact sur le rouge télon lumière

La figure 11, représente la quantité du colorant adsorbé par le chitosane-bentonite bille en fonction du temps de contact. Cette dernière montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption du colorant par le biosorbant (rapport chitosane-bentonite bille est égale à 2/3) pour les premières minutes de contact solution-chitosane-bentonite bille, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 5 heures, et la quantité du colorant adsorbé par le chitosane-bentonite bille à l'équilibre est d'environ 625 mg/g. cela peut être expliqué par, qu' à partir d'équilibre la surface spécifique du biosorbant est saturée. On constate que le temps optimal est obtenu qu'à partir du 3h.

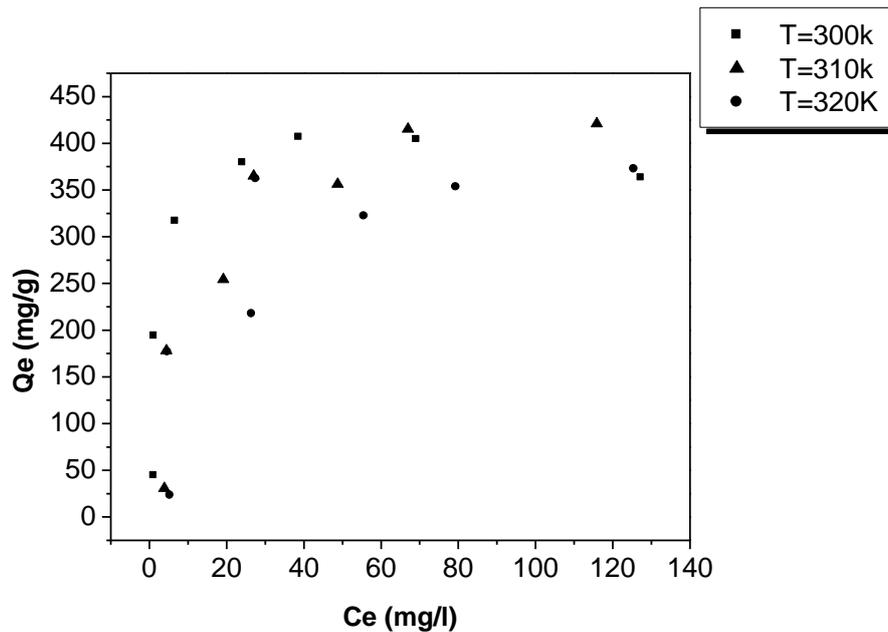


**Figure 11:** effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière

### III.1.4 Effet de la température

La température joue un rôle important sur le phénomène de biosorption, de ce fait, nous avons cherché à évaluer l'effet de la température sur la cinétique de biosorption du colorant par le chitosane-bentonite bille, en utilisant les températures suivantes: 300 K, 310 K, 320 K.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 12:



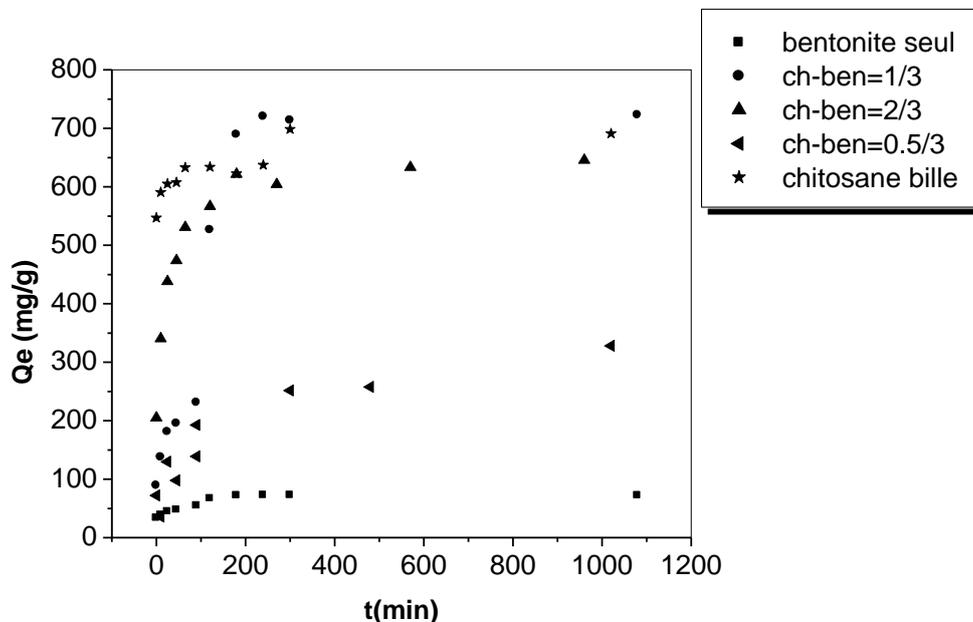
**Figure 12:** effet de la température sur l'adsorption du rouge télon lumière

Les résultats obtenus représentés sur la figure 12 indique ; d'une part une augmentation de la quantité maximale atteinte du colorant biosorbé de 44,21 mg/g à 404,16 mg/g lorsque la température est de 300 K. d'autre part lorsque la température dépasse 300 K, nous observons une diminution dans la quantité maximale atteinte du colorant biosorbé 30,78 mg/g et 23,01 mg/g lorsque les températures sont à 310 K et 320 K. Pour les trois températures il y a une augmentation de la quantité adsorbée avec la température ce qui explique que le processus d'adsorption est probablement endothermique et ces mêmes constats ont été observés par Benguella [108]. Nous constatons que la température optimale est obtenue à 300 K.

### III.1.5 Effet du rapport chitosane-bentonite sur le rouge télon lumière

Les résultats obtenus précédemment nous servent de tirer les conditions optimales pour les quelles les manipulations suivantes ont été effectuées. La figure 13 permet de déterminer la concentration initiale du colorant qui a été obtenus à 150 mg/l, la figure 10 permet de tirer le pH optimal qui a été obtenu à 4, la figure 11 qui étudie l'effet du temps de contact sur la biosorption du colorant permet d'optimiser que les 3h sont suffisantes pour l'adsorption du colorant et la figure 12 permet de déterminer la température optimale qui a été obtenu à 300 K. Dans ces conditions optimales les manipulations suivantes ont été effectuées.

La figure 13 représente les résultats obtenus pour les différents rapports chitosane-bentonite bille (2/3, 1/3 et 0.5/3), le chitosane bille et la bentonite seule.



**Figure 13:** effet du rapport chitosane-bentonite bille sur l'adsorption du rouge télon lumière

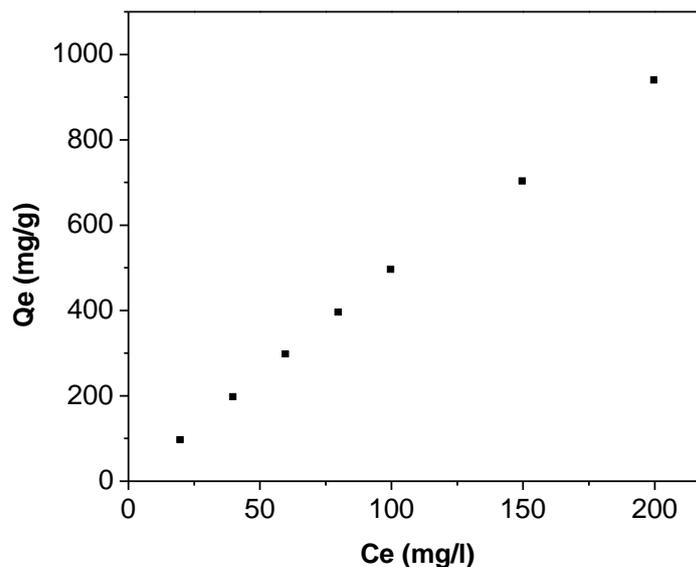
La figure 13 montre l'adsorption du colorant sur des différents rapports chitosane-bentonite bille, chitosane bille et la bentonite seul. Au vu de la figure 13, il y a une forte augmentation de l'adsorption du colorant sur le biosorbant pour les rapports chitosane-bentonite bille est égale à 1/3 et 2/3 une adsorption moyenne du colorant pour le rapport chitosane-bentonite bille est égale à 0.5/3 et une faible adsorption pour la bentonite seul. L'ajout du chitosane améliore l'adsorption de colorant et donne des meilleurs résultats avec le rapport chitosane-bentonite bille est égale 1/3 de quantité

adsorbée est égale à 720 mg/g. Le chitosane bille donne un meilleur résultats que le rapport chitosane-bentonite bille 2/3 et 0.5/3 et la quantité adsorbée par celui-ci est égale à 700 mg/g. la quantité adsorbée par le rapport chitosane-bentonite bille 2/3 est égale à 650 mg/g c'est une quantité supérieure a celle adsorbée par le rapport 0.5/3 ( $Q_e=325$  mg/g) et de la bentonite seule (50 mg/g).

Dans le but de comparer le colorant étudié, on a pu travaillé avec un colorant basique et puisque ce dernier est indispensable dans notre laboratoire on a travaillé avec un autre colorant acide juste pour voir s'il donne les mêmes allures des figures pour certaines conditions optimales.

### ***III.1.6 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu télon solide***

Les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption par le chitosane-bentonite bille de rapport est égale à 2/3 sont présentées sur la figure suivante :

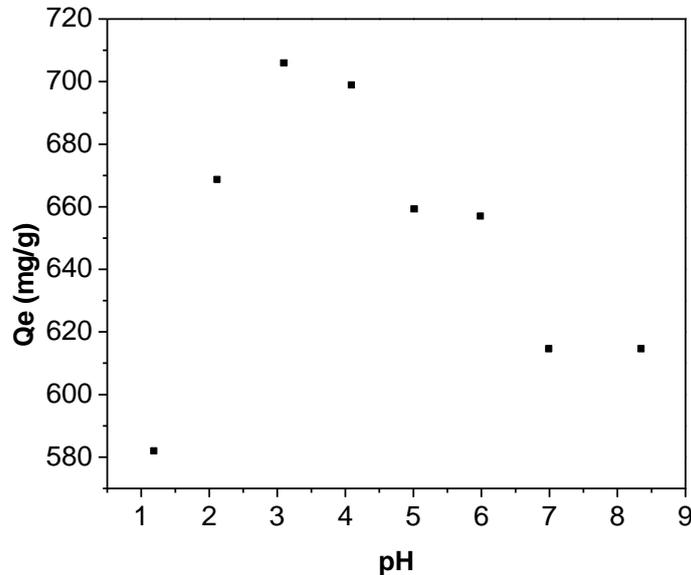


**Figure 14:** effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu télon solide

La figure 14 montre que la quantité biosorbée du bleu télon solide augmente dans les premières minutes de contact solution-chitosane-bentonite bille, suivie d'une augmentation lente et atteint une quantité maximale adsorbée par le chitosane-bentonite bille et est égale à 900 mg/g.

### III.1.7 Effet du pH sur l'adsorption du bleu télon solide

Le pH joue un rôle important dans le processus de l'adsorption; pour cela nous avons étudié l'évolution de la valeur du pH qui a été effectuée pour une concentration initiale en colorant égale à 150 mg/l. les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 15.



**Figure 15** : effet du pH sur l'adsorption du bleu télon solide

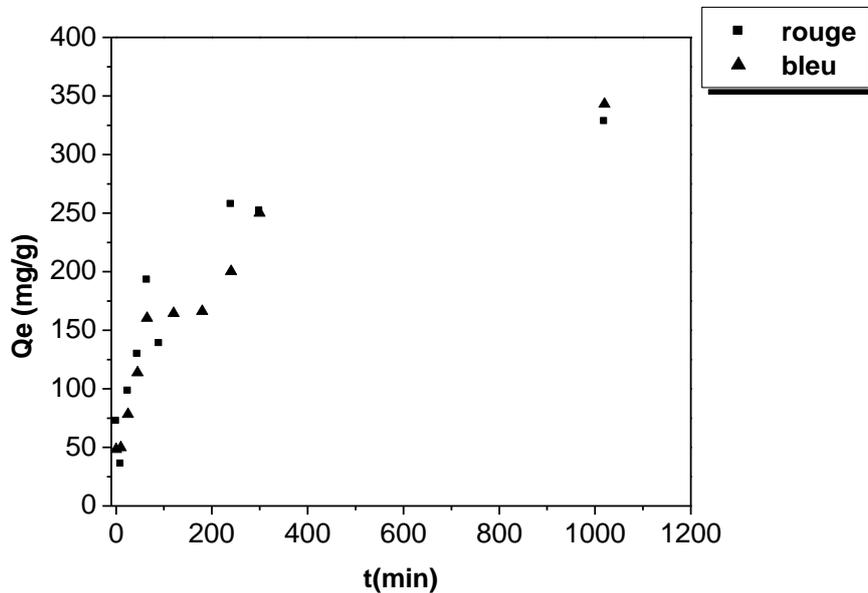
La figure 15 montre qu'il y a une faible adsorption du colorant à pH égale à 1 et à partir de ce pH il y a une forte adsorption du colorant, il atteint une quantité maximale à pH égale à 3 ensuite il y a une diminution de la quantité adsorbé jusqu'au pH égale 7 au delà la quantité reste constante. La quantité adsorbée maximale est égale à 710 mg/g qui correspondent à pH=3. Ceci peut être expliqué par : la surface adsorbante est chargée positivement attire le groupement anionique du colorant, lorsque les sites seront saturées il y a répulsion entre la surface adsorbante et les anions ce qui explique la diminution du pH. L'adsorption du colorant à pH=1 est faible ceci est due à la protonation du colorant et le biosorbant.

### III.1.8 Effet du rapport chitosane-bentonite bille sur l'adsorption des colorants

#### a. Rapport 0.5/3

La figure 16, montre que l'adsorption des colorants est presque la même pour le rapport du chitosane-bentonite bille 0.5/3. Il y a une augmentation de l'adsorption du colorant sur le biosorbant à partir de 50 mg/g pour le bleu télon solide et de 30 mg/g pour le

rouge télon lumière jusqu'à ce qu'il atteint une quantité maximale d'environ 350 mg/g pour les deux colorants le rouge télon lumière et le bleu télon solide.

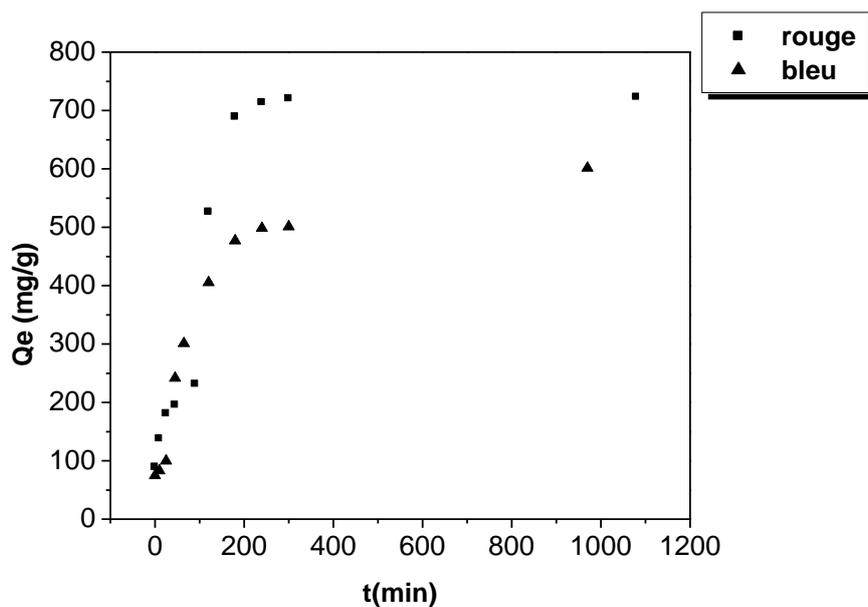


**Figure 16:** effet du rapport 0.5/3 sur l'adsorption des colorants

#### b. Rapport 1/3

L'effet du rapport chitosane-bentonite bille est égale à 1/3 pour les deux colorants est représenté sur la figure 17.

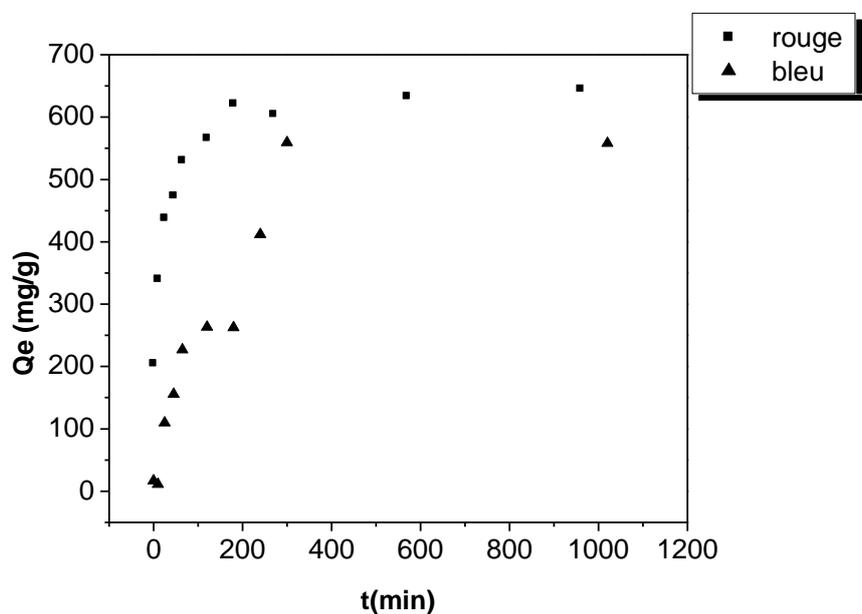
Les résultats obtenus sur la figure 17 montre que dans les premières minutes il ya presque une même adsorption pour les deux colorants, le rouge télon lumière et le bleu télon solide pour un rapport chitosane- bentonite bille est égale à 1/3, à partir de 150 min il y a une forte adsorption du rouge télon lumière est atteint une quantité adsorbée maximale de 720 mg/g au delà on a un palier. Par contre pour le bleu télon solide on a une faible adsorption du colorant par le biosorbant et la quantité biosorbée est égale à 600 mg/g au delà les quantités du colorant adsorbées reste presque constante. La quantité adsorbée du rouge télon lumière est plus grande que celui adsorbée par le biosorbant du bleu télon solide.



**Figure 17:** effet du rapport 1/3 sur l'adsorption des colorants

c. Rapport 2/3

Les résultats obtenus de l'adsorption des colorants par le chitosane-bentonite bille de rapport 2/3 est représenté sur la figure 18 :



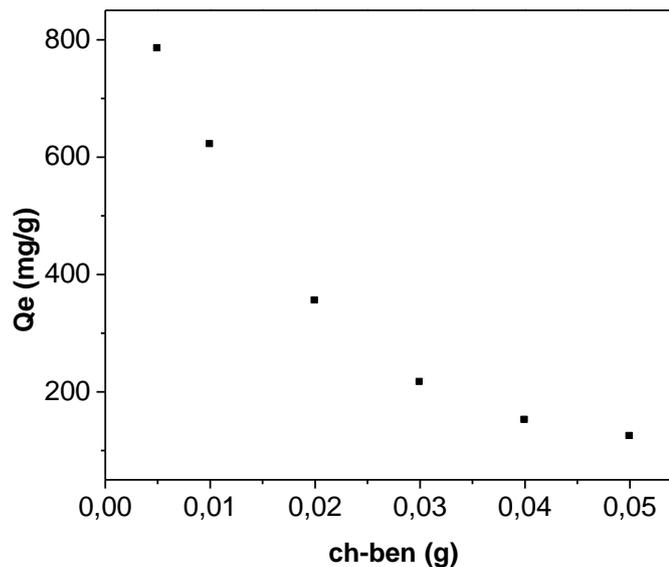
**Figure 18:** effet du rapport 2/3 sur l'adsorption des colorants

On voit sur la figure 18, l'adsorption du rouge selon lumière est mieux que le bleu selon solide pour un rapport du chitosane-bentonite bille de 2/3. Pour des premières minutes

la quantité du rouge télon lumière est de 200 mg/g par contre pour le bleu télon solide est juste de 20 mg/g ensuite il y a une augmentation de la quantité biosorbée vers le temps pour les deux colorants. La quantité maximale biosorbée est atteinte pour le rouge télon lumière est de 625 mg/g par contre une faible quantité biosorbée pour le bleu télon solide est de 550 mg/g, à partir de la on a un palier pour les deux colorants.

### III.1.9 Effet de la quantité du biosorbant sur l'adsorption des colorants

#### a. Le rouge télon lumière



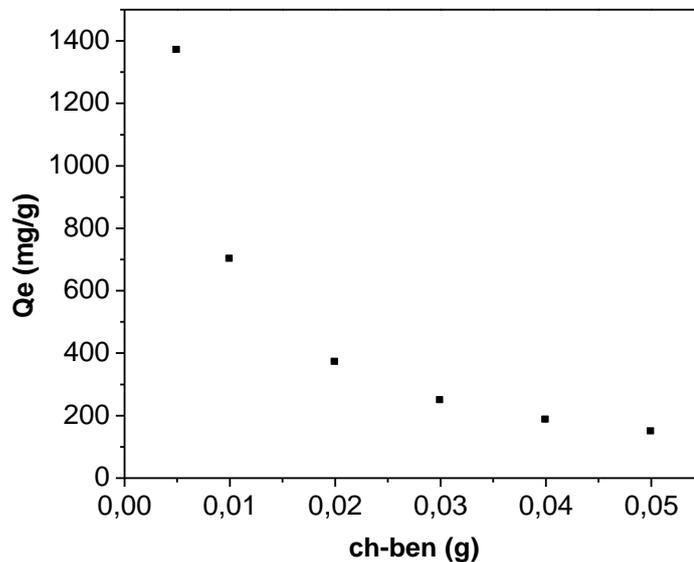
**Figure 19:** effet du biosorbant sur le rouge télon lumière

La figure 19 montre qu'il y a diminution de la quantité adsorbée en fonction du biosorbant c'est-à-dire lorsque la quantité du chitosane-bentonite bille (rapport du biosorbant est de 2/3) augmente la quantité biosorbée du colorant diminue. La quantité adsorbée du rouge télon lumière est maximale et de 800 mg/g lorsque la quantité du biosorbant est de 5 mg/l. La quantité adsorbée est minimale lorsque le biosorbant est de 50 mg/g est égale à 100 mg/g. Cela signifie qu'il y a saturation des pores du biosorbant.

#### b. Le bleu télon solide

La figure 20 montre que lorsque la quantité du chitosane-bentonite bille (le rapport du biosorbant est de 2/3) augmente il y a diminution de la quantité adsorbée du bleu télon solide. La quantité adsorbée est maximale et est égale à 1400 mg/g lorsque le biosorbant est égale à 5 mg/g, il atteint une quantité adsorbée minimale de 150 mg/g lorsque le

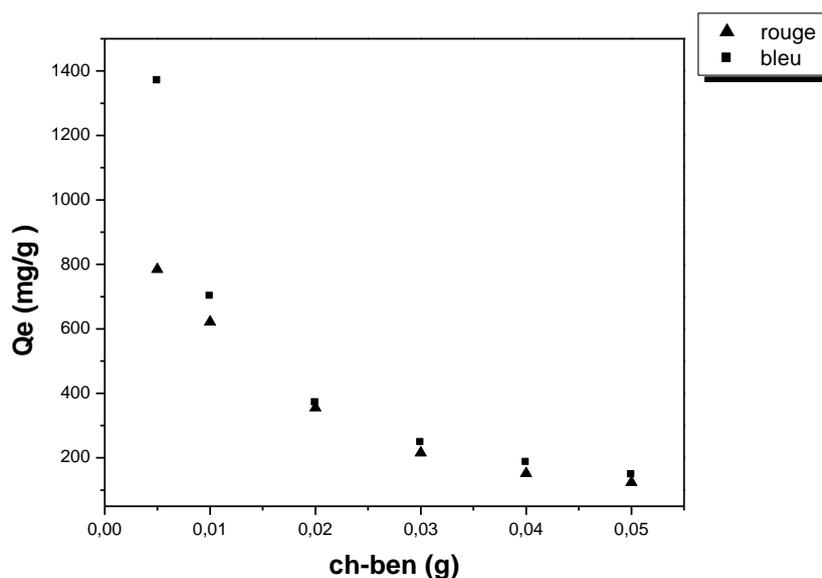
biosorbant est de 50 mg/g. cela peut être expliqué par; la surface spécifique du chitosane-bentonite bille est saturée en colorant et l'excès du colorant reste en solution.



**Figure 20:** effet du biosorbant sur le bleu télon solide

c. Superposition des deux figures

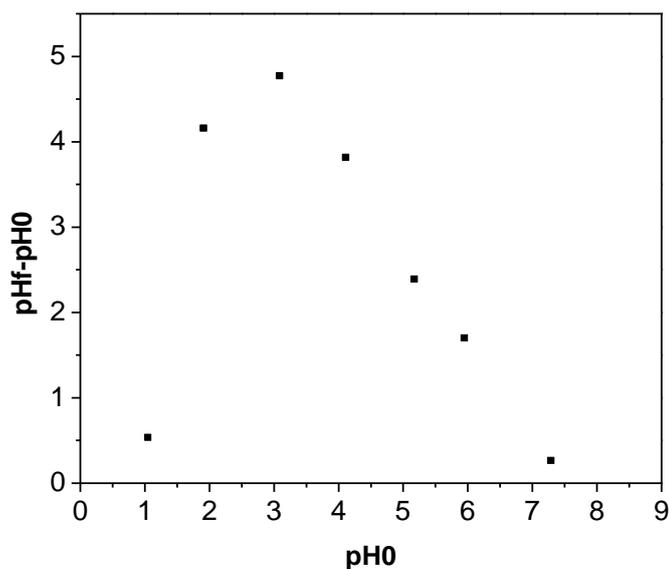
Lorsque les deux figures sont superposées on voit bien que la courbe d'adsorption des deux colorants a la même allure c'est-à-dire il y a diminution de la quantité adsorbée en fonction du biosorbant et les points sont presque superposés pour des quantités du biosorbant sauf à 5 mg/l la quantité biosorbée du bleu télon solide est maximale par rapport au rouge télon lumière et est égale à 1400 mg/l. cela peut expliquer que nous avons travaillé à une quantité du chitosane-bentonite est égale à 10 mg/l.



**Figure 21:** effet du biosorbant sur les deux colorants

#### *III.1.10 Caractérisation du chitosane-bentonite bille*

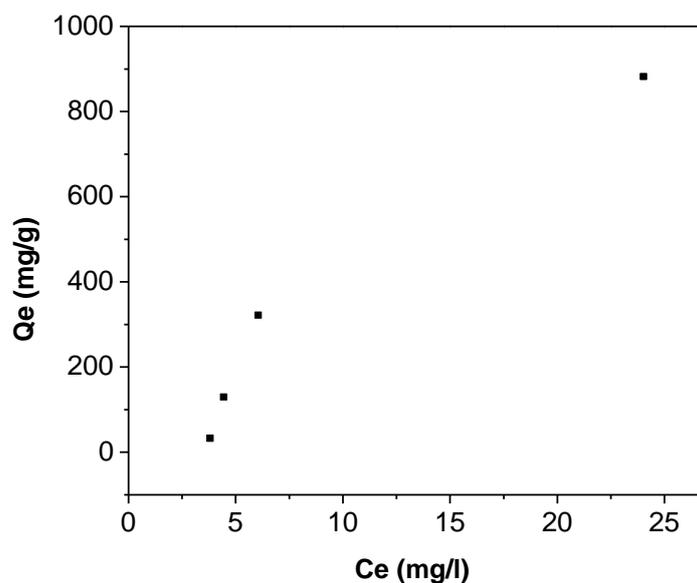
Selon Wan Ngah et Hanafiah la valeur du pH à la surface absorbante est électriquement neutre [107]. Selon les études de Monser and Adhoum lorsque le  $\Delta\text{pH}$  est positive la surface absorbante est chargée positivement et lorsque le  $\Delta\text{pH}$  est négative la surface absorbante est chargée négativement [109]. Lorsque le pH est égale à 8 la valeur du  $\Delta\text{pH}$  de chitosane-bentonite bille est à peu près proche de celle du ( $\text{pH}_{\text{Zpc}}$ ) de la solution aqueuse. Par conséquent on peut supposer que la valeur du pH de la solution aqueuse peut prendre la valeur du ( $\text{pH}_{\text{Zpc}}$ ).



**Figure 22:** caractérisation du biosorbant

### *III.1.11 Effet de la concentration du rouge télon lumière sur l'adsorption*

Nous faisons varier le rapport chitosane-bentonite bille en travaillant avec un rapport de 1/3 et un pH égal à 3. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure suivant:



**Figure 23:** effet de la concentration du rouge télon lumière sur l'adsorption

La figure 23, il ya une augmentation de la quantité adsorbée du rouge télon lumière en fonction de la concentration du colorant c'est-à-dire lorsque la concentration du colorant

augmente la quantité adsorbée sera plus grande. Lorsque la concentration du colorant est de 10 mg/g la quantité biosorbée est minimale et est de 50 mg/g et plus la concentration est grande (200 mg/g) la quantité biosorbée du colorant est de 900 mg/g, c'est une quantité adsorbée plus grande que celle observée à un pH égale à 4.

### III.1.12 Etude cinétique des concentrations du colorant à pH=3

La figure 24, les courbes ont la même allure il y a une augmentation rapide de biosorption du rouge telon lumière dans les premières minutes de contact solution-chitosane-bentonite bille à un pH est égale à 3, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. L'adsorption du colorant a une concentration est égale à 200 mg/g à donner une grande biosorption de ce dernier et la quantité biosorbée est égale à 900 mg/g, une moyenne adsorption pour une concentration du colorant est égale à 150 mg/g à donner une grande biosorption de ce dernier et la quantité biosorbée est égale à 750 mg/g, la quantité biosorbée pour une concentration en colorant est égale à 100 mg/g est faible par rapport à les deux autres concentrations et est égale à 450 mg/g. on compare la figure 3 et celle-ci pour une concentration de colorant est égale à 150 mg/g, la quantité adsorbée de celui-ci à un pH est égale à 3 est meilleur que ce lui adsorbée à pH est égale à 4.

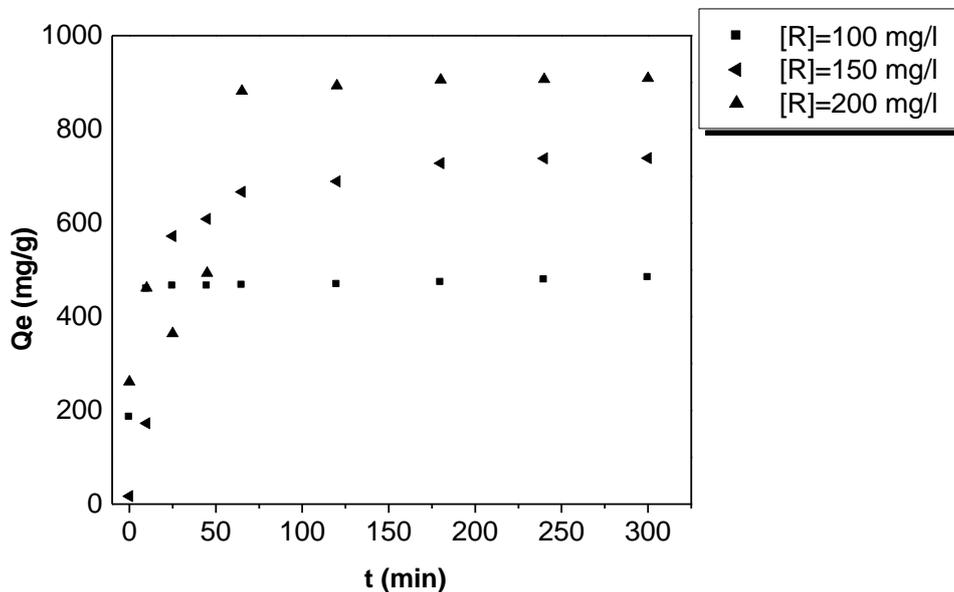


Figure 24: étude cinétique des concentrations du rouge télon lumière

### III.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Quelques échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage MEB, cette méthode de caractérisation va nous permettre de regarder la morphologie de la surface des biosorbants préparés.

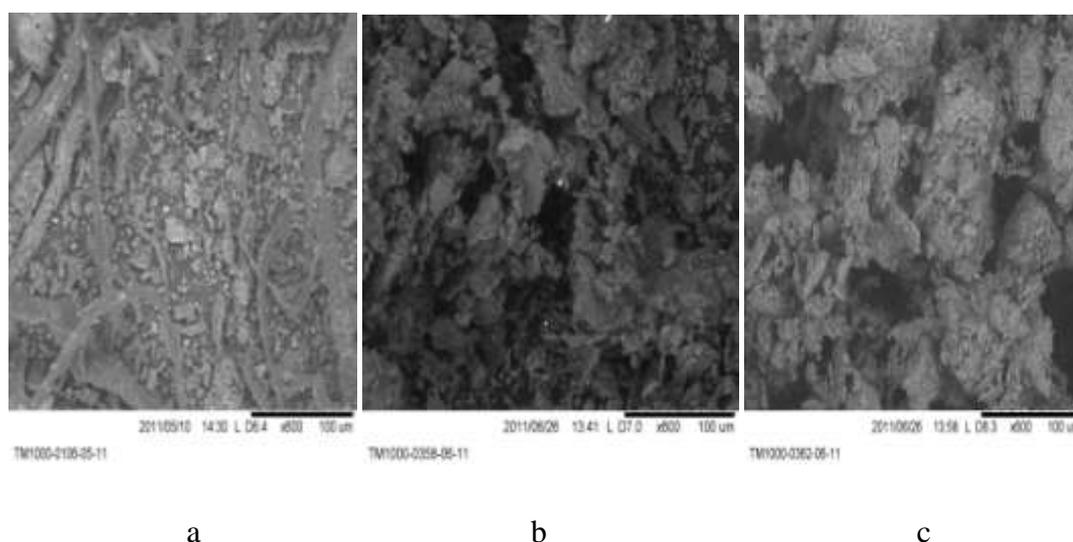
Les biosorbants préparés sont : le chitosane-bentonite bille de rapport masse chitosane / masse bentonite est égale à 2/3, 1/3 et 0.5/3 et le chitosane bille.

#### III.2.1 La morphologie des biosorbants avant la fixation du colorant

##### a. La morphologie entre les rapports 2/3, 1/3 et 0.5/3

Les photographies (a), (b) et (c) représentent la morphologie des rapports chitosane-bentonite bille de 2/3, 1/3 et 0.5/3 préparés, elles montrent la présence de trous sur la surface spécifique qui correspondent aux pores présents sur les trois matériaux. Nous remarquons que ceux présents sur la surface du chitosane-bentonite bille de rapport est égale à 1/3 sont plus nombreuses et plus intense que ce qui se trouvent sur la surface des rapports chitosane- bentonite bille de 2/3 et 0.5/3, ceci permet de déduire que le chitosane-bentonite bille de rapport 1/3 est plus poreux que les rapports 2/3 et 0.5/3.

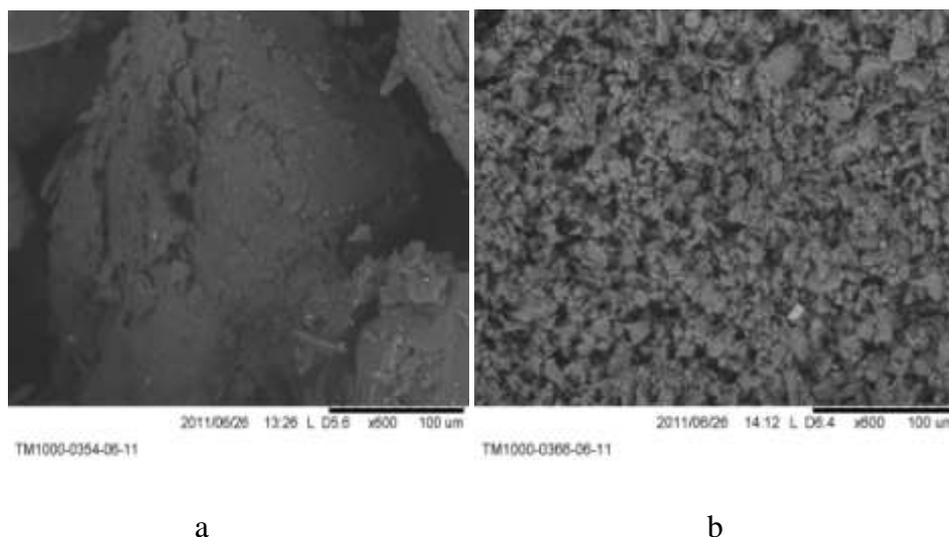
Par contre la surface spécifique du rapport chitosane-bentonite bille est égale à 2/3 représente des trous plus nombreux et réguliers que celle du rapport chitosane-bentonite bille égale à 0.5/3.



**Figure 25:** micrographie MEB de rapport chitosane-bentonite 2/3 (a), 1/3 (b), 0.5/3 (c)

### b. La morphologie entre le chitosane bille et la bentonite

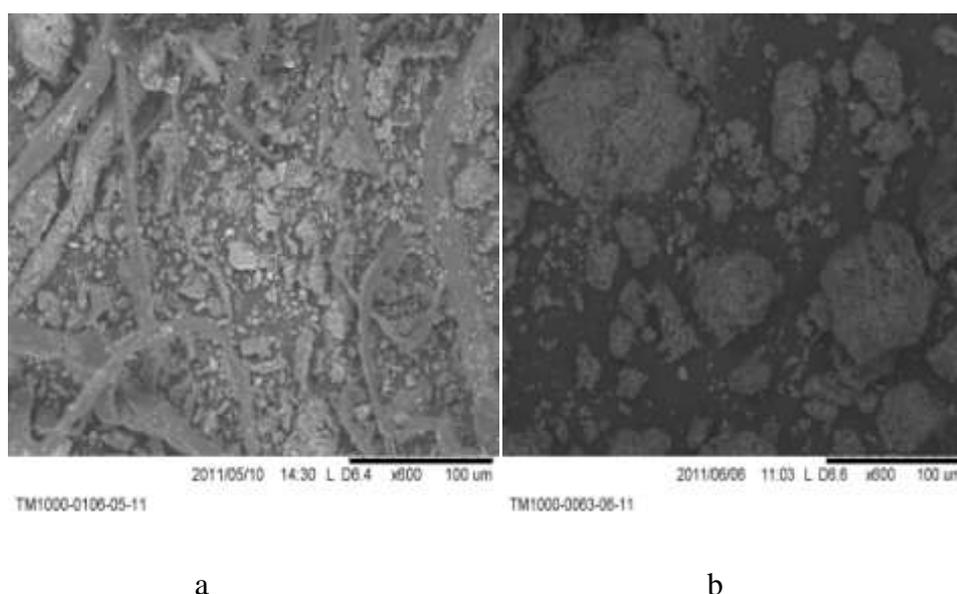
Les photographies (a) et (b) représentent la morphologie du chitosane bille et la bentonite seule. Nous remarquons que la photographie du chitosane bille présente une surface spécifique plus grande qui correspond au billes et l'existence des pores sur cette dernière, par contre la morphologie de la bentonite présente des pores irréguliers, désordonnés sans aucune forme particulière sur toute la surface.



**Figure 26:** micrographie MEB de chitosane bille (a), bentonite seul (b)

### *III.2.2 La morphologie des biosorbants après la fixation du colorant*

Les morphologies (a) et (b) de la figure 19 représentent la morphologie de la surface du chitosane-bentonite bille de rapport égale à 2/3 après la fixation de colorant à un temps de contact de 3heure et zéro minute. Nous remarquons, l'absence totale de la couleur blanche sur la surface du chitosane-bentonite avec zéro de temps de contact, par contre la morphologie (a) sur la figure 19 représente de nombreuse taches blanches sur la surface qui confirme la présence d'une grande quantité de colorant fixé sur la surface du chitosane-bentonite bille.



**Figure 27:** micrographie MEB de chitosane-bentonite avec un temps de contact de 3h (a), un temps de contact de zéro min (b)

### III.3 Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge

#### III.3.1 Analyse du chitosane-bentonite

##### a. Rapport 2/3

Le spectre obtenu par spectroscopie Infra-Rouge pour le biosorbant chitosane-bentonite de rapport est égale à 2/3 est représenté sur la figure 28.

Les principales bandes du spectre Infra-Rouge obtenu par le mélange chitosane-bentonite bille de rapport 2/3 est représenté sur le tableau 4.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3614	Vibration d'élongation de la liaison O-H
3430	Elongation de la liaison N-H et O-H
2920 et 2886	Vibration d'étirement des liaisons C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1646	Vibration de valence C=O (amide I)
1554	Vibration de déformation de la liaison N-H (amide II)
1379 et 1311	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH <sub>3</sub>
1042	Vibration de valence de la liaison C-OH

**Tableau 4:** Les principales bandes du spectre Infra -rouge de chitosane -bentonite bille est égale à 2/3

b. Rapport 1/3 :

Le spectre obtenu par spectroscopie Infra-Rouge pour le biosorbant chitosane-bentonite de rapport est égale à 1/3 est donné par la figure 29.

Les principales bandes du spectre Infra-Rouge obtenu par le mélange chitosane -bentonite bille est égale a 1/3 montrés dans le tableau 5.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3627	Vibration d'élongation de la liaison O-H
3453 et 3422	Elongation de la liaison N-H et O-H
2916	Vibration d'étirement des liaisons C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1642	Vibration de valence C=O (amide I)
1376	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH <sub>3</sub>
1041	Vibration de valence de la liaison C-OH

**Tableau 5:** Les principales bandes du spectre Infra -Rouge de chitosane -bentonite bille est égale à 1/3

c. Rapport 0.5/3 :

Le spectre obtenu par spectroscopie Infra-Rouge pour le biosorbant chitosane-bentonite bille de rapport est égale à 0.5/3 est donné par la figure 30.

Les principales bandes du spectre Infra-Rouge obtenu par le mélange chitosane - bentonite bille est égale a 0,5/3 montrés dans le tableau 6.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3631	Vibration d'élongation de la liaison O-H
3508 et 3433	Elongation de la liaison N-H et O-H
2927 et 2892	Vibration d'étirement des liaisons C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1640	Vibration de valence C=O (amide I)
1547	Vibration de déformation de la liaison N-H (amide II)
1372	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH <sub>3</sub>
1042	Vibration de valence de la liaison C-OH

**Tableau 6:** Les principales bandes du spectre Infra -rouge de chitosane -bentonite bille est égale à 0,5/3.

### III.2 Chitosane bille :

Le spectre obtenu par spectroscopie Infra-Rouge pour le biosorbant chitosane bille est donné par la figure 31.

Les principales bandes du spectre Infra-Rouge obtenu par le chitosane bille est montrés dans le tableau 7.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3473 et 3421	Elongation de la liaison N-H et O-H
2913 et 2886	Vibration d'étirement des liaisons C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1650	Vibration de valence C=O (amide I)
1566	Vibration de déformation de la liaison N-H (amide II)
1420	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> .
1378 et 1314	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH <sub>3</sub> .
1154 et 1070	Vibration de valence C-O-C.
1030	Vibration de valence C-OH.

**Tableau 7:** Les principales bandes du spectre Infra -Rouge de chitosane bille.

### III.3 Etude comparative entre les spectres Infra-Rouge des biosorbants

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )			
2/3	1/3	0.5/3	Chitosane bille
3614	3627	3631	/
3430	3453 et 3422	3508 et 3433	3473 et 3421
2920 et 2886	2916	2927 et 2892	2913 et 2886
1646	1642	1640	1650
1554	/	1547	1566
/	/	/	1420
1379 et 1311	1376	1372	1378 et 1314
/	/	/	1154 et 1070
1042	1041	1042	1030

**Tableau 8 :** comparaison entre les bandes d'absorption des biosorbants

D'après le tableau 8, nous remarquons une différence sur quelques bandes d'absorption:

- La bande principale qui se trouve à  $3614\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation de la liaison O-H dans le spectre du chitosane-bentonite bille est égale à  $2/3$  se déplace à  $3627\text{ cm}^{-1}$  dans le chitosane-bentonite bille est égale à  $1/3$  et qui se déplace à  $3631\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du chitosane-bentonite bille est égale à  $0.5/3$ . C'est une bande décalée dans le spectre du chitosane bille vers  $3473\text{ cm}^{-1}$ .
- La bande d'absorption qui se trouve à  $1154$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du chitosane bille c'est une bande caractéristique de la liaison glucosidique  $\beta(1\rightarrow4)$ .
- La bande d'absorption qui se trouve à  $1420\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du chitosane bille due à la vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement  $\text{CH}_2$  qui est absente dans le mélange chitosane-bentonite bille.
- Les autres bandes qui apparaissent pratiquement dans les quatre spectres seront déplacer les unes par rapport aux autres.

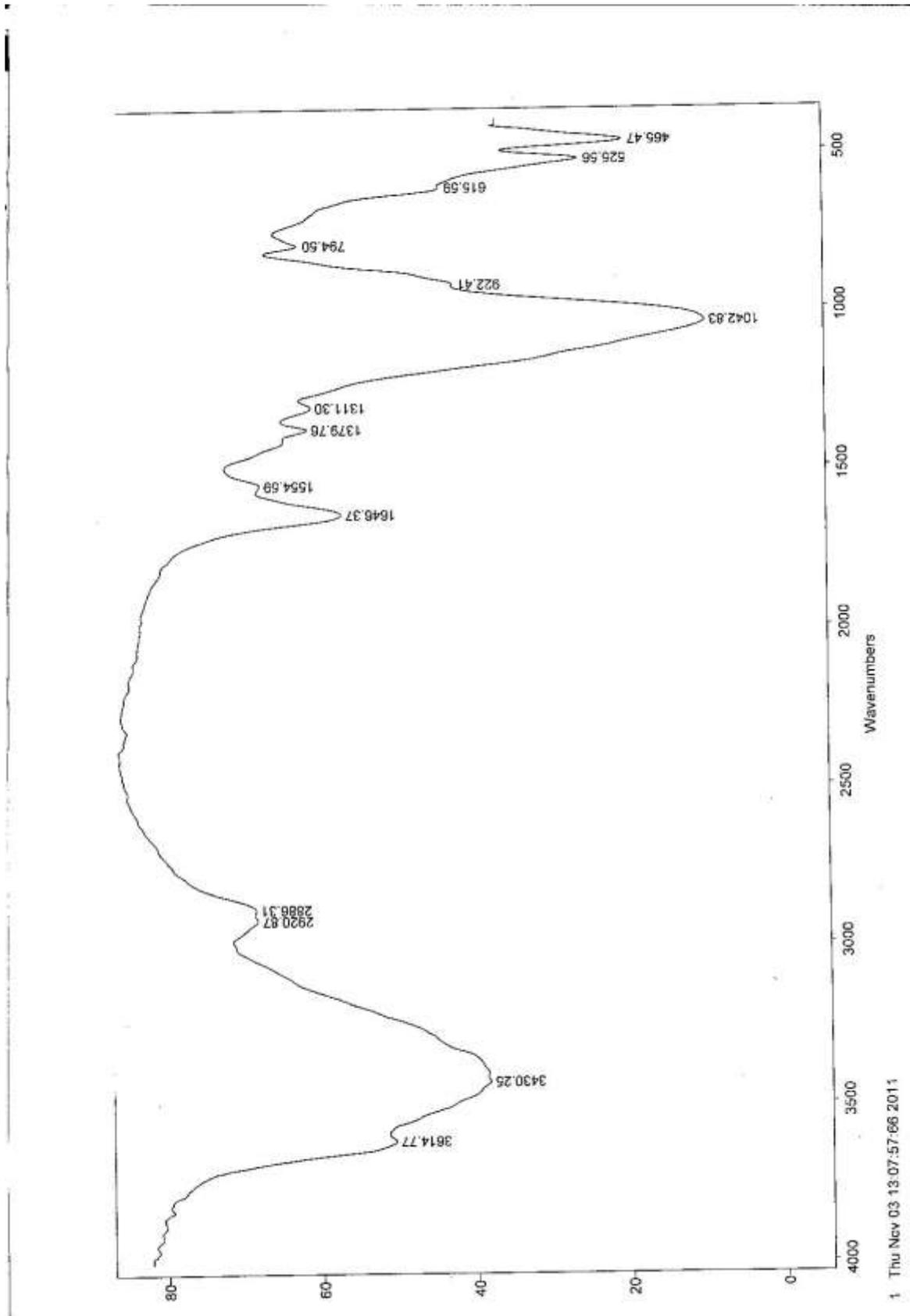


Figure 28 : Spectre Infra-Rouge du chitosane-bentonite est égal à 2/3

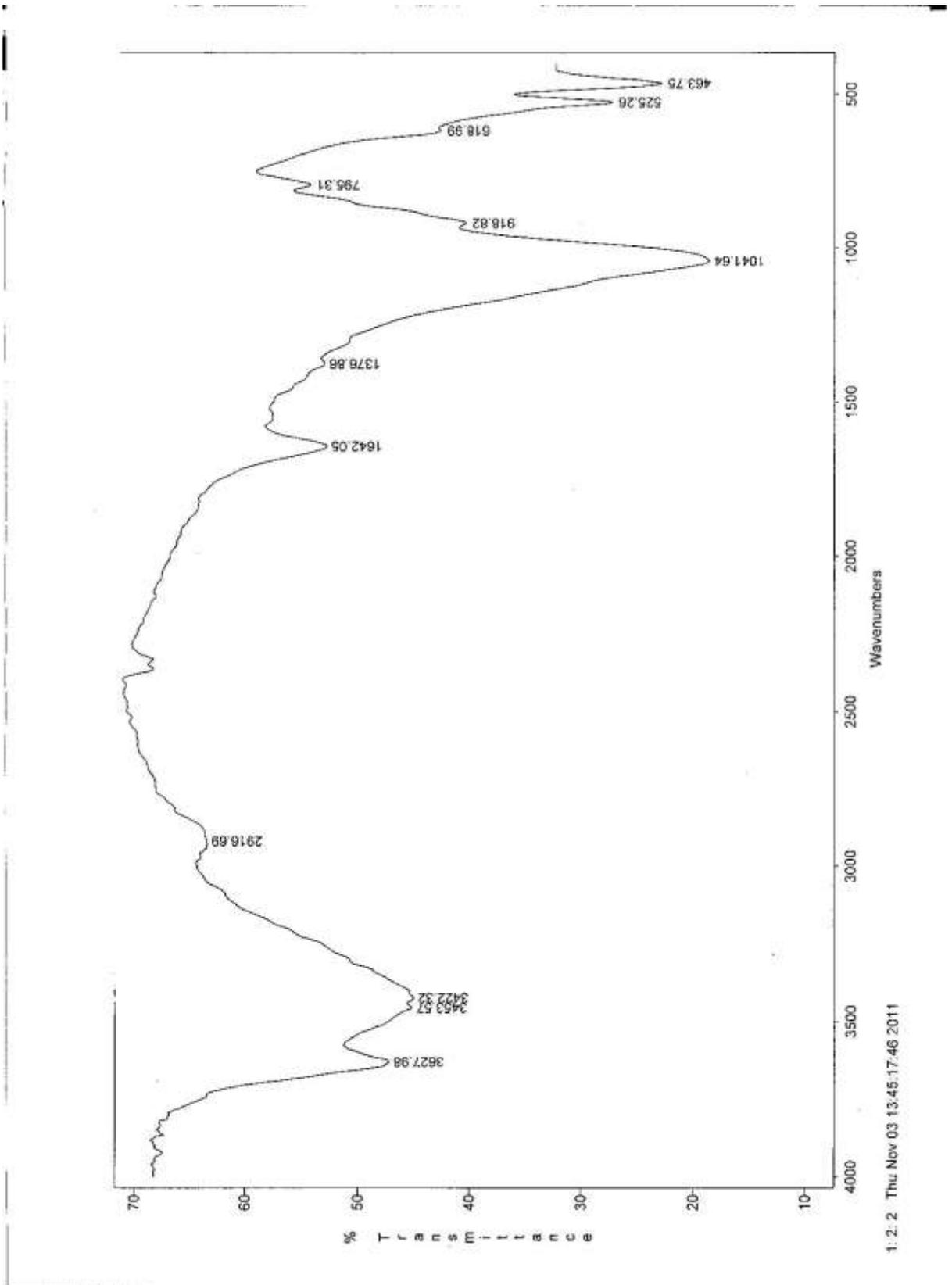


Figure 29 : Spectre Infra-Rouge du chitosane-bentonite est égal à 1/3

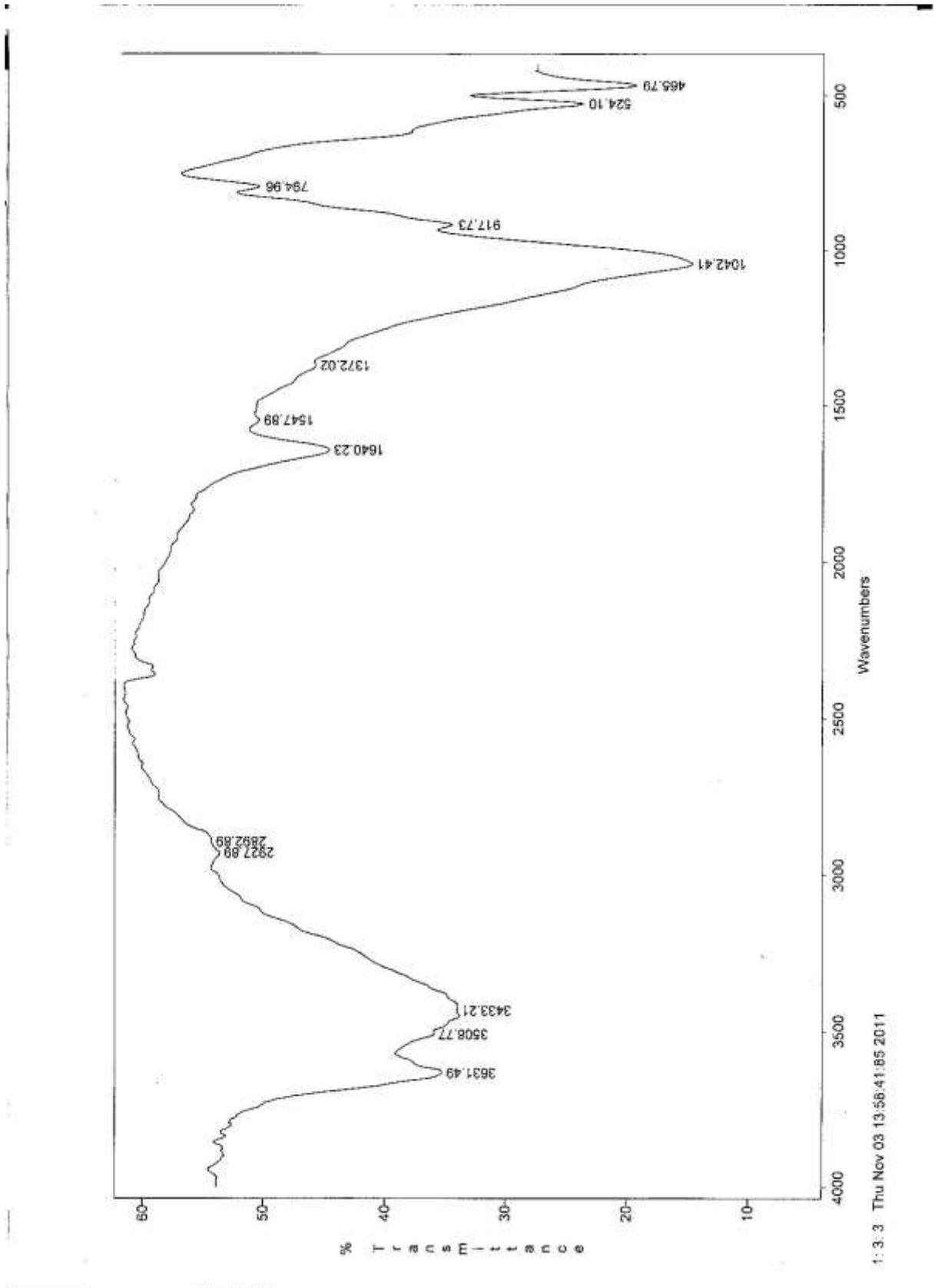
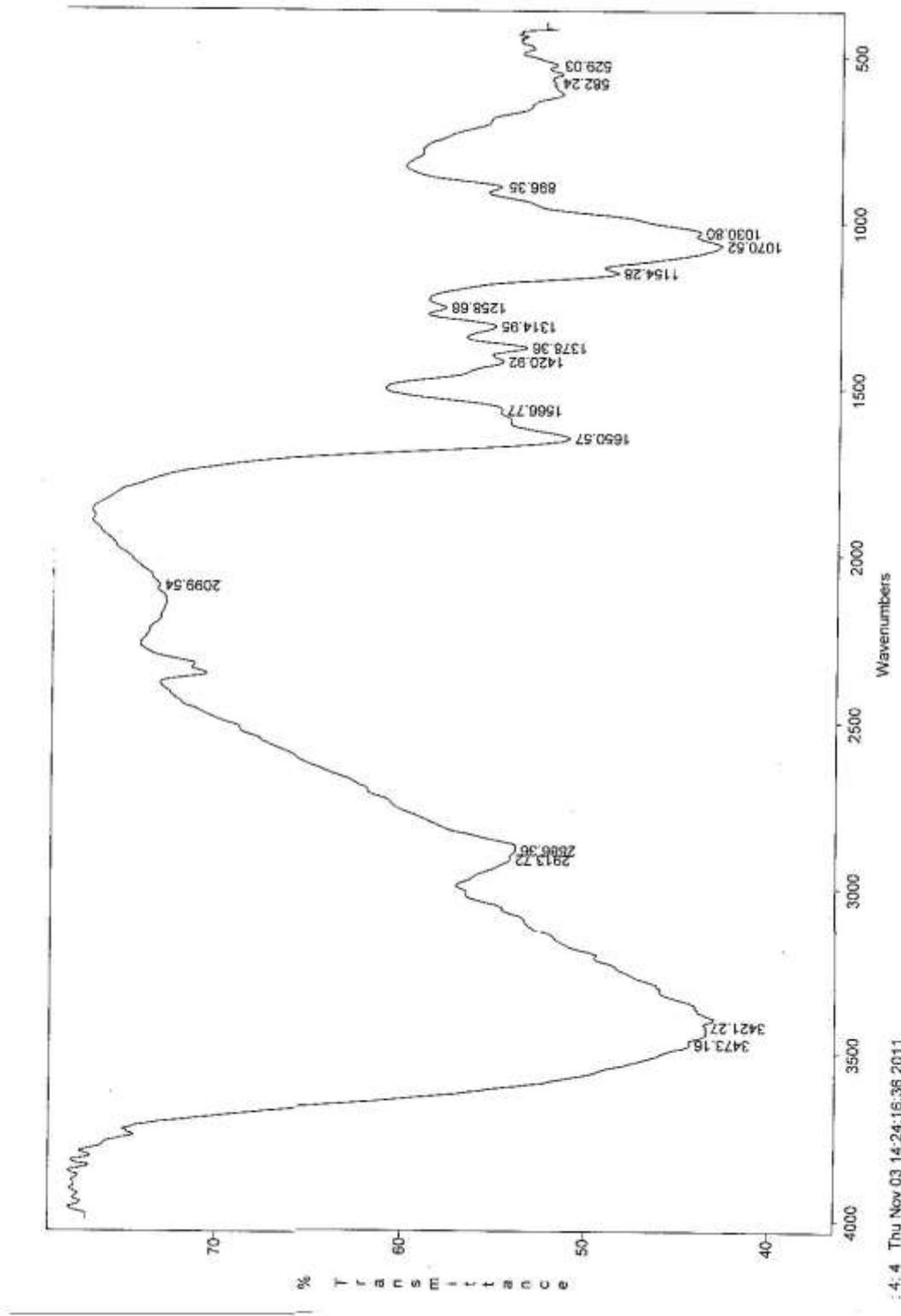


Figure 30 : Spectre Infra-Rouge du chitosane-bentonite est égal à 0.5/3



:4:4 Thu Nov 03 14:24:16:36 2011

Figure 31 : Spectre Infra-Rouge du chitosane bille

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

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

### IV.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir établi en 1918 [110], 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,
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption),
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

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

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Avec :

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

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

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

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

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

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

## IV.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [111], développé en 1926, est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. Elle est de la forme suivante :

$$q_e = K C_e^n$$

Avec :

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

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

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

$n$  : Intensité d'adsorption,

$n$  est généralement compris entre 0 et 1 ; pour  $n = 1$  : l'isotherme est linéaire.

Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K + n \text{Ln}C_e$$

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

## IV.3 Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [112] :

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln(A_T C_e)$$

Ou :

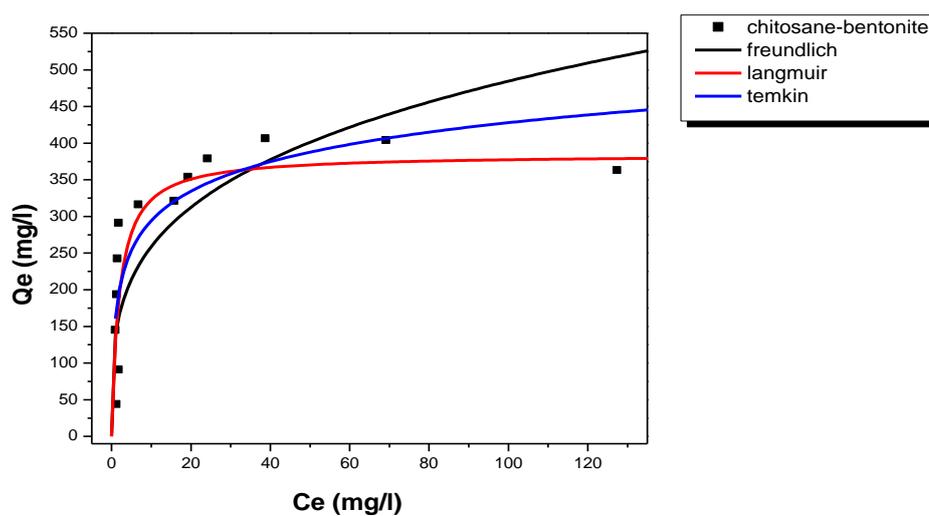
$b_T$  et  $A_T$  sont des constantes d'isotherme de Temkin,

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

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

T : la température absolue.

Les essais de modélisation des isothermes de biosorption de l'effet de la concentration initiale du rouge télon lumière par les trois modèles, ont été réalisés avec la forme linéaire de chaque modèle dont les résultats sont représentés sur la figure 28 :



**Figure 28** : les essais de modélisation de l'isothermes de biosorption du rouge télon lumière selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin

Les paramètres de Langmuir  $a_1$  et  $k_1$  de la forme linéaire de l'équation de Langmuir sont les suivantes :  $b = 1.92$

$$q_m = 200$$

Les paramètres de Freundlich  $a_1$  et  $k_1$  de la forme linéaire de l'équation de Freundlich sont les suivantes :  $n = 3.67$

$$K = 138$$

Les paramètres de Temkin  $a_t$  et  $k_t$  de la forme linéaire de l'équation de Temkin sont les suivantes :  $b_t=42.96$

$$A_t=41.5$$

Les paramètres de modélisation des trois isothermes de biosorption par le rouge télon lumière obtenus précédemment sont regroupés dans le tableau suivant :

	Constante de l'isotherme	R <sup>2</sup>
<b>Modele de Langmuir</b>	$b=1.92$ $q_m=200$	0.99706
<b>Modele de Freundlich</b>	$n=3.67$ $K=138$	0.46081
<b>Modele de Temkin</b>	$b_t=42.96$ $A_t=41.5$	0.68051

**Tableau 9:** Les paramètres des essais de modélisation des isothermes de biosorption de rouge télon lumière par le chitosane-bentonite bille

D'après le tableau 9; les coefficients de corrélation  $R^2$  obtenus par les trois modèles de biosorption ne sont pas les même por la biosorption du rouge télon lumière par le chitosane-bentonite bille, on voit bien que le coefficient de corrélation est très élevé pour le modèle de Langmuir, nous pouvons dire que le modèle de Langmuir est adéquat pour une bonne description de l'isotherme de biosorption du rouge télon lumière par le mélange chitosane-bentonite bille, par contre les modèles de Freundlich et de Temkin ne décrivent pas la biosorption du rouge télon lumière par le mélange chitosane-bentonite bille.

# **CONCLUSION GENERALE**

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

Dans un premier temps, d'une part nous avons étudié l'influence de divers paramètres comme la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, le temps de contact, la température et la quantité en biosorbant pour le rouge télon lumière et certains de ces paramètres pour le bleu télon solide et d'autre part nous avons varié le rapport chitosane-bentonite.

Les cinétiques d'adsorption des colorants sur le chitosane- bentonite bille dans les différents rapport, la bentonite et le chitosane bille montrent que ces derniers sont de bons adsorbants des colorants en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par divers paramètres étudiés.

La biosorption du rouge télon lumière a donné un meilleur résultat pour des paramètres optimaux ; la concentration initiale en colorant est de 150 mg/g, le temps de contact est de 3h, un pH de la solution est à 4 et à température de 300 K à une quantité de chitosane-bentonite est de 10 mg/g.

Le rapport chitosane-bentonite bille égale à 1/3 a donné de meilleur résultat pour l'adsorption du rouge télon lumière que pour le bleu télon solide par rapport aux rapports 0.5/3 et 2/3. La morphologie de la surface spécifique du chitosane-bentonite bille de rapport est égale à 1/3 représente des pores plus nombreuses et plus intenses.

Les cinétiques d'adsorption du rouge télon lumière sur le chitosane- bentonite bille de rapport égale à 1/3 et de pH de la solution est égale à 3 permet de sélectionner le chitosane- bentonite bille (1/3) à un pH=4 et concentration en colorant 200 mg/l comme meilleur adsorbant.

A partir des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons préconiser que le mélange chitosane-bentonite bille de rapport masse chitosane-masse bentonite égale à 1/3 présente une plus grande aptitude à fixer les colorants.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infra-Rouge nous a permis de montrer les bandes caractéristiques du chitosane bille et celle de la bentonite dans le mélange chitosane-bentonite bille.

L'isotherme d'adsorption du rouge télon lumière par le chitosane-bentonite bille de rapport masse chitosane/masse bentonite est égale à 2/3 est décrit de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, alors que le modèle de Freundlich et de Temkin ne peut décrire nos résultats expérimentaux sur tout le domaine de concentration étudié.

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux d'étude d'autres méthodes de biosorption, de caractérisations physico-chimique du mélange chitosane-bentonite bille.

# Références bibliographiques

- [1] 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 de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre 2008.
- [2] Benguella B., Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, juin 2009.
- [3] Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properti. Polym, 44: 7939-7952, 2003.
- [4] Encyclopédie Larousse, la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques, 2009.
- [5] Synergie entre pollens et polluants chimiques de l'air: les risques croisés, Environnement, Risques Santé. Volume 1, Numéro 1, 42-9, Mars - Avril 2002.
- [6] Perineau F., Molinier J., Gaset A., Water Res, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels 17 - 559, 1983.
- [7] Pagga et Brown, thèse de doctorat, traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée électro-fenton. Application à la minéralisation des colorants, 24 décembre 2004.
- [8] Ganesh R. Fate of azo dye in sludges. Th: chim : Virginia polytechnic institue and state university, 193 p, 1992
- [9] Brown M. A. Deviti S.C. Predicing azo dye toxicity. Critical review in environ. Sc. And Techn., 1993, 12, 3, 405- 414.
- [10] Culp S. J., Beland F.A., Heflich R.H., et al. Mutagenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. Mutation research, 506-507,55-63, 2002.
- [11] Santé Canada, chloration de l'eau,votre santé et vous, mars 1999<sup>a</sup>.
- [12] Mills C.; Bull R. J., Cantor K.P., et al. Risque pour la santé liée à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'expert. Maladie chronique au Canada, 19, 3, 1998.
- [13] Zgheib S., Thèse de doctorat de l'école nationale des ponts et chaussées.Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire, 7 décembre 2009.

- [14] G. Chebbo, J. Mouchel, M., Saget A. and Gousailles M. "La pollution des rejets urbains par temps de pluie : flux, nature et impacts". *Techniques Sciences et Methodes* 11: 796 – 806, 1995.
- [15] Burton G. A. and Pitt R. "Stormwater effects handbook, a toolbox for watershed managers, scientists and engineers". United States of America, CRC Press Lewis. 911 p, 2002.
- [16] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [17] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non- Destructive Testing, 15-21 October 2000.
- [18] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [19] Zollinger H., *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [20] Servais P. *La matière organique dans les milieux naturels*. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre, p. 49, 1999.
- [21] Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28 23-30, 1996.
- [22] Little L.W., Chillingworth M.A., in *Reports on selected dyes and their effect*, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, New York, 1974.
- [23] Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- [24] Specht K., Platzek T., *Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects*, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 91- 352-359, 1995.
- [25] Brown M.A., DeVito S.C., Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 23 249-324, 1993.
- [26] Chung K.T., Fluk G.E., Andrews A.E., Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbio.* 42 - 641-648, 1981.
- [27] Rosenkranz H.S., Klopman G., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (2) 137-146, 1990.

- [28] Cartwright R.A., Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.* 4913- 4919, 1983.
- [29] Chung K.T., Cerniglia C.E., Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.* 277- 201-220, 1992.
- [30] Jung R., Steinle D., Anliker R., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30- 635-660, 1992.
- [31] Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 -967–973, 2003.
- [32] López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335- 135–149, 2004.
- [33] Loehr R.C., *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.
- [34] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53- 51-59, 1999.
- [35] Gerhardt, K.E., Huang, X.D., Glick, B.R., Greenberg, B.M., 2009. Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: potential and challenges. *PlantScience* 176, 20–30.
- [36] Pilon-Smits, E. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology* 56, 15–39, 2005.
- [37] Brix, H. Wastewater treatment in constructed wetlands: system design, removal processes, and treatment performances. *Constructed wetlands for water quality improvement*, 9–22, 1993.
- [38] Schinner, F., Sonnleitner, R. *Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik*, Vol. 1. Springer, Berlin, 1996.
- [39] Wang, R., Baldy, V., Périssol, C., Korboulewsky, N. Microbial activity in a vertical – flow wetland system treating sewage sludge with high organic matter concentrations. In: 3rd International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (3IMEBE), Palma de Mallorca, Spain, 2008.
- [40] Sandermann, H. Plant-metabolism of xenobiotics – the Green Liver Concept. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 204, 62. –Agro, 1992.

- [41] Wang, C., Zhang, S.H., Wang, P.F., Hou, J., Zhang, W.J., Li, W., Lin, Z.P. The effect of excess Zn on mineral nutrition and antioxidative response in rapeseed seedlings. *Chemosphere* 75, 1468–1476, 2009.
- [42] Jung, C., Maeder, V., Funk, F., Frey, B., Sticher, H., Frossard, E. Release of phenols from *Lupinus albus* L. roots exposed to Cu and their possible role in Cu detoxification. *Plant and Soil* 252, 301–312, 2003.
- [43] Walker, T.S., Bais, H.P., Halligan, K.M., Stermitz, F.R., Vivanco, J.M. Metabolic profiling of root exudates of *Arabidopsis thaliana*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 2548–2554, 2003.
- [44] Wu, H.W., Haig, T., Pratley, J., Lemerle, D., An, M. Allelochemicals in wheat (*Triticum aestivum* L.): cultivar difference in the exudation of phenolic acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 3742–3745, 2001.
- [45] Marquez-Garcia, B., Angeles Fernandez, M., Cordoba, F. Phenolics composition in *Erica* sp. differentially exposed to metal pollution in the Iberian Southwestern Pyritic Belt. *Bioresource Technology* 100, 446–451, 2009.
- [46] Kabdasli I., Gurel. M.; Tunay O., Characterisation and treatment of textile printing wastewaters. *environmental technology*, vol.21, pp.1147-1155, 2000.
- [47] Abdel-Halim S.H., Shehata A.M.A, El-Shat M.F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different type of natural materials. *water research*, vol.37, pp-1678-1683, 2003.
- [48] Cardot C., le traitement de l'eau. Première édition Paris : TEC & DOC, 247 p, 1999.
- [49] Jouen P., Lanson J.M., Vandanjon L., Maleriat J.P., Quemeneur F. decoloration by nanofiltration of effluent containing fountain-pen inks: pilot scale qualification-industrial assessment. *Environmental technology*, vol. 21, pp. 1127-1138, 2000.
- [50] Laimé M. le dossier de l'eau. Paris : édition du seuil, 401 p, 2003.
- [51] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, vol. 77, pp. 247-255, 2001.
- [52] Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S. Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, vol. 175, pp. 305-316, 2005.
- [53] Osnick J. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de lyon. 17 décembre 2009.

- [54] Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste management*, vol. 27, pp. 1129-1138, 2007.
- [55] O. Ferandon, G. Mas, M.T. Waais, *Tribune de l'Eau* 51 -25, 1998.
- [56] S. Peker, S. Yapar, N. Besun, *Colloid. Surf. A* 104 - 249, 1995.
- [57] P. Komadel, D. Schmidt, J. Madejova, B. Ciel, *Appl. Clay Sci.* 5- 113, 1990.
- [58] N. Yildiz, Y. Sarikaya, A. Calmi, *Appl. Clay Sci.* 14 -319, 1999.
- [59] E. Gonzalez-Pradas, E. Villafranca-Sanchez, M. Villafranca-Sanchez, F.D. Rey-Bueno, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 52(1991) 211, .
- [60] T. Sninoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett. (Jpn)* (1995) 495.
- [61] A. Boukerroui, M.S. Ouali, *Ann. Chim. Sci. Matér.* 25 (2000)583.
- [62] G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham, *Appl. Clay Sci.* 12(1997) 329.
- [63] ATSDR, Toxicological profiles for phenol, Agency for toxic substances and disease.
- [64] N.S. Daily, Process effluents quantities and control technologies, *Environ. Health And Control Convers.* 1, (chap 4),1977.
- [65] US Environmental Protection Agency, Ind. Wastewater, Report No. EPA-600/8-80-026, 1980.
- [66] M. Bandu, G. Guibaud, D. Raveaul, *Water Quality Res. J. Can.* 36 (2001) 631.
- [67] B.S. Gayathri, A.S. Bradley, *Water Res.* 37 (2002) 436.
- [68] W. Delee, C. Oneil, F. Haawkes, H. Pihneiro, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73-323,1998.
- [69] S.D. Lambert, N.J.D. Graham, C.J. Sollar, G.D. Fowwle, *Water Sci. Technol.* 36-173, 1997.
- [70] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 337, 1999.
- [71] N. Kyuya, N. Akio, R.M. Shin, T. Hajime, A. Pisit, T. Wiwut, *Water Res.* 38 -1791, 2004.
- [72] Jozja, N., Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans , 2003.
- [73] Le Pluart, L., Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les

propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.

[74] Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92, 1999.

[75] Pusch, R., "Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite" *Can.Geotech. J.* **19**, 381-387, 1982.

[76] De Stefano C., Gianguzza A., Piazzese D. et Sammartano S., "Quantitative parameters for the sequestering capacity of polyacrylates towards alkaline earth metal ions", *Talanta*, Vol. 61, pp. 181-194, 2003.

[77] Järnström L. et Sternius P., "Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl cellulose on kaolinite : salt effects and competitive adsorption", *Colloids and Surfaces*, Vol. 50, pp. 47-73, 1990.

[78](Diard P., Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de la station d'épuration-mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat, spécialité science et technique du déchet. Institut national des sciences appliquées de Lyon, 279 p, 1996.

[79] Gourdon R., Bhende S., Rus E., Soffer S., S. Comparison of cadmium biosorption by Gram-positive and Gram-negative bacteria of activated sludge. *Biotechnology letters*, vol 12, pp. 839-842, 1990.

[80] Vijayaraghavan K., Yun Y.,-S. Utilization of fermentation waste (cyanobacterium glutamicum) for biosorption of reactive black 5 from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 2007 b, vol 141, pp. 45-52.

[81] Vijayaraghavan K., Han M.H; Choi S.B., Yun Y.,-S. Biosorption of reactive black 5 by cyanobacterium glutamicum biomass immobilized in alginate and polysulfone matrix. *Chemosphere*, vol 68, pp.1838-1845, 2007.

[82] Teles V., Gonzalez Beca C.G., Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution. *European water pollution control*, vol.34, pp.41-51, 1994.

[83] Vazquez G.; Antorrena G., Gonzalez J., Doval M.D. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified pinus pinastre bark. *Bioresource technology*, vol. 48, pp. 251-255, 1994.

[84] Al- Asheh S., Banat F., Al-Omari R., Duvnjak Z. Predictions of binary sorption isotherm for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, vol. 41, pp. 659-665, 2000.

- [85] Ozacar M., Sengil I.A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource technology*, vol. 96, pp. 791-765, 2005.
- [86] Nassar et Magdy, *Spectroscopic method in organic chemistry*. 2<sup>nd</sup> Edition John Wiley, New York, 1997
- [87] Ho Y. Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent. *Bioresource technology*, 2005, vol. 96, pp. 1292-1296, 2005.
- [88] Saeed A., Akhter M.W., Iqbal M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solutions using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and purification technology*, vol. 45, pp. 25-31, 2005.
- [89] Howard, W. T. M. *Biomimetic materials and design: biointerfacial strategies, tissue engineering, and targeted drug delivery*. New York, Marcel Dekker, Chap.10, 679 p, 2002.
- [90] Zemmouri H. Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole Nationale polytechnique, Alger, Algérie, 2008.
- [91] Keong Jun, H., Sook Kim, J., Kyoong No, H. et Meyers, S.P. Chitosan as a Coagulant for recovery of proteinaceous Solids from tofu Wastewater. *J. Agric. Food Chem*, 42: 1834-1838, 1994.
- [92] Jourdin, Philippe. Les crustacés contre les eaux usées. *La Science au Québec*. 2 p, 2001.
- [93] Wibowo, S., G.Velazquez, V. Savant et J.A. Torres Surimi wash water treatment for protein recovery: effect of chitosan–alginate complex concentration and treatment time on protein adsorption *Biores, Tech*. 96 (6): 665-671, 2005.
- [94] Marinard Biotech. Utilisation du chitosane pour une réduction du phosphate à l'effluent d'entreprises aquacoles, 6 p, 2005.
- [95] Krajewska, B. Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Separation and Purification Technology*, 41 (3): 305-312, 2005.
- [96] Ravi Kumar, Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct, Pol*. 46 (1): 1-27, 2000.
- [97] Bullock, G., V. Blazer, S. Tsukuda and S. Summerfelt Toxicity of acidified chitosan for cultured rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture* 185 (3-4): 273-280, 2000.

- [98] Ravi Kumar, M.N.V. A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Pol.* 46 (1): 1-27, 2000.
- [99] Jalal Zohuriaan-Mehr M, Advance in chitin and chitosan modification through draft copolymerization, *Iranian polymer journal* 14 (3) 235-265, 2005.
- [100] philippe galez. Techniques spectroscopiques – spectrophotométrie UV/visible. Mesures physiques annecy, 2008.
- [101] O.thomas and C.burgess. Techniques and instrumentation in analytical chemistry –vol. 27 : UV-visible spectrophotometry of water and wastewater. Elsevier B.V. First edition 2007.
- [102] F.W. Filfield, D. Kealey. Principales and practice of analytical chemistry. Fifth edition,blackwell science ltd,2000.
- [103] Rahil I mémoire pour obtenir le grade de magistère physique Thème élaboration et caractérisation de revêtements durs Mo-Cr et Mo-Cr-N ; 29 mars 2008,
- [104] Massy S. Thèse de doctorat Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur LiNbO<sub>3</sub>; 2004.
- [105] Solberg C. \*, Saugen E., Swenson L. P., Bruun L., Isaksson T. ; Determination of fat in live farmed Atlantic salmon using non-invasive NIR techniques ; Department of Fisheries and Natural Science, Bodo Regional University, N-8049 Bodo, Norway ; *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 83, p. 692-696, 2003.
- [106] Tolaimate A., J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon et P. Vottero. «On The Influence of Deacetylation Process on The Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin». *Polymer*, vol. 41, p. 2463-2469, 1999.
- [107] Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A.K.M. adsorption of copper on rubber (hevea brasiliensis) leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical engineering journal*, 39, 521-530, 2008.
- [108] Benguella B., thèse de magistère, Valorisation des argiles Algériennes : application à l'adsorption des colorants textiles en solution, 2009.
- [109] Monser L., Adhoum N. Tartazine modified activated carbon for the removal of Pb (II), Cd (II) and Cr (III). *Journal of hazardous materials*, 161, 263-269, 2008.

[110] Langmuir L. The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-1403, 1918.

[111] Freundlich H. Colloid and capillary chemistry. Metheum. London, 1926.

[112] Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa , Jaime Romero-Gonza ́lez , Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), J. Chem. Thermodynamics, 39-488–492, 2007.

# **Annexes**

**Tableau 1 :** effet de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge télon lumière ;  
masse chitosane-masse bentonite= 10 mg

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

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

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

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

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

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

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

**Figure 5:** effet du rapport chitosane-bentonite bille sur l'adsorption du rouge télon lumière

Bentonite seul	A	0.783	0.777	0.771	0.768	0.76	0.746	0.741	0.74	0.74	0.741
	t (min)	0	10	25	45	65	90	197	240	300	1020
	Qe(mg/g)	33	38	44	47	54	66	71	72	72	71
Rapport 0.5/3	A	0.816	0.86	0.785	0.747	0.671	0.736	0.765	0.593	0.6	0.508
	t (min)	0	10	25	45	65	90	197	240	300	1020
	Qe(mg/g)	72	35	98	129	192	138	114	25	251	328
Rapport 1/3	A	0.722	0.669	0.662	0.606	0.567	0.977	0.266	0.158	0.130	0.120
	t (min)	0	10	25	45	90	120	180	240	300	1080
	Qe(mg/g)	89	137	180	195	231	526	689	713	720	722
Rapport 2/3	A	0.596	0.448	0.341	0.302	0.959	0.803	0.563	0.638	0.51	0.458
	t (min)	0	10	25	45	90	120	180	270	570	960
	Qe(mg/g)	204	340	438	473	530	566	621	604	633	645
Chitosane bille	A	0.889	0.697	0.635	0.623	0.513	0.509	0.558	0.493	0.226	0.259
	t (min)	0	10	25	45	65	90	197	240	300	1020
	Qe(mg/g)	546	590	604	607	632	633	622	637	698	690

**Figure 6:** effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu télon solide

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

**Figure 7 :** effet du pH sur l'adsorption du bleu télon solide

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

**Figure 8:** effet du rapport 0.5/3 sur l'adsorption des colorants

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

**Figure 9:** effet du rapport 1/3 sur l'adsorption des colorants

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

**Figure 10:** effet du rapport 2/3 sur l'adsorption des colorants

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

**Figure 11:** effet du biosorbant sur le rouge télon lumière

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

**Figure 12:** effet du biosorbant sur le bleu télon solide

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

**Figure 13:** caractérisation du biosorbant

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

**Figure 14:** effet de la concentration du rouge télon lumière sur l'adsorption

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

**Figure 15:** étude cinétique des concentrations du rouge télon lumière

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