



Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Présentée par :

Mme Akila MERAKCHI épouse ALOUACHE

THEME

***Utilisation des biopolymères modifiés d'origines végétale
et animale dans le traitement des eaux***

Soutenue publiquement le : 07/07/2019

Devant le Jury composé de :

MAKHLOUFI Malika

Professeur, UMMTO

Présidente

DROUCHE Madani

Professeur, ENP

Examineur

YEDDOU Ahmed Redha

Professeur, U BOUMERDES

Examineur

KADOUCHE Slimane

MCA, UMMTO

Examineur

LOUNICI Hakim

Professeur, U. Bouira

Directeur de thèse

ADOUR Lydia

Professeur, U d'Alger

Co-Directrice de thèse

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier ALLAH le tout Puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donnée la force et la volonté pour finaliser ce travail.

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés essentiellement au sein du Laboratoire des Matériaux et Développement Durable de l'université de Bouira sous la direction des Professeurs Hakim LOUNICI et Lydia ADOUR.

*Je tiens à remercier mon Directeur de recherche, le Professeur **Hakim LOUNICI**, d'avoir accepté de m'intégrer dans son équipe de recherche, de son soutien et de m'avoir donnée la liberté de planifier et de travailler. J'apprécie particulièrement votre générosité et votre gentillesse Monsieur LOUNICI. Je vous remercie particulièrement du fond de mon cœur pour l'encadrement, les conseils, la disponibilité et la patience dont j'ai bénéficiés tout au long de mon travail.*

*J'adresse également mes plus sincères remerciements à Mme **Lydia ADOUR** pour avoir encadré ce travail. Je vous remercie pour votre gentillesse et votre patience.*

Je remercie très vivement les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail ; Madame MAKHLOUFI Malika Professeur à l'UMMTO, Monsieur KADOUCHE SLIMANE MCA à l'UMMTO, Monsieur DROUCHE MADANI Professeur à l'ENP et Monsieur YEDDOU Ahmed Redha Professeur à l'Université de BOUMERDES.

Je remercie très infiniment une personne très particulière dans ma vie, ma copine et ma sœur Souhila BETTAYEB.

Ma gratitude s'adresse également au Docteur Fatiha BELALIA pour son aide précieuse sur la partie « Formation des billes d'alginate » et pour son amitié.

Je remercie tous les membres du Labo MDD plus particulièrement le Professeur M. BENSALID.

Je remercie chaleureusement tout le personnel administratif, les techniciens-ingénieurs en particulier Houria, Rachida et Fatima de l'Institut de Technologie de Bouira pour leurs précieuses aides et leur accueil.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée de loin ou de près pour réaliser ce travail.

*Un grand merci à une personne très chère à mon cœur **Hamza ALOUACHE**, mon très cher époux et « mon équilibre ». Merci de m'avoir permis de faire ce que j'aime et de m'avoir aidée à le faire encore longtemps .Merci pour toi, le secret de ma réussite.*

Je ne peux refermer cette page sans exprimer mes remerciements aux personnes qui me sont les plus proches et les plus chères:

*A mes très chers parents, « **Vava** » **Mohamed** et « **Hanna** » **Fatima**, qui ont toujours su me soutenir et m'encourager lors de ces longues années d'études.*

*A mes chères sœurs : **Karima** et son époux Samir, **Naima** et son époux Sofiane, **Rabia** et son époux Rabah, **Hayet** et son époux Aissa.*

*A mes chers frères : **Mounir** et sa femme Fetom, **Abdou**, **Yacine** et sa femme Amel et **Oussama**.*

A Zizou, Achouak, Abdou, Youcef, Ayoub, Ibrahim El-Khalil. Salsabil, Wissal, Amjad ; Nesrine, Mohamed amine et khawla, les anges de ma famille.

A mes grands-parents.

A toute ma famille et ma belle-famille.

*Enfin et avec un grand Amour, je dédie ce travail à **Yakoub** « *habib kalbi* » mon fils.*

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I Synthèse bibliographique

I.1. Pollution de l'eau.....	6
I.1.1. Définition.....	6
I.1.2. Différents types de pollution de l'eau.....	6
I.1.3. Procédés de dépollution.....	7
I.1.4. Adsorption.....	8
I.1.4.1. Physisorption et chimisorption.....	8
I.1.4.2. Méthodes d'analyse de l'adsorption.....	9
I.1.4.3. Matériaux adsorbants.....	9
I.2. Biopolymères : alginate et chitosane.....	10
I.2.1. Alginate de sodium.....	10
I.2.1.1. Historique.....	11
I.2.1.2. Structure chimique.....	12
I.2.1.3. Procédé d'extraction de l'alginate.....	13
I.2.1.3.1. Opérations communes aux deux procédés.....	14
I.2.1.3.2. Opérations spécifiques à chaque procédé.....	15
I.2.1.4. Propriété gélifiante de l'alginate, modèle de la boîte à œufs.....	17
I.2.1.5. Préparation des billes d'alginate.....	19
I.2.1.6. Applications générales de l'alginate.....	21
I.2.1.7. Applications de l'alginate dans le domaine de traitement des eaux.....	22
I.2.2. Chitosane.....	25
I.2.2.1. Découverte de la chitine et du chitosane.....	25
I.2.2. 2. Préparation du chitosane à partir de la chitine.....	26
I.2.2. 3. Structure chimique du chitosane.....	30
I.2.2. 4. Propriétés du chitosane.....	32
I.2.2. 5. Modification du chitosane.....	34
I.2.2. 6. Applications générales du chitosane.....	38
I.2.2. 7. Applications du chitosane dans le domaine de traitement des eaux.....	39

CHAPITRE II Synthèse et caractérisation des billes d'alginate

II.1. Matériaux et méthodes.....	57
II.1.1. Matériau et produits utilisés.....	57
II.1.2. Méthodes de synthèse des billes d'alginate.....	58
II.1.2.1. Synthèse des billes d'alginate réticulées par les ions calcium.....	58
II.1.2.2. Synthèse des billes d'alginate réticulées à l'épichlorohydrine.....	59
II.1.3. Caractérisation des billes.....	59
II.1.3.1. Taux d'humidité.....	59
II.1.3.2. Densité des billes.....	60
II.1.3.3. Point de charge nulle (pH_{PZC}).....	60
II.1.3.4. Diamètre moyen des billes.....	61
II.1.3.5. Morphologie des billes.....	61
II.1.3.6. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	61
II.1.3.7. Analyse par la technique de fluorescence X (XRF).....	61
II.2. Résultats et discussions.....	62
II.2.1. Formation des billes d'alginate.....	62
II.2.1.1. Expériences préliminaires.....	62
II.2.1.2. Formation des billes et réticulation.....	63
II.2.2. Taux d'humidité et densité des billes.....	65
II.2.3. Diamètre moyen des billes.....	66
II.2.4. Point de charge nulle des billes.....	68
II.2.5. Morphologie des billes.....	70
II.2.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	72
II.2.7. Analyse par la technique de fluorescence X (XRF).....	74

CHAPITRE III Synthèse du chitosane et des billes du chitosane

III.1. Matériel et méthodes.....	79
III.1.1. Produits utilisés.....	79
III.1.2. Méthodes.....	80
III.1.2.1. Procédé d'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes.....	81
III.1.2.2. Synthèse du chitosane par désacétylation de la chitine.....	81

III.1.2.3. Caractérisation du chitosane.....	81
III.1.2.3.1. Test de solubilité.....	82
III.1.2.3.2. Caractérisation par la méthode viscosimétrique.....	82
III.1.2.3.3. Caractérisation par dosage conductimétrique basique.....	83
III.1.2.4. Caractérisation par dosage pH-métrique.....	84
III.1.2.3.5. Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	84
III.1.2.3.6. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	84
III.1.2.3.7. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage.....	84
III.1.2.4. Synthèse des billes du chitosane non modifiées.....	85
III.1.2.5. Synthèse des billes du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine.....	86
III.1.2.6. Caractérisation des billes du chitosane.....	87
III.2. Résultats et discussions.....	88
III.2.1. Synthèse et obtention du chitosane.....	88
III.2.2. Caractérisation du chitosane.....	90
III.2.2.1. Test de solubilité.....	90
III.2.2.2. Détermination du poids moléculaire du chitosane par viscosimétrie.....	90
III.2.2.3. Détermination du degré de désacétylation par conductimétrie.....	91
III.2.2.4. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par dosage pH-métrique.....	92
III.2.2.5. Caractérisation par la spectroscopie IRTF.....	94
III.2.2.6. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	97
III.2.2.7. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage.....	97
III.2.3. Synthèse des billes du chitosane.....	99
III.2.3.1. Expériences préliminaires.....	99
III.2.3.2. Formation des billes et réticulation.....	100
III.2.4. Caractérisation des billes du chitosane.....	106
III.2.4.1. Test de solubilité.....	106
III.2.4.2. Taux d'humidité et densité des billes.....	106
III.2.4.3. Diamètre moyen des billes.....	107
III.2.4.4. Point de charge nulle des billes du chitosane.....	109
III.2.4.5. Morphologie des billes, étude microscopique.....	109
III.2.4.6. Caractérisation par la spectroscopie IRTF.....	110
III.2.4.7. Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	112

CHAPITRE IV Adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate et les billes du chitosane

IV.1. Etude de l'adsorption du violet de méthyle en système batch par les billes d'alginate et du chitosane.....	117
IV.1.1. Caractéristiques du colorant étudié.....	117
IV.1.2. Procédure expérimentale du processus d'adsorption.....	118
IV.1.3. Etude paramétrique.....	120
IV.1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	122
IV.2. Résultats et discussions.....	125
IV.2.1. Adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate.....	125
IV.2.1.1. Etude paramétrique.....	125
IV.2.1.2. Comparaison des cinétiques d'adsorption du VM par les billes d'alginate réticulées par les ions calcium et les billes réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine.....	132
IV.2.1.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption du violet de méthyle.....	136
IV.2.2. Adsorption du violet de méthyle par les billes du chitosane.....	140
IV.2.2.1. Etude paramétrique.....	141
IV.2.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du violet de méthyle.....	145
Conclusion générale.....	152

Liste des figures

Figure I. 1: Monomères de la chaîne alginate.....	12
Figure I. 2 : Structure chimique de l'AS et exemple de distribution des blocs.....	12
Figure I. 3 : Conformation des blocs M et G au sein de la chaîne d'alginate.....	13
Figure I. 4 : Mécanisme de gélification de l'alginate en présence d'ions calcium.....	18
Figure I. 5 : Points de jonction possibles dans un hydrogel d'alginate.....	18
Figure I. 6 : Réticulation de l'alginate. Le réticulant est, de gauche à droite : cations Ca^{2+} , épichlorohydrine, glutaraldéhyde et acide adipique dihydrazine.....	20
Figure I. 7 : Désacétylation de la chitine, formation du chitosane.....	30
Figure I. 8 : Méthode de production de la chitine et du chitosane.....	31
Figure I. 9 : Structure chimique du chitosane.....	32
Figure I. 10 : Structure chimique de la chitine et du chitosane. $\text{R} = \text{H}$ ou COCH_3	32
Figure I. 11 : Arrangement des chaînes polymériques de la chitine: (a) α -chitine (b) β -chitine (c) γ -chitine.....	33
Figure I. 12 : Différentes formes de chitosane.....	35
Figure I. 13 : Dérivés chimiques du chitosane.....	36
Figure I. 14 : Schéma de réticulation du chitosane par formation de liaisons chimiques avec le glutaraldéhyde.....	37
Figure I.15 : Schéma de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine.....	37
Figure II. 1 : Méthode de détermination des masses volumiques des billes par gravimétrie..	60
Figure II. 2 : Gélification ionotrope de l'alginate. Modèle "boîtes à œufs".....	63
Figure II. 3 : Réticulation ionique de l'alginate par les ions calcium.....	64
Figure II. 4 : Photographies numériques des billes d'alginate de calcium. (a) : BACaH ; (b) : BACaS.....	64
Figure II. 5 : Réaction de réticulation de l'alginate par une molécule d'épichlorohydrine à partir d'alginate de calcium.....	65
Figure II. 6 : Photographies numériques des billes d'alginate réticulées par l'épichlorohydrine. (a) : BAEpH ; (b) : BAEpS.....	65
Figure II. 7 : Histogrammes de taille pour des billes (a) : BACaH ;(b) : BACaS ; (c) : BAEpH ;(d) : BAEpH modélisés par une gaussienne (lignes continues).....	67

Figure II. 8 : Point de charge nulle des billes d'alginate de calcium. (a) : billes humides (BACaH) ; (b) : billes sèches (BACaS).....	69
Figure II. 9 : Point de charge nulle des billes d'alginate réticulées chimiquement à l'épichlorohydrine. (a) : billes humides (BAEpH) ; (b) : billes sèches (BAEpS).....	69
Figure II. 10 : Photographies par microscope optique de: (a) : BACaH ; (b) BACaS ; (c) BAEpH et (d) : BAEpS.....	70
Figure II. 11 : Micrographies MEB des billes d'alginate. (a) et (c) : BACaS ; (b) et (d) : BAEpS.....	71
Figure II. 12 : Spectre IRTF d'alginate de sodium et des billes d'alginate humides. (a) : AS ; (b) : BACaH ; (c) : BAEpH.....	72
Figure II. 13 : Spectre IRTF d'alginate de sodium et des billes d'alginate sèches. (a) : AS ; (b) : BACaS ; (c) : BAEpS.....	73
Figure II. 14 : Spectres XRF des billes d'alginate. (a) et (b) : BACaH ; (c) et (d) : BAEpH..	75
Figure III.1 : Photographie numérique du viscosimètre Ubbelohde utilisé.....	83
Figure III.2 : Etapes de préparation des billes du chitosane.....	86
Figure III. 3 : Solubilisation du carbonate de calcium par l'acide chlorhydrique.....	88
Figure III. 4 : Réaction de désacétylation de la chitine, obtention du chitosane.....	89
Figure III.5 : Photographies numériques : (a) de la chitine (humide), (b) : du chitosane.....	89
Figure III.6 : Détermination de la viscosité intrinsèque du chitosane synthétisé.....	91
Figure III.7 : Dosage conductimétrique basique du chitosane.....	92
Figure III.8 : Réaction de neutralisation du chitosane par NaOH.....	93
Figure III.9 : Dosage pH-métrique du chitosane par NaOH.....	93
Figure III.10 : Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chitosane.....	94
Figure III.11 : Spectre IRTF de la chitine.....	95
Figure III.12 : Spectre IRTF du chitosane.....	95
Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X du chitosane synthétisé.....	97
Figure III.14 : Micrographies MEB du chitosane synthétisé à différents agrandissements...	98
Figure III.15 : Protonation du chitosane.....	100
Figure III.16 : Présentation schématique de la formation des billes du chitosane.....	101
Figure III.17 : Photographie numérique des billes du chitosane non modifiées.....	101
Figure III.18 : Photographie numérique des billes du chitosane non modifiées après leur séchage.....	102
Figure III.19 : Système de séchage des billes de chitosane.....	102

Figure III.20 : Illustration schématique de la réticulation des billes du chitosane par l'épichlorohydrine.....	103
Figure III.21 : Mécanisme de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine dans des conditions alcalines.....	104
Figure III.22 : Photographie numérique des billes du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine : (a) : BChEpH, (b) : BChEpS.....	105
Figure III.23 : Exemple du diamètre d'une bille humide du chitosane déterminé à l'aide d'un pied à coulisse à lecture digitale.....	107
Figure III.24 : Histogrammes de tailles pour des billes (a) : BChNRH ; (b) : BChEpH ; (c) : BChEpS modélisés par une gaussienne (lignes continues).....	108
Figure III.25 : Points de charge nulle des billes du chitosane.....	109
Figure III.26 : Micrographies MEB des billes du chitosane (BChEpS) à différents agrandissements.....	110
Figure III.27 : Spectres IRTF des billes du chitosane.....	111
Figure III.28 : Spectre de diffraction des rayons X des billes du chitosane sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine.....	112
Figure III.29 : Spectres de diffraction des rayons X du chitosane (spectre rouge) et des billes du chitosane (BChEpS) (spectre noir).....	113
Figure IV.1 : Structure du violet de méthyle 2B.....	117
Figure IV.2 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par les billes d'alginate ; (a) : BACaH, (b) : BACaS, (c) : BAEpH et (d) : BAEpS.....	126
Figure IV.3 : Effet de la masse des billes ((a) : BACaH, (b) : BACaS, (c) : BAEpH et (c) : BAEpS) sur le rendement d'élimination et la capacité d'adsorption du VM.....	128
Figure IV.4 : Effet du pH sur l'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate ((a) : BACaH, (b) : BACaS, (c) : BAEpH et (c) : BAEpS).....	129
Figure IV.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate.....	131
Figure IV.6 : Effet du mode de réticulation sur les cinétiques d'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate (a) : billes humides et (b) : billes sèches pour une concentration initiale de 10 mg/L.....	132
Figure IV.7 : Effet du mode de réticulation sur les cinétiques d'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate (a) : billes humides et (b) : billes sèches pour une concentration initiale de 40 mg/L.....	133

Figure IV.8 : Effet du mode de réticulation sur les cinétiques d'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate (a) : billes humides et (b) : billes sèches pour une concentration initiale de 70 mg/L.....	133
Figure IV.9 : Effet du séchage sur l'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate (a) : réticulées par les ions calcium et (b) : réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine ($C_0 = 10$ mg/L, $V = 100$ ml, $m_{ads} = 2,5$ g, $t = 3$ h, $pH = 8$, $V_{ag} = 300$ tr/min, $T = T_{amb}$).....	134
Figure IV.10 : Influence de la nature des billes sur l'adsorption du VM.....	135
Figure IV.11 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo premier ordre et (b) pseudo second ordre pour l'adsorption du VM par les billes d'alginate humides réticulées par les ions calcium (BACaH).....	136
Figure IV.12 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo premier ordre et (b) pseudo second ordre pour l'adsorption du VM par les billes d'alginate sèches réticulées par les ions calcium (BACaS).....	137
Figure IV.13 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo premier ordre et (b) pseudo second ordre pour l'adsorption du VM par les billes d'alginate humides réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (BAEpH).....	137
Figure IV.14 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo premier ordre et (b) pseudo second ordre pour l'adsorption du VM par les billes d'alginate sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (BAEpS).....	138
Figure IV.15 : Effet de la nature des billes du chitosane sur la cinétique d'adsorption du VM ($C_0 = 10$ mg/L, $V = 100$ ml, $pH = 8$, $m_{billes} = 2,5$ g, $V_{ag} = 300$ tr/min, $T = T_{amb}$).....	141
Figure IV.16 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par les billes du chitosane ; (a) : évolution des rendements d'élimination, (b) : évolution de la capacité d'adsorption.....	143
Figure IV.17 : Effet de la masse des billes sur l'adsorption du VM ($C_0 = 10$ mg/L, $V = 100$ ml, $pH = 8$, $V_{ag} = 300$ tr/min, $T = T_{amb}$).....	143
Figure IV.18 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du VM ($C_0 = 10$ mg/L, $V = 100$ ml, $m_{billes} = 2,5$ g, $V_{ag} = 300$ tr/min, $T = T_{amb}$).....	144
Figure IV.19 : Evolution de la charge des billes du chitosane en fonction du pH.....	145
Figure IV.20 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du VM ($C_0 = 10$ mg/L, $V = 100$ ml, $pH = 8$, $m_{billes} = 2,5$ g, $T = T_{amb}$).....	145
Figure IV.21 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du VM par les billes sèches du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine (BChEpS).....	146

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Structure chimiques des réticulants classiquement utilisés pour former des gels d'alginate.....	20
Tableau I. 2 : Application de l'alginate dans les différents secteurs industriels.....	21
Tableau I. 3 : Adsorption des éléments traces métalliques par des adsorbants à base d'alginate.....	24
Tableau I. 4 : Adsorption des colorants par des adsorbants à base d'alginate.....	24
Tableau I. 5 : Adsorption des molécules organiques et des polluants anioniques par des adsorbants à base d'alginate.....	25
Tableau I. 6 : Propriétés du chitosane.....	34
Tableau I. 7 : Applications générales du chitosane.....	38
Tableau I. 8 : Adsorption des colorants par des adsorbants à base de chitosane.....	40
Tableau I. 9 : Adsorption des éléments traces métalliques par des adsorbants à base de chitosane.....	41
Tableau I. 10 : Adsorption d'autres polluants par des adsorbants à base de chitosane.....	42
Tableau II. 1 : Possibilité de formation des billes d'alginate en fonction de la concentration du gel AS ($[CaCl_2]= 0,4 \text{ mol/l}$).....	62
Tableau II. 2 : Taux d'humidité et densités des différentes billes d'alginate.....	66
Tableau II. 3 : Diamètre moyen d_0 et polydispersité σ des billes d'alginate.....	67
Tableau II. 4 : Valeurs des pH_{pzc} des différentes billes d'alginate.....	69
Tableau III. 1 : Test de solubilité de la chitine et du chitosane.....	90
Tableau III.2 : Valeurs du DDA obtenu par dosages conductimétrique et pH-métrie.....	94
Tableau III.3 : Principales bandes des spectres FTIR de la chitine et du chitosane.....	96
Tableau III.4 : Influence de la concentration du chitosane ($[NaOH]= 1M$).....	99
Tableau III.5 : Tests de solubilité des billes du chitosane.....	106
Tableau III.6 : Taux d'humidité et densités des billes du chitosane.....	106
Tableau III.7 : Diamètre moyen (d_0) et polydispersité σ des billes du chitosane.....	108
Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques du VM 2B.....	117
Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du VM par les billes d'alginate pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.....	139
Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du VM par les billes du chitosane pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.....	147

Liste des abréviations

AS :	alginate de sodium
BACaH:	billes d'alginate humides réticulées par les ions calcium.
BACaS:	billes d'alginate sèches réticulées par les ions calcium
BAEpH:	billes d'alginate humides réticulées par l'épichlorohydrine
BAEpS:	billes d'alginate sèches réticulées par l'épichlorohydrine
BChNRH:	billes du chitosane humides non réticulées
BChEpH:	billes du chitosane humides réticulées par l'épichlorohydrine
BChEpS:	billes du chitosane sèches réticulées par l'épichlorohydrine
DRX :	diffraction des rayons X
IRTF :	infrarouge à transformée de Fourier
MEB :	microscopie électronique à balayage
XRF :	spectroscopie de fluorescence X
V _{ag} :	vitesse d'agitation.
VM :	violet de méthyle

***INTRODUCTION
GENERALE***

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle aux développements industriels et agricoles des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement. La pollution de l'eau survient lorsque des substances sont déversées dans l'eau qui en dégradent la qualité, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe le milieu aquatique.

Souvent, ces 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, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. De ce fait, 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].

Parmi les nombreux produits industriels susceptibles de jouer le rôle d'agents polluants, les colorants industriels qui constituent un problème majeur de pollution. De nos jours, plus de cent mille sortes de colorants commerciaux sont utilisés et plus de 9 millions de tonnes de colorant sont produites chaque année [2]. En conséquence, une quantité considérable des eaux usées contient ces colorants [3]. La présence de très petites quantités de colorants dans l'eau (moins de 1 ppm pour certains colorants) est intolérable [4]. De ce fait, l'élimination du milieu aqueux de ces colorants qui sont toxiques est impérative.

L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. De nombreuses études ont développé plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui a exhibé une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants de nature différents notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...). Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes est un grand challenge. Des bioadsorbants comme les biopolymères ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants.

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

Les alginates sont des polysaccharides naturels qui sont produites par des algues brunes [5]. Leur biodisponibilité élevée et leur procédé d'extraction facile expliquent leur faible coût. Les alginates sont largement utilisés dans différentes applications en raison de leurs propriétés polyvalentes pouvant être contrôlées selon différents stimuli (concentration, température, pH, etc.). En solution aqueuse, les alginates sont généralement employés comme agents épaississants pour augmenter la viscosité du milieu [6]. En présence de cations (divalent ou trivalent), ils peuvent produire un hydrogel selon un mécanisme de complexation. La transformation est connue sous la désignation "gélification ionotropique". Etant donné son biocompatibilité, le Ca^{2+} est le plus utilisé et étudié comme agent gélifiant [7]. L'alginate de calcium a été largement utilisée dans le domaine de traitement des eaux comme adsorbant pour l'élimination des colorants, des pigments et des métaux des solutions aqueuses [8-11].

Le chitosane est un biopolymère obtenu à partir de la chitine. La chitine est extraite commercialement à partir des carapaces de crustacés par une série de traitement acido-basique [12]. Le chitosane est un aminopolysaccharide qui possède un fort potentiel dans le traitement des eaux en raison de son caractère polycationique qui le distingue des autres polysaccharides et polymères naturels [13]. Ce biopolymère suscite un intérêt croissant en raison de son large domaine d'applications, incluant notamment les procédés d'ultrafiltration de coagulation/floculation et d'adsorption [13]. Son utilisation dans les différents domaines est due à ses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la présence des groupes fonctionnels, sa faible toxicité, son poids moléculaire élevé et la flexibilité de ses chaînes...etc. [14]. Spécialement, ses caractéristiques attrayantes dans l'adsorption sont dues à la présence des groupes hydroxyles (OH) et des groupes amino (NH_2). La présence de ces groupements fonctionnels réactifs permet des réactions de substitution ou de modification chimique qui donnent de nouveaux matériaux à base du chitosane et d'élargir par la suite ses applications.

L'efficacité de l'alginate et du chitosane dans le processus de dépollution connaît sans doute un grand succès cependant, certains problèmes se posent lorsque ces matériaux sont utilisés comme adsorbants et en particulier dans leur mise en œuvre avec une difficulté de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. La modification de ces deux biopolymères par réticulation permet de pallier ce problème. En effet, la stratégie de réticulation est simple à mettre en œuvre avec ces deux biopolymères et permet de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées.

Dans ce contexte, les travaux de recherche décrits dans cette thèse visent à développer de nouveaux matériaux à base de biopolymères modifiés par réticulation (billes d'alginate et billes du chitosane) ayant de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis de polluants organiques comme les colorants.

En conséquence, le présent manuscrit est composé de quatre chapitres : Un aperçu bibliographique constitue le premier chapitre qui est consacré aux travaux de recherche sur la dépollution de l'eau par les biopolymères en particulier l'alginate et le chitosane. Le deuxième chapitre de ce manuscrit constitue la première partie expérimentale de ce travail relative à la préparation des billes d'alginate par gélification de ce dernier en utilisant deux agents réticulant : les ions calcium Ca^{2+} (réticulation ionotropique) et l'épichlorohydrine (réticulation chimique). La deuxième partie expérimentale de ce travail présentée dans le troisième chapitre a pour objectifs la valorisation des co-produits marins à savoir les carapaces de crevettes pour extraire la chitine et de la transformer par la suite en chitosane par désacétylation. Le deuxième objectif de cette partie est la préparation des billes par modification et réticulation du chitosane ainsi synthétisé. Le quatrième et le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption du violet de méthyle, un colorant cationique choisi comme modèle de polluant organique, par les billes d'alginate et les billes du chitosane.

Enfin, une conclusion générale sera présentée pour résumer les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse.

Références bibliographiques

- [1] Ilhan U (2006) Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. *Dyes and Pigments*, 70:76-83.
- [2] Jiang P, Ren D, He D, Fu W, Wang J, Gu M (2014) An easily sedimentable and effective TiO₂ photocatalyst of dyes in water, separation and purification. *Technology*. 122:128-132.
- [3] Panic V V and Velickovic S J (2014) Removal of model cationic dye adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Separation Purification Technology*. 122: 384-394.
- [4] Chen S (2010) Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination*. 252:149-156.
- [5] Sellimi S, Younes I, Ayed H B, Maalej H, Montero V, Rinaudo M, Dahia M, Mechichi T, Hajji M, Nasri M (2015) Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed, *International Journal of Biological Macromolecules*. 72:1358-6
- [6] Bosscher D, Van Caillie-Bertrand M, Deelstra H (2001) Effect of thickening agents, based on soluble dietary fiber, on the availability of calcium, iron, and zinc from infant formulas. *Nutrition*. 17:614-618.
- [7] Agulhon P, Robitzer M, Habas J P, Quignard F (2014) Influence of both cation and alginate nature on the rheological behavior of transition metal alginate gels. *Carbohydrate Polymers* 112:525-531.
- [8] Kim T Y, Jin H J, Park S S, Kim S J, Cho S Y (2008) Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 14:714-719.
- [9] Li Y, Liu F, Xia B, Du Q, Zhang P, Wang D, Wang Z, Xia Y (2010) Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of Hazardous Materials*. 177: 876-880.
- [10] Mahmoodi N M, Hayati B, Arami M, Bahrami H (2011) Preparation, characterization and dye adsorption properties of biocompatible composite (alginate/titania nanoparticle). *Desalination*. 275:93-101.
- [11] Rocher V, Siaugue J M, Cabuil V, Bee A (2008) Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research* 42:1290-1298.

- [12] Crini G, Badot P M (2007) Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté.
- [13] Crini G., Badot P. M., Guibal E., Roberts G. A. F. (2009) Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application. Edition, Presses universitaires de Franche-Comté.
- [14] Sinha V R, Singla A K, Wadhawan S, Kaushik R, Kumria R, Bansal K, Dhawan S (2004) Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. International Journal of Pharmaceutics. 274:1-33.

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

Ce chapitre expose, dans une première partie des généralités sur la pollution des eaux, les procédés de dépollution et plus particulièrement le processus d'adsorption et les différents matériaux adsorbants. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux généralités concernant les biopolymères étudiés : l'alginate et le chitosane, leurs structures, leurs propriétés, leurs méthodes de préparation et leurs applications. Une brève revue de la littérature relative à l'application de ces biopolymères dans le processus d'adsorption est également abordée.

I.1. Pollution de l'eau [1]

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en aval des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination des substances. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés, l'eau servant de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes ou étant capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants.

I.1.1. Définition

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques de l'eau qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles.

I.1.2. Différents types de pollution de l'eau

- **Pollution physique :** Il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variées dans l'eau; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourdes que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau).

La pollution physique désigne un autre type de pollution, tel que la pollution thermique due à la température élevée entraînant une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz, et la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire).

- **Pollution chimique :** La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple: les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autre sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses. Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories: Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autre éléments toxiques.
- **Pollution biologique :** Un grand nombre de micro-organismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme une simple moyenne de transport pour ces microorganismes. L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiène, des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques. Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient dans l'eau son: les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, on parle ainsi de la pollution bactérienne, viral où parasitaire.
- **Pollution bactérienne :** L'eau polluée peut contenir de très nombreuses colonies de bactéries pathogènes qui transmettent plusieurs types d'affection dites des maladies à transmission hydrique (MTH). La plupart de ces pathogènes sont d'origine fécal car ils sont plus connus et facile à rechercher et à dénombrer, et leur transmission dite oro-fécale. Parmi les germes tests de contamination fécale qui se trouvent d'une façon presque constante dans les matières fécales humaines et animales appartiennent aux espèces suivantes:
 - Coliformes: coliformes totaux et coliformes fécaux (*E-coli*)
 - Streptocoques du groupe D: dite streptocoques fécaux.
 - Clostridium-sulfio- réducteurs.

I.1.3. Procédés de dépollution

Les techniques de dépollution des effluents varient selon les substances cibles, (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le

traitement continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets (boues solides, solutions très concentrées, particules saturées en polluants).

Les différentes techniques d'épuration actuellement mises en place peuvent être classées en trois grandes familles [1] :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluants. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisie.

I.1.4. Adsorption

L'adsorption est l'un des traitements voire le traitement le plus répandu dans la dépollution des eaux. L'adsorption est un procédé de séparation c'est-à-dire un simple transfert de masse au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé *adsorbant*. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

I.1.4.1. Physisorption et chimisorption

L'adsorption est une technique de décontamination non destructive basée sur une adsorption sélective des substances polluantes par l'adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés. Les interactions entre adsorbant et polluant(s) peuvent se faire simplement grâce aux forces d'attraction physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der

Waals...) et donc les interactions sont faibles et réversibles : on parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe, par liaison covalente, le(s) polluant(s) à l'adsorbant. Ce processus étant une réaction chimique (formation de liaison ionique ou covalente), il nécessite une certaine énergie d'activation, et le processus est moins réversible, voire irréversible dans certains cas.

I.1.4.2. Méthodes de l'adsorption

Il existe plusieurs techniques d'adsorption, la plus utilisée étant la **technique en mode cuvé dite méthode en batch**. C'est une méthode statique qui consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (temps d'agitation, concentration, pH, température...). L'ensemble [solution + adsorbant] est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé.

Les méthodes batch sont très utilisées car elles sont simples, faciles à mettre en place (constituées de trois étapes successives, d'abord une mise en solution, suivie d'une étape de séparation, et terminées par une étape de dosage analytique), et rapides. De plus, elles permettent de faire varier un nombre important de paramètres (type de particule, granulométrie, masse de particule, concentration, force ionique...) tout en obtenant des résultats reproductibles et facilement interprétables [2,3].

Pour l'étude des phénomènes d'adsorption, il existe une autre méthode largement utilisée en milieu industriel du fait des volumes d'eau à traiter, la **méthode dynamique en colonne ouverte** qui utilise l'adsorbant sous forme d'un lit filtrant. La solution à traiter traverse le matériau adsorbant placé à l'intérieur d'un réacteur [3 4].

I.1.4.3. Matériaux adsorbants

L'adsorption est reconnue comme un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques, encore faut-il choisir le bon adsorbant. Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants.

Parmi les matériaux présentant des propriétés d'adsorption figurent les charbons actifs qui sont les adsorbants conventionnels les plus utilisés industriellement car ils possèdent

d'excellentes propriétés texturales et physico-chimiques qui permettent d'expliquer leur excellent pouvoir d'adsorption.

Mais ces dernières années, une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme la peau d'orange, les cendres volantes qui ont été utilisés pour éliminer des polluants organiques [5, 6]. Les polymères naturels (cellulose, carraghénane, amidon, cyclodextrine, alginate, chitosane) présentent de nombreux avantages par rapport au charbon actif comme leur faible coût, leur biocompatibilité et leur biodégradabilité ; ils ont un pouvoir coagulant/floculant et chélatant, et surtout ils peuvent être modifiés chimiquement afin d'acquérir de nouvelles propriétés [7]. Leurs propriétés d'adsorption ont été largement mises en évidence [5, 8-13].

I.2. Biopolymères : alginate et chitosane

Chaque année, la nature produit environ mille milliards de tonnes de biopolymères [14]. Ces substances naturelles qui sont formées par l'enchaînement de motifs similaires ou différents sont des substances stables, hydrophiles et abondantes, issues de ressources renouvelables et exploitables dans de nombreux pays. Elles présentent également de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques dont la complexation et la biodégradabilité. Les polymères organiques naturels présentent également un autre intérêt particulier par rapport aux polymères synthétiques dans la mesure où ils sont biocompatibles.

Parmi les biopolymères faisant l'objet d'études sur leur capacité à être utilisés dans le traitement des eaux, on peut citer les **alginates** extraits des algues brunes et le **chitosane**, le principal dérivé de la chitine extraite des carapaces de crustacés ou de crevettes

I.2.1. Alginate de sodium

L'alginate de sodium est un biopolymère anionique, non toxique et biodégradable. Il existe dans les algues brunes comme polysaccharide le plus abondant, constituant plus de 40% de leur poids sec. Il est situé dans la matrice intercellulaire comme gel contenant le sodium, le calcium, le magnésium, le strontium, et les ions baryum. Les molécules d'alginate fournissent à la plante, à la fois flexibilité et force : conditions nécessaires à sa croissance sous marine.

L'alginate est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces : *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nerocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cysoseira* et *Turbinaria*. Celles-ci sont récoltées dans quelques unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégiennes et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles qu'*Azotobacter Vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation.

I.2.1.1. Historique

Le chimiste britannique E.C. Stanford fut le premier à caractériser l'alginate par la préparation de l'acide alginique à partir d'algues brunes dans un brevet daté du 12 Janvier 1881. Stanford réussit à préparer l'alginate par extraction de l'acide alginique des algues avec du carbonate de sodium puis précipitation à pH acide. Il pensait initialement que l'alginate contenait de l'azote et a beaucoup contribué à l'élucidation de la structure du polymère [15].

Dès 1926, les équipes indépendantes de Atsuki et Schmidt ont travaillé sur la structure du polysaccharide et ont découvert la présence de l'acide uronique comme constituant de l'alginate [16, 17]. Les années suivantes, différentes équipes s'accordent sur le fait que l'alginate est constitué d'acide D-mannuronique.

En 1939, Hirst et *al.*, mit en évidence que la nature des liaisons entre les résidus d'acide mannuronique est de type β -(1,4), à l'instar de la cellulose [18]. Cette structure relativement simple fut remise en question par les travaux de Fisher et Dörfel en 1955, basés sur l'utilisation de la chromatographie des acides uroniques et des polyuronides, ils décelèrent la présence d'un second acide uronique présent en quantité non négligeable dans l'alginate : l'acide L-guluronique [19]. Depuis, l'alginate est considéré comme un copolymère composé de résidus α -L-guluronique et β -D-mannuronique. Au cours des années 60-70 Haug, Larsen et Smidsrød ont mis en évidence la structure à blocs de l'alginate ainsi que la corrélation entre structure et propriétés de l'alginate [20-26].

I.2.1.2. Structure chimique

L'alginate fait partie de la famille des copolymères : il est constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4) et distribués de façon spontanée.

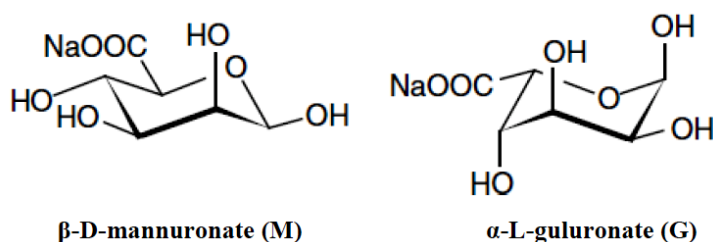


Figure I.1: Monomères de la chaîne alginate.

L'enchaînement des deux monomères de l'alginate donne trois types de blocs qui peuvent être formés le long de la chaîne avec différentes longueurs :

- Un bloc homopolymère de résidus guluronates -G-G-G-G-, appelé bloc G.
- Un bloc homopolymère de résidus mannuronates -M-M-M-M-, appelé bloc M.
- Un bloc des résidus mannuronates et guluronates -M-G-M-G-, appelé bloc MG ou GM.

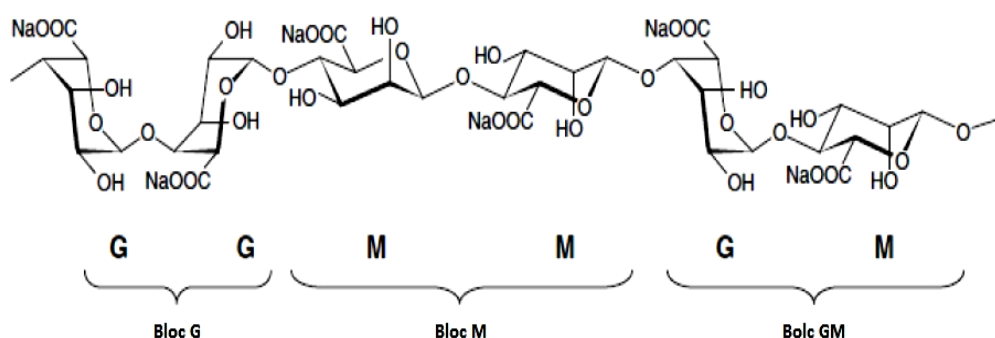


Figure I.2 : Structure chimique de l'alginate de sodium et exemple de distribution des blocs.

La conformation des cycles monomères peut être déterminée par diffraction des rayons X [27, 28]. L'étude d'alginate riches en mannuronate et en guluronate a montré que les blocs guluronate ont une conformation chaise $1C_4$ (les carbones 1 et 4 sont respectivement au-dessus et en dessous du plan moyen de la molécule) alors que les blocs mannuronate ont

une conformation chaise $4C_1$. De plus, les alginates possèdent les quatre types de liaisons glycosidiques possibles : diéquatorial (blocs M), diaxial (blocs G), équatorial-axial (blocs MG) et axial-équatorial (blocs GM) [29].

Ces différentes conformations provoquent des propriétés structurales particulières pour les différents blocs. En particulier, les blocs M prennent une forme de ruban plat du fait de la linéarité des dimères MM, alors que les blocs G ont une forme de ruban plissé, les dimères GG ayant une forme hémisphérique.

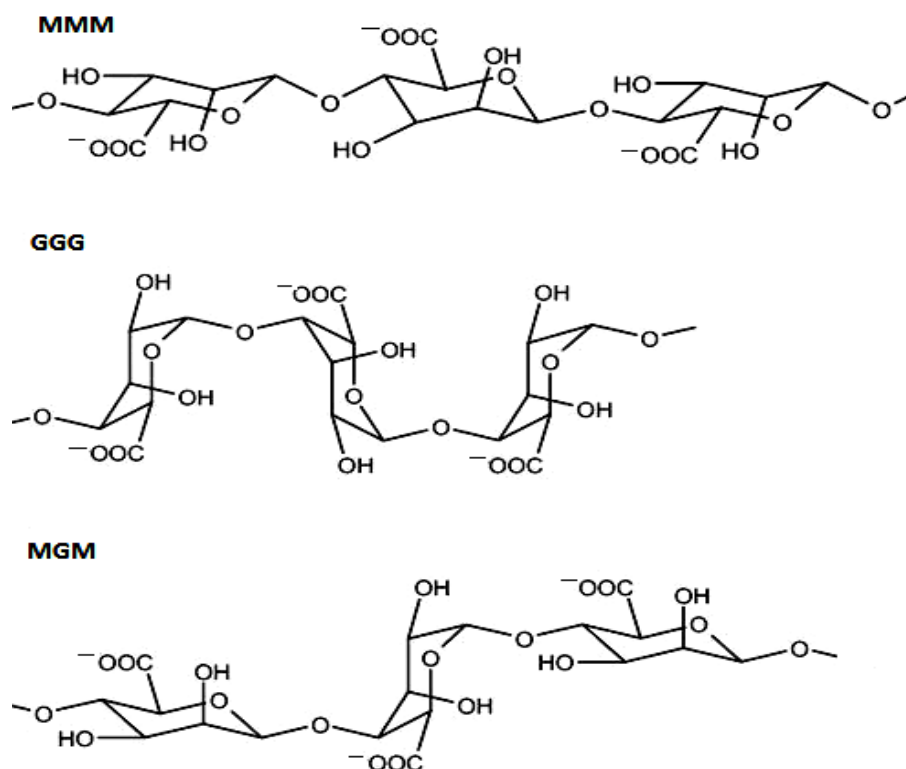


Figure I.3: Conformation des blocs M et G au sein de la chaîne d'alginate.

I.2.1.3. Procédé d'extraction de l'alginate

Dans les algues brunes, les alginates sont présents sous forme de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction est de convertir ces sels insolubles en sels de sodium soluble. L'algue pourrait être traitée par une solution alcaline, le processus étant alors un échange d'ions [30].

En industrie, il existe deux protocoles classiquement utilisés pour extraire les alginate, la méthode dite directe et la méthode dite indirecte, qui reprennent toutes les deux le principe du prétraitement acide suivi d'une extraction alcaline. C'est le mode de précipitation utilisé ensuite qui différencie la méthode directe de la méthode indirecte. Le choix de l'une ou l'autre est lié à l'espèce d'algue traitée [31].

I.2.1.3.1. Opérations communes aux deux procédés

a) Préparation de la matière première

C'est généralement le formol qui est utilisé, car il présente plusieurs avantages : il est peu coûteux, il provoque une dépigmentation des algues (amélioration de la blancheur du produit final) et une libération des phénols. Les algues sont plongées dans un bain de formol à environ 1% puis stockées. Avant utilisation, les algues sont rincées, puis découpées en fragments de 20 à 30 cm de longueur pour faciliter le transport par pompage. Si les thalles ont été conservés sèches, il faut les réhydrater.

b) Formation de l'alginate de sodium

L'alginate est extrait des algues par précipitation/solubilisation, selon un procédé d'échange d'ions. Les étapes de lixiviation et de carbonatation décrites ci-après permettent de transformer les alginate insolubles en sel de sodium soluble dans l'eau.

- **Lixiviation ou acidification** : Les algues sont immergées dans une solution d'acide sulfurique à environ 0,5N pendant plusieurs heures. Les sels d'alginate insolubles situés dans les cellules de l'algue passent sous forme d'acide alginique insoluble et les ions calcium, sodium et magnésium sont libérés sous forme de sulfates avec les eaux de rinçage. Deux à trois rinçages à l'eau douce sont nécessaires.



- **Carbonatation** : Les algues sont immergées dans une solution de carbonate de sodium à environ 4 %. L'acide alginique insoluble présent dans les cellules de l'algue réagit avec le carbonate de sodium pour donner de l'alginate de sodium soluble, qui passe en phase aqueuse. Au terme de cette opération, on obtient un « jus de

carbonatation » : la matière algale est décomposée sous forme de particules en suspension dans la solution d'alginate de sodium. Suivant l'espèce d'algue traitée et la gamme de viscosité que l'on désire obtenir pour le produit final, on peut faire varier la température et le temps de contact. Pour *Laminaria digitata*, on préfère opérer à froid ou à 25-30°C de façon à préserver une haute viscosité.

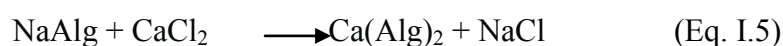


- **Flottation et filtration** : Il s'agit de séparer la solution d'alginate de sodium des particules de matière algale en suspension. Théoriquement, la séparation pourrait se faire par simple filtration. En fait, les particules de cellulose et autres composés insolubles sont si fins et si mucilagineux qu'ils colmatent rapidement les filtres. Dans l'industrie, on utilise le plus couramment l'émulsification (injection d'air dans le jus de carbonatation dilué) puis la flottation. En laboratoire, on utilise le plus souvent la centrifugation.

I.2.1.3.2. Opérations spécifiques à chaque procédé [31]

a) Méthode indirecte : précipitation par le chlorure de calcium

- **Formation de l'alginate de calcium** : Le but de l'extraction consiste à obtenir l'alginate de sodium ou l'acide alginique sous forme solide. Alors que l'évaporation semblerait la solution la plus simple (mais elle dégrade la qualité du produit), on préfère passer par un précipité d'alginate de calcium. On verse la solution d'alginate de sodium dans une solution de chlorure de calcium à 10 % : On obtient un précipité fibreux qui peut être séparé sur un écran métallique arrosé d'eau. La précipitation doit être faite en continu dans un mixer linéaire sur lequel arrive un courant d'alginate de sodium et de chlorure de calcium, ou en une seule masse dans un pétrin.



- **Blanchiment** : Cette opération ne sera nécessaire que si l'acide alginique obtenu n'a pas une couleur blanche. Mieux vaut réaliser cette opération sur l'alginate de calcium qui est plus résistant que l'acide alginique. On fait alors appel à une solution d'hypochlorite de sodium, NaOCl. Lorsque la coloration voulue est atteinte, on sépare

l'alginate de calcium de l'eau sur un filtre écran et on rince abondamment la phase solide pour éliminer l'excès de NaOCl.

- **Formation de l'acide alginique :** On opère dans trois bassins remplis d'une solution d'acide (H₂SO₄ ou HCl 0,5N) diluée. On introduit l'alginate de calcium dans le premier bassin; après 30 minutes d'agitation, on sépare par passage sur filtre-écran. On procède de la même façon dans les deux autres bassins. Normalement, on obtient un acide alginique sans calcium; on peut toutefois modérer le traitement décrit pour augmenter le pouvoir épaississant.
- **Déshydratation de l'acide alginique :** On utilise un filtre-presse: l'acide alginique est poussé contre une paroi percée de trous très fins permettant l'écoulement de l'eau. A la sortie de la presse, l'acide alginique contient 25% de matière solide.
- **Conversion acide alginique-alginate de sodium :** Cet acide alginique humide est mélangé dans un mixer à un produit alcalin, le plus souvent du carbonate de sodium. La réaction peut être activée par la température: on travaille le plus souvent à 50°C. La pâte est extrudée à travers des orifices de 5 millimètres de diamètre et les cordons d'alginate ainsi obtenus sont coupés en morceaux. Le séchage se fait sur un tapis roulant vibrant formé d'une toile grillagée à travers laquelle passe de l'air chaud.



b) Méthode directe : précipitation acide [32]

C'est le procédé utilisé en France pour *Laminaria digita*.

- **Blanchiment :** Ce traitement est également réalisé de préférence en milieu alcalin pour éviter d'abaisser le pouvoir épaississant de l'acide alginique. Mais, dans le cas d'extraction par acidification directe, l'alginate de sodium se trouve en solution très diluée. La quantité d'hypochlorite de sodium nécessaire serait donc très importante et coûteuse. Les industriels préfèrent alors attendre la dernière opération où l'acide alginique à 25 % de matière solide sera transformé en pâte d'alginate de sodium.

- **Formation de l'acide alginique :** La solution clarifiée d'alginate de sodium est traitée par une solution d'acide chlorhydrique ou sulfurique: un précipité gélatineux, non filtrable dans cet état, se forme progressivement. Pour arriver à séparer les deux phases, on a pris la précaution de laisser un excès de carbonate de sodium dans la liqueur d'alginate. Sous l'effet de l'acide, le carbonate se décompose en libérant du gaz carbonique qui se prend dans les fibres d'acide alginique en formation et les amène à la surface où se forme une écume blanchâtre.
- **Déshydratation :** Le gel obtenu après l'acidification contient à peine 1 à 2 % de matière solide; il est de plus très hydrophile. Il faut le déshydrater avant la conversion en alginate de sodium; selon les cas, on peut utiliser un filtre-presse, la centrifugation, l'alcool.
- **Conversion en alginate de sodium :** Le gel d'acide alginique à 20 % de matière sèche est mis dans un mélange alcool-soude à 40 %. La neutralisation est longue à obtenir car l'alginate et l'acide alginique ne sont pas solubles dans l'alcool. Quand la valeur du pH atteint 6, la neutralisation est atteinte. Le produit obtenu après neutralisation est mis à égoutter: il est ensuite écrasé, séché à chaud avec récupération des vapeurs d'alcool. Il est ensuite réduit en poudre plus ou moins fine selon le débouché visé.

I.2.1.4. Propriété gélifiante de l'alginate, modèle de la boîte à œufs

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement, ayant la capacité de former un hydrogel en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylates portées par les chaînes d'alginate.

La gélification ionotropique de l'alginate est liée à son affinité pour certains ions par formation de liaisons sélectives [26, 33]. En effet, les chaînes de polymère d'alginate interagissent avec les cations bivalents ou trivalents (Fe^{3+} , Al^{3+}) pour former des hydrogels. L'affinité de l'alginate vis-à-vis des ions bivalents diminue dans l'ordre suivant: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn} > \text{Mn}$ [34]. Un travail relativement récent a démontré que les ions Mg^{2+} longtemps considérés comme des ions non gélifiants ou ayant une faible affinité pour l'alginate forment un hydrogel mais avec une cinétique de gélification relativement lente (2-3

heures) et dépendant fortement de la structure chimique de l'alginate [35]. Le calcium demeure le cation le plus couramment utilisé pour induire la formation de gel d'alginate.

Les étapes de la réticulation ionique de l'alginate sont schématisées dans la figure I.4 suivante.

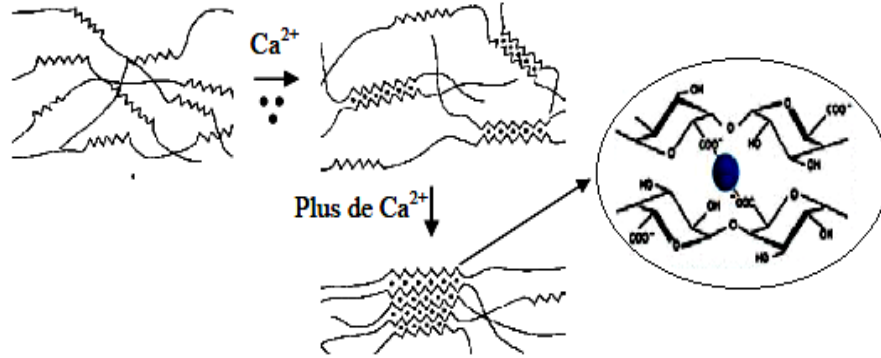


Figure I.4 : Mécanisme de gélification de l'alginate en présence d'ions calcium.

Deux blocs G ou MG de deux chaînes de polymères adjacentes peuvent être réticulés en présence d'un cation bivalent par des interactions électrostatiques entre deux groupements carboxyliques COO^- du polysaccharide. Lorsque deux brins de polymère sont face à face, la conformation des blocs G ou MG forment des cavités dans lesquelles viennent se loger les ions Ca^{2+} . Cette dimérisation des blocs est appelée structure type "boite d'œufs" [36]. La formation de gel est induite par des interactions entre les blocs G qui s'associent pour former des jonctions fortes en présence de cations bivalents. En plus de blocs G, les blocs MG participent également formant des jonctions plus faibles. Une représentation schématique des trois types de jonctions possibles dans un hydrogel d'alginate est présentée sur la figure I.5 [37].

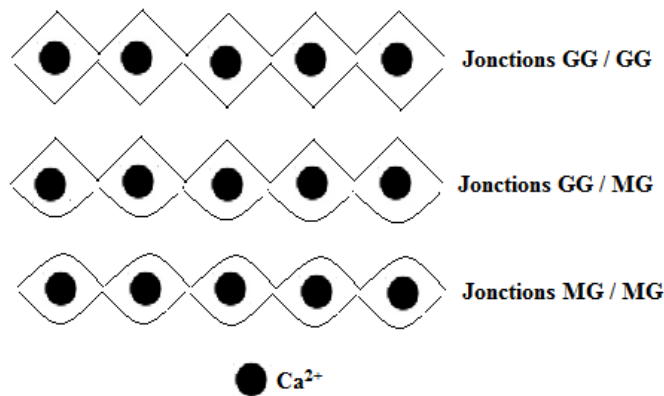


Figure I. 5 : Points de jonction possibles dans un hydrogel d'alginate.

Il existe deux approches de préparation d'hydrogel d'alginate par réticulation ionique :

- Une approche dite par « gélification externe » dans lequel les ions de réticulation diffusent vers la solution d'alginate à partir d'une solution externe. Elle permet une gélification très rapide de la solution d'alginate mais les hydrogels formés ne sont pas homogènes.

- Une approche dite de "gélification interne ou *in situ*", où la source de calcium initialement sous forme insoluble (CaCO_3 , CaSO_4 ,...) est dispersée dans la solution d'alginate. Ces ions sont par la suite libérés de façon contrôlée typiquement par diminution progressive du pH (par solubilisation donc de la source de calcium) qui déclenche la libération des ions dans la solution d'alginate. La diminution progressive du pH est généralement obtenue par ajout de lactones à hydrolyse lente telle que la δ -gluconolactone (GDL). Il est également possible de contrôler le pH final du gel d'alginate en maîtrisant le ratio (CaCO_3 / GDL) [38].

I.2.1.5. Préparation des billes d'alginate

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont :

- **La synthèse par extrusion** [39, 40]: une solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation.

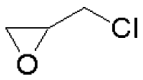
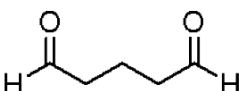
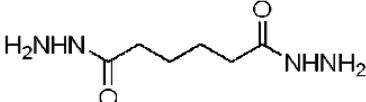
- **La gélification d'un aérosol** [41]: cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.

- **La synthèse en microémulsion** [42, 43]: cette méthode conduit à la synthèse de billes de taille micrométrique. Elle repose sur la dispersion d'une solution aqueuse d'alginate au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles.

Bien que la gélification ionotropique soit le moyen le plus répandu pour préparer des gels d'alginate, le besoin de moduler les propriétés physiques, en particulier le comportement mécanique des gels, a conduit à l'utilisation de réticulants chimiques. Les réticulants chimiques utilisés sont de nature variée, mais possèdent des traits communs : deux fonctions réactives distinctes, de façon à pouvoir réagir avec deux chaînes différentes et un squelette carboné souple afin de conférer au gel une certaine élasticité au niveau des zones de jonction [44].

Généralement, un gel d'alginate de calcium est utilisé comme précurseur lors de la préparation de ces gels. Ceci permet de conserver la forme obtenue lors de la phase de gélification ionotropique. Parmi les réticulants couramment utilisés, on trouve l'épichlorohydrine, le glutaraldéhyde et l'acide adipique dihydrazine.

Tableau I. 1 : Structure chimiques des réticulants classiquement utilisés pour former des gels d'alginate.

Epichlorohydrine	Glutaraldéhyde	Acide adipique dihydrazine
		

Ces différents constituants réagissent au niveau des zones de jonction déjà établies où deux monomères G sont rapprochés autour d'un cation divalent. Les fonctions réactives des réticulants réagissent alors avec les fonctions carboxylate ou hydroxyle des monomères G, selon la nature de l'agent réticulant.

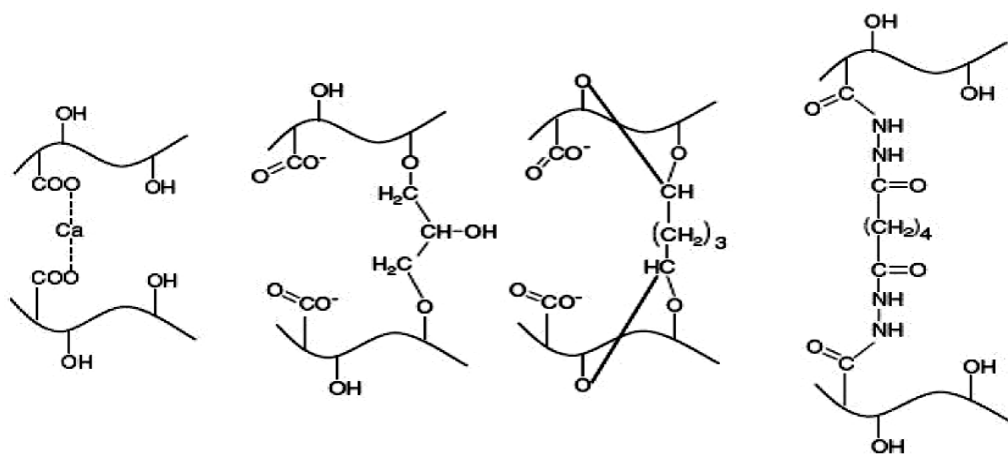


Figure I. 6 : Réticulation de l'alginate [45]. Le réticulant est, de gauche à droite : cations Ca^{2+} , épichlorohydrine, glutaraldéhyde et acide adipique dihydrazine.

Les gels d'alginate se présentent sous différentes formes. Selon le procédé utilisé, il est possible d'obtenir des billes de taille variable [40, 46], des films d'épaisseur contrôlée [47] ou des fibres [48].

I.2.1.6. Applications générales de l'alginate

Grâce à ces propriétés physico-chimiques, l'alginate est exploité dans différentes filières industrielles : pharmaceutique, agroalimentaire, industrie de papier, et de textile.... Le tableau suivant regroupe les principales applications de l'alginate dans les différents secteurs industriels.

Tableau I. 2 : Application de l'alginate dans les différents secteurs industriels [49, 50].

Application	Rôle de l'alginate
Industrie pharmaceutique et biotechnologies (5%)	Encapsuler et contrôler la diffusion et la libération des principes actifs et d'autres produits chimiques. Epaississant des pommades. Gélifiant dans les pâtes à empreinte dentaire. Stabilisateur d'émulsion. Agglomérant dans les comprimés. pansements
Industrie agroalimentaire (30%)	Agent texturant (épaississant ou gélifiant) : confitures, jus de fruits, sauces (moutarde, mayonnaise), potages, produits laitiers, stabilisateur dans les crèmes glacées (empêche la formation de cristaux).
Industrie du papier (5%)	Agglomérant pour les fibres, apprêt de surface, Epaississant et stabilisant dans les colles Agent filmogène Amélioration de l'uniformité de surface. Amélioration de la prise d'encre et d'imprimabilité.
Industrie textile (50%)	Epaississant pour les pâtes d'impression, Epaississant et stabilisateur des teintures, Agent d'imperméabilisation, Agent plastifiant et filmogène.
Divers (10%)	Epaississant dans les produits de beauté et pâtes à dentifrice, stabilisateur pour les peintures et vernis, Flocculant en traitement des eaux, Agglomérant pour les électrodes de soudure, Agent absorbant dans les couches pour bébé.

I.2.1.7. Applications de l'alginate dans le domaine de traitement des eaux

Depuis quelques années, plusieurs types d'adsorbants de natures différentes ont été préparés sous forme de billes à base d'alginate. L'objectif principal étant de les utiliser dans la dépollution des eaux. En effet, d'un point de vue pratique, il est bien plus facile de manipuler des billes gélifiées sphériques que les poudres.

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux [39] en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. Ce mécanisme a par exemple été mis en valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium par Fourest *et al.* [51]. Les auteurs montrent que lorsque les sites carboxylate de l'alginate sont masqués par une estérification, la capacité d'adsorption chute notablement. De telles études précisent et complètent les observations faites en utilisant directement les cellules d'algues par Kuyucak *et al.* [52]. Lors de leur étude de la biosorption du cobalt par ces cellules, un relargage dans la solution d'ions calcium, potassium et sodium est observé parallèlement à l'entrée des ions cobalt.

La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en décontamination. Ainsi, l'équipe de F. Veglio [53] a pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des ions cuivre (II), Asthana *et al.* [54] ont utilisé un système similaire pour adsorber des cations nickel (II), alors que Papageorgio *et al.* [55] ont étudié la fixation de cations cadmium. Enfin, l'adsorption de quelques molécules organiques a également été étudiée : nitrophénol [56] ou déchets de tannerie [57].

Dans le domaine de l'adsorption de polluants organiques, de nombreux travaux ont été effectués sur la décoloration des eaux polluées par les colorants. Ces derniers qui sont visibles dans l'eau, même à de très faibles concentrations, sont conçus pour être stables chimiquement et très persistants dans les milieux naturels. Dans ce contexte plusieurs auteurs ont utilisé des billes d'alginate de calcium pour l'adsorption de quelques colorants tels que le bleu de méthylène [58], le méthyle orange [59], le vert de malachite [60] et le noir de basique [61].

L'usage des billes composites à base d'alginate dans l'adsorption et la rétention des métaux et des produits phytosanitaires est également cité dans différents travaux. Ainsi,

Lazaridis et *al.* [62] ont mis en place un matériel adsorbant sous une forme de billes composites alginate-goethite. La capacité d'adsorption de ces matériaux vis à vis du Cr (III) et du Cr (VI) a été évaluée. L'étude de la rétention de l'atrazine et de l'isoproturon a été réalisée sur une colonne remplie d'une couche de matériau composé de bentonite encapsulée dans des alginates [63].

Pourjavadi et *al.* [64] ont préparé et caractérisé un matériau adsorbant hydrogel composite composé d'alginate, de kaolinite et d'acrylate de sodium. Récemment des billes issues de l'encapsulation du kaolin, de la bentonite et de l'amidon avec l'alginate ont été synthétisées [65]. Elles ont été ensuite utilisées dans l'étude de l'adsorption et de la désorption du dithiocarbamate.

Une technologie innovante qui retient l'attention est l'utilisation de matériaux magnétiques à base d'alginate pour la séparation des contaminants d'un effluent. Dans les applications environnementales, la séparation magnétique peut être une méthode prometteuse pour la purification des eaux. Cette méthode, qui ne produit pas de contaminants tels que les flocculants, a la capacité de traiter une grande quantité d'eaux usées dans un délai court [66]. Par exemple, des billes composites d'alginate- charbon actif – ligands magnétiques [67] se sont avérées efficaces pour l'adsorption de colorants notamment le bleu de méthylène.

Dans le but d'améliorer encore ses propriétés adsorbantes et d'élargir ses applications dans le domaine de traitement des eaux, l'alginate a été modifié chimiquement par réticulation ou par greffage. R. Vincent et *al.*[68] ont préparé des billes d'alginate magnétiques réticulées par l'épichlorohydrine pour l'élimination de deux colorants, le bleu de méthylène et le méthylorange. Les résultats de cette étude ont montré que la modification chimique par l'épichlorohydrine a amélioré la capacité d'adsorption des billes d'alginate. Récemment l'équipe de A. Salisu et *al.*[69] a utilisé des billes d'alginate greffées par l'acrylonitrile pour l'élimination d'un polluant modèle, le bleu de méthylène, en solutions aqueuses.

Pour récapituler, les tableaux suivants résument quelques travaux réalisés pour l'élimination des différents polluants en utilisant des adsorbants à base d'alginate.

Tableau I.3 : Adsorption des éléments traces métalliques par des adsorbants à base d'alginate.

Ion métallique	Adsorbant	Année / Référence
Cu ²⁺	- Billes d'alginate composites (AS/Argile)	2014 / [70]
	-Billes d'alginate	2015 / [71]
	- Solution d'AS	2016 / [72]
	-Aérogels d'alginate de calcium modifiés par l'éthylènediamine	2017 / [73]
	-Composite (AS/silice enrobée avec l'oxyde de titane)	2018 / [74]
Pb ²⁺	-Billes d'alginate	2015/ [71]
	-Aérogels d'alginate de calcium modifiés par l'éthylènediamine	2017 / [73]
	-Composite (AS/silice enrobée avec l'oxyde de titane)	2018 / [74]
Cd ²⁺	-Billes d'alginate composites (AS/Déchets de tournesol)	2013 / [75]
	-Billes d'alginate composites (AS/Charbon actif)	2015 / [76]
	-Composite (AS/silice enrobée avec l'oxyde de titane)	2018 / [74]
	-Alginate extrait des algues brunes « <i>Sargassum filipendula</i> »	2018 / [77]
Ni ²⁺	- Billes d'alginate	2015 / [71]
	- Billes d'alginate composites (AS/Carbone de taille nanométrique)	2015 / [78]
Co ²⁺	-Billes d'alginate composites (AS/Nano graphite)	2014 / [79]
	-Billes d'alginate modifiées	2018 / [80]
Mn ²⁺	-Billes d'alginate composites (AS/Nano graphite)	2014 / [79]
Zn ²⁺	-Composite (AS/silice enrobée avec l'oxyde de titane)	2018 / [74]
U ⁶⁺	- Billes d'alginate composites (AS/Biomasse bactérienne)	2010 / [81]
B ³⁺	- Billes d'alginate	2013 / [82]
Ba ²⁺	-Billes d'alginate composites (AS/PVA/particules magnétiques)	2015 / [83]
Cs ⁺	-Microbilles (AS/ montmorillonite)	2018/ [84]

Tableau I. 4 : Adsorption des colorants par des adsorbants à base d'alginate.

Colorant	Adsorbant	Année / Référence
Rouge réactive 198	-Billes d'alginate composites (AS/ argile)	2015 / [85]
Victoria bleu	-Billes d'alginate de Barium	2013 / [86]
Bleu de méthylène	-Billes d'alginate composites (AS/ bentonite / charbon actif)	2015 / [87]
	-Billes d'alginate de calcium / organobentonite	2016 / [88]
	- Billes d'alginate composites (AS/Argile)	2018 / [89]
Vert malachite	-Billes d'alginate composites (AS/ argile/PVA)	2016 / [90]
Rhodamine 6G	-Billes d'alginate composites (AS/ charbon actif)	2015 / [85]
Violet de méthyle	-Nanocomposite (AS/ acide acrylique/nanoparticules de TiO ₂)	2018 / [91]

Tableau I. 5 : Adsorption des molécules organiques et des polluants anioniques par des adsorbants à base d'alginate.

Polluant	Adsorbant à base d'alginate	Année / Référence
Composés phénolés	Billes d'alginate composites (AS/ argiles pontées à l'aluminium)	2014 / [92]
	Billes d'alginate composites (AS/ chitosane)	2015 / [93]
Toluène	Billes d'alginate composites (AS/ Zéolite/charbon actif)	2009 / [94]
Chlorobenzène	Billes d'alginate composites (AS/ Ni-Fe nanoparticules)	2015 / [95]
N, N-diméthylformamide	Billes d'alginate composites (A/PVA/Cellules (<i>Ochrobactrum</i> sp. DGVK1))	2012 / [96]
Acides humiques	Billes d'alginate composites (AS/chitosane)	2014 / [97]
Fluorure	Billes d'alginate composites (AS/ oxyde ferrique hydraté (HFO))	2013 / [98]
Phosphates (PO_4^{3-})	Billes d'alginate composites (AS/ PVA)	2014 / [99]
Nitrates (NO_3^-)	Billes d'alginate composites (AS/ PVA/ HDL (hydroxyde double lamellaire))	2014/ [100]

I.2.2. 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 présente 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. Sous sa forme commerciale, le chitosane, provient essentiellement de la désacétylation de la chitine.

I.2.2.1. Découverte de la chitine et du chitosane

La chitine a été découverte en 1811 par H. Braconnot durant ses études sur les champignons [101]. Cette découverte a eu lieu 30 ans avant celle de la cellulose. Le terme *chitine* (mot grec qui signifie tunique ou enveloppe) a été proposé pour la première fois, en 1823, par C. Odier, qui n'était pas au courant des travaux de Braconnot et qui a trouvé la chitine dans le scarabée [102]. En 1859, C. Rouget a découvert le chitosane après avoir traité

la chitine par une solution concentrée et chaude de KOH. Il a logiquement proposé de nommer ce nouveau produit chitine modifiée [103]. En 1894, F. Hoppe-Seiler, qui ignorait les travaux de Rouget a proposé de donner à ce dérivé le nom du chitosane [104]. Ce nom, qui est largement utilisé dans le langage scientifique, est à l'origine d'un problème de nomenclature, puisqu'il existe une seule structure chimique avec deux noms qui dépendent, en fait, du degré de désacétylation (DDA) [105].

Bien que la chitine et le chitosane soient connus depuis le 18^{ème}, les recherches ont réellement commencé à partir des années 1930. A cet effet, on peut signaler les 9 brevets pris en 1936 par G.W. Rigby, employé de la société Du Pont de Nemours et Co [106]. Cependant, les recherches ont véritablement démarré après la seconde guerre mondiale (dès 1950) pour s'amplifier à partir des années 1970 [107, 108]. Différents raisons peuvent expliquer ces différents « trous » historiques [107, 109]. En effet, les problèmes majeurs rencontrés dans la chimie de la chitine résident non seulement dans sa préparation et son mode d'extraction, mais également dans sa mise en œuvre liée à la difficulté de mise en solution du fait de son insolubilité.

A partir des années 1970, la chitine et le chitosane ont commencé à susciter un réel intérêt en raison notamment des grandes quantités de déchets que produisaient les conserveries de crustacés. Les gouvernements, notamment américain et japonais, ont alors cherché à valoriser ces déchets et ont lancé les premiers programmes de recherches. De nombreux brevets sur les procédés d'obtention, de modification et d'utilisation de la chitine et du chitosane [107-109]. Actuellement, ces biopolymères font l'objet de nombreuses recherches.

I.2.2. 2. Préparation du chitosane à partir de la chitine

Les techniques actuelles permettent, à partir des déchets, d'aboutir à une déminéralisation et à une déprotéinisation convenables de la carapace et donc à une chitine partiellement purifiée. On peut ensuite, en fonction des exigences, procéder à des purifications supplémentaires afin d'obtenir un produit ultra-pur débarrassé de toute protéine. En partant de la chitine, on peut également moduler à souhait le degré d'acétylation et la masse molaire du polymère, pour obtenir des chitosanes variés grâce à des hydrolyses basiques contrôlées.

a) Extraction de la chitine

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments minéraux (démminéralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment).

• Démminéralisation

La démminéralisation est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique à des concentrations de 1 à 10 mol/l. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante. Pendant le processus de démminéralisation, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone suivant la réaction ci-dessous :



Des études récentes de Percot A et al. [110] ont montré que la démminéralisation pouvait être effectuée en 15 minutes à la température ambiante, avec un excès d'acide chlorhydrique 0,25 mol/l et la déprotéinisation réalisée avec une solution de NaOH 1 mol/l pendant 24 heures à 70°C.

Une autre étude réalisée par Mahlous et ses collaborateurs [111] montre que la démminéralisation peut être effectuée au bout de 3 heures avec une solution d'acide chlorhydrique 1N à la température ambiante après exposition de la masse exosquelette à des radiations gamma (γ) du cobalt avec une dose de 25 KGy/min.

• Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄, de concentrations de 0,1 à 5 mol/l. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-140°C). No et Meyers [112] ont rapporté que la proportion du solide à la solution alcaline allant de 1:10 à 1:20 (w/v) est recommandée pour que l'élimination des protéines soit efficace.

Mahlous et ses collaborateurs [111] ont rapporté que le traitement de la masse exosquelette par des radiations gamma (γ) du cobalt avec une dose de 25 KGy/min réduit la durée de l'étape de déprotéinisation d'un facteur de 3 avec une solution de NaOH à 1N et à 85°C comparé à une masse non irradiée.

Pendant le processus de déprotéinisation, la formation de mousse peut se produire mais la mousse n'est pas intense comme celle du processus de déminéralisation. Shahidi et Synowiecki [113] ont suggéré que la déprotéinisation est optimale en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont le pH doit être plus bas que le point isoélectrique des protéines pour qu'elles précipitent.

- **Blanchiment**

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin [114]. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Fox [115] a détecté un dérivé de β -carotène solidement relié à la chitine de l'exosquelette des crabes rouges. Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO_4 , NaClO , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou H_2O_2). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes.

Durant le processus de blanchiment, le réactif utilisé ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane. No et al. [114] ont pu fabriquer la chitine quasiment blanche par l'extraction avec l'acétone et le séchage pendant 2 heures à la température ambiante, suivi par le blanchiment en utilisant une solution 0,315% d'hypochlorite de sodium pendant 5 minutes avec un rapport du solide au solvant (1:10, w/v). Sans l'extraction préalable par l'acétone, le blanchiment doit être effectué plus de 1 heure pour aboutir à un produit blanc acceptable commercialement.

Du fait de sa forte cristallinité, la chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation. En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanol, et dans des mélanges tels que le N-N diméthylacétamide qui contient 5 à 8% du chlorure de lithium (LiCl) [116], le diméthylformamide/chlorure de lithium ou l'acide trichloroacétique / dichloroéthane [117]. Récemment on a rapporté un nouveau solvant de la chitine qui est le méthanol saturé par le chlorure de calcium dihydraté

[116]. De nombreux dérivés de chitine ont été préparés dans le but d'améliorer la solubilité, le plus simple étant le chitosane obtenu par désacétylation.

b) Préparation du chitosane par désacétylation de la chitine

Si l'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable, l'étape la plus délicate reste la désacétylation qui nécessite de substituer suffisamment les groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut entraîner une réduction excessive de longueur de chaîne du polymère. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur l'élévation de température, il est donc possible d'obtenir différents chitosanes à partir d'une même chitine. Un DDA inférieur à 10 % est rarement atteint par un procédé simple, la désacétylation totale nécessite plusieurs étapes. L'échantillon étant soit lavé, soit dissous et reprecipité entre deux cycles.

La désacétylation de la chitine, qui consiste à substituer le groupement acétyle par un atome d'hydrogène, donne du chitosane comme résidu. Si l'étape de désacétylation est répétée plus d'une fois, le DDA peut atteindre les 95-96%. Si une désacétylation complète est obtenue après plusieurs étapes du processus, la longueur des chaînes devient relativement petite à la fin du traitement. Pour éviter ce problème, l'utilisation du thiophenolate de sodium a été proposée. Ce dernier joue un rôle de catalyseur de la réaction tout en protégeant les chaînes du polymère de la dégradation.

La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou potassium (KOH) concentré (40-50 %) à une température ≥ 100 °C, pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine [112]. Muzzarelli [118] a rapporté que la désacétylation ne peut pas être réalisée avec un réactif acide. Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine telle que les radiations [111], l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline et la taille des particules. Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique,...). L'équation suivante montre la réaction de désacétylation de la chitine.

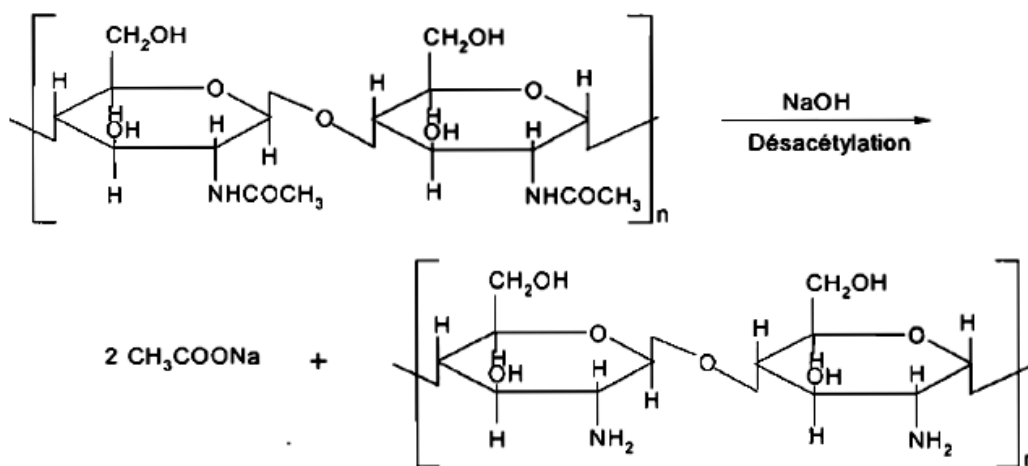


Figure I. 7 : Désacétylation de la chitine, formation du chitosane.

La procédure générale pour l'obtention du chitosane à partir de la chitine est résumée dans la figure I.8.

I.2.2. 3. Structure chimique du chitosane

Le chitosane, dérivé désacétylé de la chitine, est un copolymère linéaire flexible, sa structure chimique résulte de l'enchaînement d'unités de répétition N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine liées en β (1- 4). Il se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière des champignons et chez quelques insectes. La chitine est ainsi la source la plus importante du chitosane.

La chitine et le chitosane peuvent être représentés par une structure chimique unique (Figure I. 10) qui correspond à des séries de copolymères liés par des liaisons β -(1-4) où l'un ou l'autre des deux groupements $-NH_2$ et $-NH-CO-CH_3$ est présent sur le carbone-2 de chaque unité glycosidique. Ces deux biopolymères se distinguent par le degré d'acétylation (DA). En général le terme chitosane est donné à tout copolymère dont le DA est inférieur à 50 % [119].

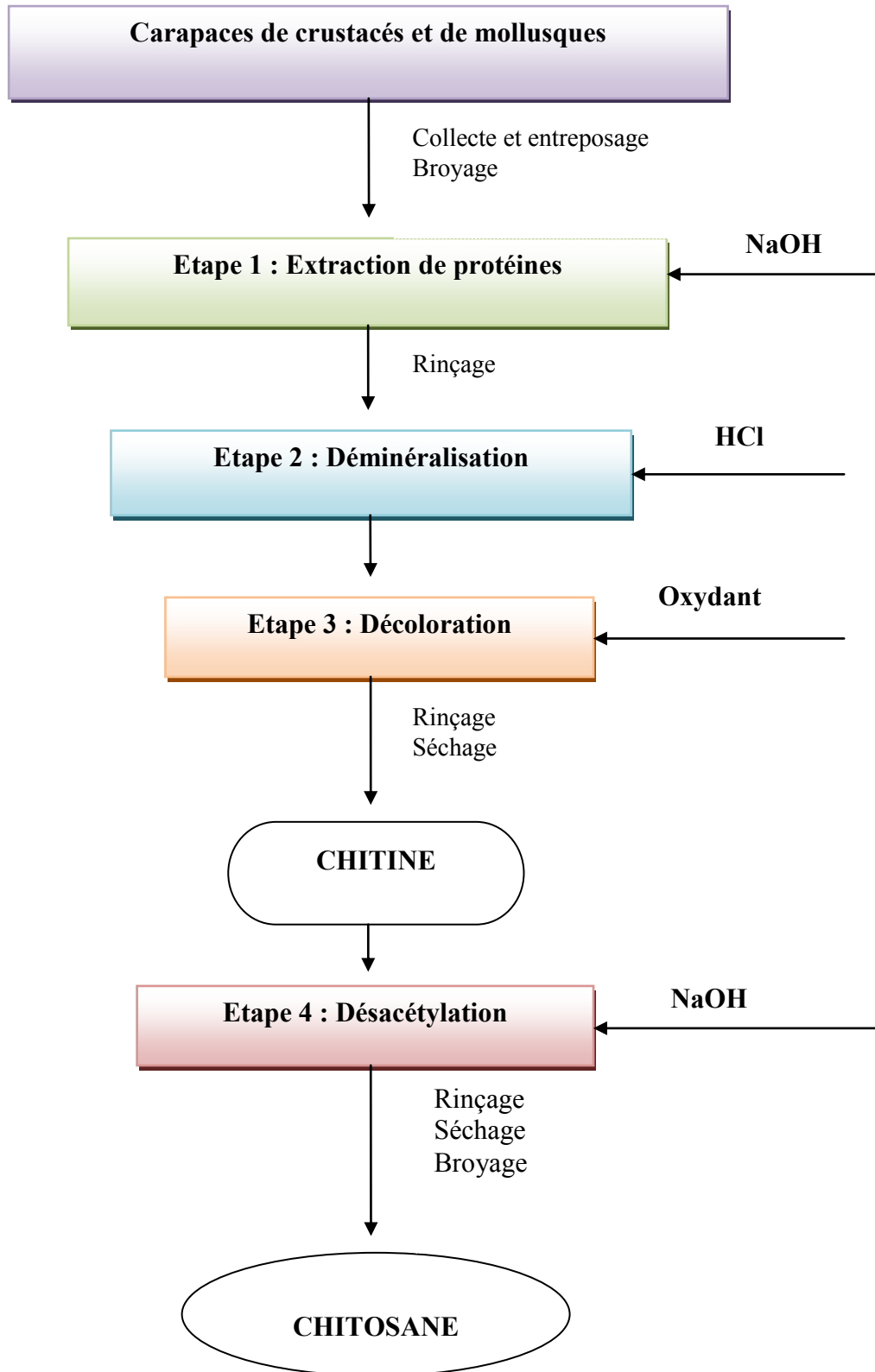


Figure I. 8 : Méthode de production de la chitine et du chitosane.

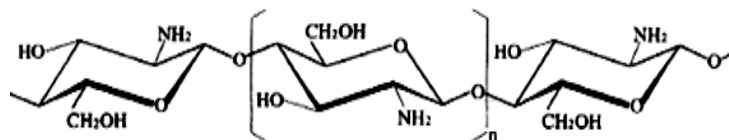


Figure I. 9 : Structure chimique du chitosane.

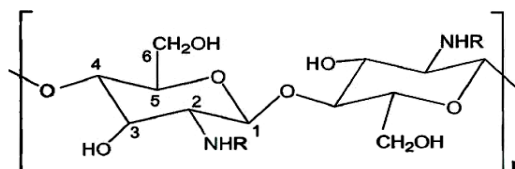


Figure I. 10 : Structure chimique de la chitine et du chitosane. R = H ou COCH₃.

I.2.2. 4. Propriétés du chitosane

- **Solubilité**

Le chitosane est insoluble dans l'eau, les solutions concentrées d'acides minéraux, les bases et les solvants organiques. Dans les acides organiques dilués, la protonation des groupes aminés provoque la solubilisation du chitosane suivant l'équation [120] :



La solubilisation du chitosane en milieu acide est attribuée à la rupture des liaisons hydrogène entre les chaînes de polymère [121]. Cette solubilité dépend toutefois de l'acide utilisé. Le chitosane est ainsi partiellement soluble dans les acides dilués comme les acides chlorhydrique, nitrique, phosphorique à l'exception de l'acide sulfurique [109].

- **Viscosité**

La dissolution du chitosane dans les acides organiques permet d'obtenir des solutions visqueuses du biopolymère. La viscosité de ces solutions augmente avec la concentration en chitosane et lorsque la température diminue [109]. Dans une solution d'acide chlorhydrique 0,01 M, avec du chitosane désacétylé à 83%, Chen et Tsaih [122] montrent que la viscosité intrinsèque des solutions diminue de façon linéaire lorsque la température augmente quelle que soit la masse moléculaire du chitosane. D'autres facteurs influent sur la viscosité des solutions de chitosane : le degré de désacétylation, la masse moléculaire, la concentration en chitosane ainsi que la force ionique et le pH du milieu [109]. En outre, la viscosité des

solutions diminue avec le temps, de manière rapide durant les premières heures si bien que la viscosité est habituellement donnée après 24 heures de mise en solution. La conservation du chitosane en solution semble poser des problèmes, le chitosane se dégrade en fonction du temps par hydrolyse des liaisons β (1-4) entre les monomères [109].

La connaissance de la viscosité permet d'accéder à la masse moléculaire du chitosane par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [123] :

$$[\eta] = KM_w^a \quad (\text{Eq. I. 9})$$

Avec:

M_w : masse moléculaire du soluté polymère supposé isomoléculaire (g/mol)

$[\eta]$: viscosité intrinsèque extrapolée pour une concentration nulle en soluté (dL/g)

K et a : constantes caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée.

- **Cristallinité**

L'évaluation de la cristallinité du chitosane est d'une grande importance pour expliquer certaines caractéristiques au niveau de l'adsorption. Elle est en effet susceptible de contrôler l'accessibilité aux sites de sorption. L'arrangement des chaînes polymériques est conditionné par l'origine de la chitine. Trois types de chitine ont été identifiés : α -chitine (pour les crabes et les crevettes), β -chitine (pour les calamars) et γ -chitine (dans les cuticules de céphalopodes) qui correspondent respectivement à des arrangements antiparallèles, parallèles et alternés des chaînes de polymère. La Figure I. 11 illustre l'arrangement des chaînes polymériques de la chitine.

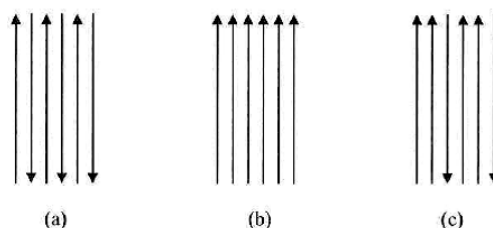


Figure I. 11 : Arrangement des chaînes polymériques de la chitine: (a) α -chitine (b) β -chitine (c) γ -chitine [109].

La chitine a présente de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires, responsables d'une plus faible solubilité par rapport à la chitine β [124]. Après extraction ou dissolution du polymère, la cristallinité est modifiée. Les interactions entre le chitosane et les ions

métallifères ou les acides provoquent d'importantes modifications au niveau de la cristallinité du matériau [125, 126].

Le chitosane est également une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) [127].

Autres la solubilité, la viscosité et la cristallinité, le chitosane présente de nombreuses propriétés intrinsèques, physiques, chimiques et biologiques, qui sont résumées dans le tableau I.6 suivant.

Tableau I.6 : Propriétés du chitosane.

Propriétés physiques et chimiques	Propriétés polyélectrolytes en milieu acide
<ul style="list-style-type: none"> - % azote élevé - Capacité de former des liaisons hydrogènes (pouvoir viscosifiant) - Réactivité des groupements amino et hydroxyle - Base faible (pKa~6,3) (caractère nucléophile de la fonction amine) - Insoluble dans l'eau et les solvants organiques - Soluble dans les solutions acides diluées - Conductivité ionique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Polyamine cationique (interaction avec les molécules anioniques) - Forte densité de charge - Excellent flocculant - Propriétés chélatantes et complexantes - Propriétés d'encapsulation
Propriétés biologiques	Autres
<ul style="list-style-type: none"> - Non-toxique - Biodégradable - Biocompatible - Bioadhésif (muco-adhésivité, formation de films biologiques) - Bioactif (activités antimicrobienne et antifongique, agents antiacide, antiulcère et antitumorale, propriétés anticoagulantes et anticholestérol). 	<ul style="list-style-type: none"> - Propriétés de rétention d'eau - Propriétés d'adhésion à des surfaces chargées négativement - Propriétés filmogènes

I.2.2. 5. Modification du chitosane

Le chitosane est un matériau qui peut être modifié de manière relativement facile par voie physique ou par voie chimique (greffage de groupements fonctionnels spécifiques). Ces modifications ont pour but d'augmenter les performances de fixation (augmenter les sites fonctionnels), d'améliorer la sélectivité (en apportant des groupements spécifiques qui

conduisent éventuellement à changer le mécanisme de fixation), d'accélérer le mécanisme de transfert (en minimisant la résistance aux mécanismes de transfert), de stabiliser le matériau (en limitant la dégradation ou la solubilisation du polymère), ou encore d'étendre le champ d'application du bioadsorbant (en modifiant en particulier la plage de pH).

a) Modifications physiques

La solubilité du chitosane en milieu acide permet de décliner le chitosane sous différentes formes. Le principe des procédés de transformation physique comprend une phase initiale identique pour tous les conditionnements développés [107, 109] : le chitosane est d'abord mis en solution en milieu acide, souvent en milieu acide acétique. Il est ensuite extrudé dans un fluide (air, gaz, solution...) au travers d'une aiguille à débit relativement lent pour préparer des billes de gel ou au travers d'une filière à débit plus élevé pour préparer des fibres. Dans le cas de la préparation de membranes, la solution visqueuse de chitosane est étendue sur une surface lisse. L'étape de neutralisation est une étape commune à tous les conditionnements. Dans le cas des billes de chitosane, les dimensions obtenues vont généralement de quelques centaines de microns à quelques millimètres.



Figure I. 12 : Différentes formes de chitosane.

b) Modifications chimiques

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques singulières attribuées à la présence des groupes amines et hydroxyles. Ces groupes permettent des modifications chimiques du chitosane. Les nombreux dérivés peuvent être classés en trois grandes classes de polymères :

- Les polymères modifiés obtenus par greffage fonctionnel.
- Les gels et réseaux réticulés.
- Les matériaux composites (matériau hybrides).

Les principales réactions chimiques utilisées sont, par exemples, l'acylation (chitosanes N,O-acétylés), l'alkylation, la formation de base de Schiff, la carboxyméthylation (carboxyméthylchitosane) et la carboxyalkylation. On peut également greffer sur les chaînes du chitosane des ligands comme les cyclodextrines ou des monomères (acrylonitrile, monomères vinyliques, métaacrylates) par des réactions dites de copolymérisation-greffage obtenues en utilisant des radicaux libres (réactif de Fenton, Ce^{4+} , des radiations (γ , $60Co$)) ou encore des micro-ondes. La figure I. 13 donne quelques exemples de dérivés du chitosane.

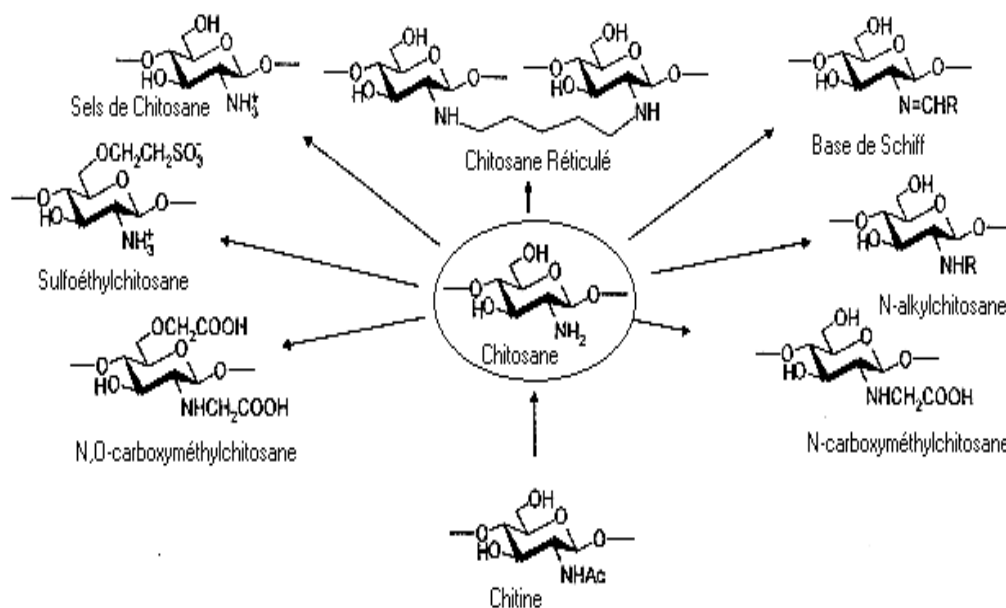


Figure I. 13 : Dérivés chimiques du chitosane [128].

Le chitosane étant soluble dans la majorité des solutions acides, il est nécessaire de renforcer sa stabilité chimique. Ceci peut être réalisé par une réticulation du polymère. Ce procédé consiste à créer une structure réticulée grâce à l'utilisation d'agents de pontage qui permettent de relier les chaînes entre elles et de créer ainsi un réseau macromoléculaire tridimensionnel plus ou moins réticulé mais irréversible. Les réticulants chimiques les plus courants sont le glutaraldéhyde (C₅H₈O₂), des époxy comme l'épichlorohydrine (C₃H₅ClO), l'éthylène glycol éther diglycidyle (C₈H₁₄O₄) ou encore la génipine (C₁₁O₁₄O₅), le glutaraldéhyde et l'épichlorohydrine étant les plus utilisés.

La réaction de réticulation avec le glutaraldéhyde se fait entre les deux fonctions carbonyle du glutaraldéhyde et les groupes amine du chitosane formant ainsi une base de schiff (imine) [129, 130] (Figure I. 14). L'inconvénient de ce type de réticulation est la diminution des groupements amine qui sont les principaux sites d'adsorption du chitosane.

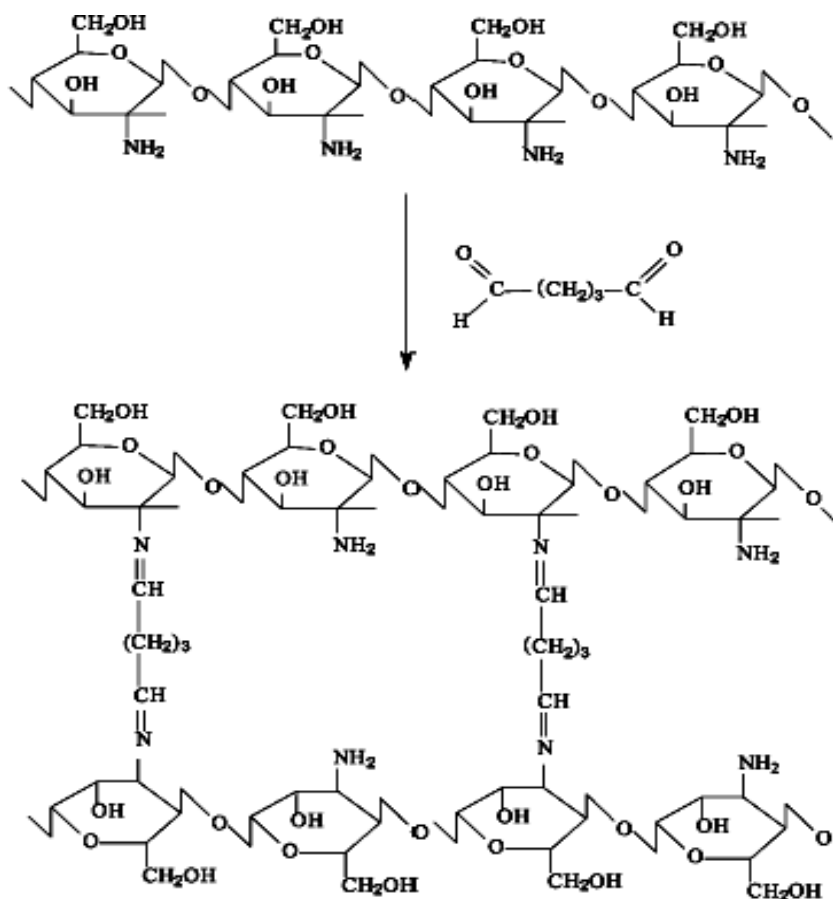


Figure I. 14 : Schéma de réticulation du chitosane par formation de liaisons chimiques avec le glutaraldéhyde [129].

L'épichlorohydrine agit sur les groupes hydroxyle du chitosane liant ainsi les chaînes de polymère entre elles en laissant les groupes amine libres (figure I. 15).

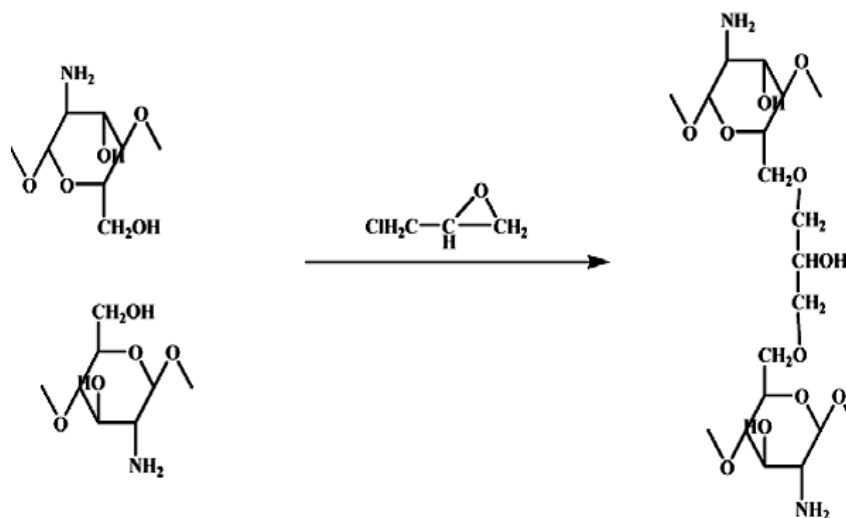


Figure I.15 : Schéma de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine [131].

I.2.2. 6. Applications générales du chitosane

Les propriétés biologiques et physico-chimiques du chitosane sont à l'origine de nombreuses applications. Il est, entre autres, non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, le coût de sa fabrication est peu élevé [132]. Le tableau I.7 présente quelques applications du chitosane.

Tableau I. 7 : Applications générales du chitosane.

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

I.2.2. 7. Applications du chitosane dans le domaine de traitement des eaux

Les propriétés polyélectrolytes et chélatantes du chitosane en font un bon candidat pour des applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux [133]. Ces applications sont basées sur le caractère polycationique du biopolymère et sa solubilité en milieu acide. Le comportement de ce polyélectrolyte ouvre la porte, en traitement des eaux, à de nombreuses applications dans le domaine de la coagulation floculation, l'adsorption, et la complexation des polluants avec ces différentes formes soluble ou solide (gels, billes, membranes, fibres, etc.) [134]. Pour toutes ces applications, la caractérisation de chaque lot de chitosane est très importante car ses propriétés et son comportement sont intimement liés aux valeurs de DD et à la masse moléculaire [135].

Le chitosane possède en plus de son comportement chélatant, plusieurs caractéristiques intrinsèques (haute densité de charge cationique et de longues chaînes polymériques) qui en font un effet coagulant et/ou floculant pour l'élimination des contaminants à l'état dissous [133,136] qui peut agir par pontage des agrégats et/ou par précipitation (dans des conditions de pH neutre ou alcalin) [137].

L'utilisation du chitosane en tant que coagulant floculant est très intéressante d'un point de vue toxicité (produit non toxique), biodégradabilité, efficacité (matériau bien connu pour ses propriétés coagulantes et floculantes vis-à-vis des matières organiques, des minéraux et des micro-organismes), et coûts d'opérations (produit efficace à de plus faibles concentrations que les sels de métaux) [138].

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 [139, 140]. Son pouvoir chélatant et adsorbant lui permet aussi d'éliminer des effluents industriels les molécules aromatiques et phénoliques [139].

De plus, le chitosane est un aminopolysaccharide ayant un potentiel intéressant pour traiter des solutions colorées en raison notamment de son caractère polycationique. Le chitosane peut être utilisé comme adsorbant dans des procédés de décoloration car il possède une forte capacité à se lier à une large gamme de colorants, plus importante que les adsorbants conventionnels que sont les charbons actifs ou les résines commerciales [134].

Une autre application du chitosane consiste à immobiliser des microorganismes ou des boues dans des matrices polymères à base de chitosane pour traiter des eaux contaminées, toujours sur le même principe de l'encapsulation [141]. Cette immobilisation permet une utilisation dans des conditions environnementales extrêmes (pH extrêmes, présence de solvants organiques), de réutiliser les cellules et de procéder ainsi en continu. Le chitosane est également utilisé dans le traitement des boues, notamment comme agent de déshydratation.

Pour récapituler, les tableaux I. 8, I.9 et I.10 montrent des exemples de matériaux à base de chitosane proposés dans la littérature pour adsorber des polluants environnementaux.

Tableau I. 8 : Adsorption des colorants par des adsorbants à base de chitosane.

Polluant	Adsorbant à base de chitosane	Année / Référence
Acide orange 7	-billes de chitosane réticulées	2004 / [142]
Réactif rouge 189	-billes de chitosane réticulées	2002 / [143]
Bleu basique 9	-billes de chitosane humidifiées	2005 / [144]
Réactif bleu 222	-Flocons de chitosane réticulés	2001 / [145]
Rouge cango	-Poudre de chitosane -Nanoparticules de chitosane -Billes de chitosane	2009 / [146] 2017 / [147] 2017 / [148]
Rouge direct 80 Réactif Jaune 25 Acide bleu 25	-Billes de chitosane réticulées et non réticulées	2014 / [149]
Acidevert 25	-Chitosane modifié (polyoxypropylènediamine)	2015 / [150]
Bleu de méthylène	-Mélange (lignine activée / chitosane)	2016 / [151]
Colorants acides	-Composite (Chitosane / Viscose)	2018 / [152]
Réactif bleu 4	-Billes de chitosane	2016 / [153]

Tableau I. 9 : Adsorption des éléments traces métalliques par des adsorbants à base de chitosane.

Polluant	Adsorbant à base de chitosane	Année / Référence
Hg ²⁺	-Chitosane réticulé et chitosane poudre -Nanocomposites (silice / chitosane)	2008 / [154] 2018 / [155]
Cu ²⁺	-Chitosane réticulé et chitosane poudre -Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite) -Nanoparticules (chitosane / gomme arabique) -Billes de chitosane réticulées - Chitosan magnétique modifié (thiosemicarbazide- Fe ₃ O ₄ /chitosane)	2008 / [154] 2016 / [156] 2018 / [157] 2017 / [158] 2016 / [159]
Zn ²⁺	-Chitosane réticulé et chitosane poudre -Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite) -Billes de chitosane -Billes de chitosane réticulées	2008 / [154] 2016 / [156] 2017 / [160] 2017 / [158]
Ni ²⁺	Flocons de chitosane Chitosane réticulé -Billes de chitosane réticulées	2002 / [161] 2010 / [162] 2017 / [158]
Cd ²⁺	-Chitosane réticulé et chitosane poudre -Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite) -Composite (charbon actif / chitosane) -Billes de chitosane réticulées	2008 / [154] 2016 / [156] 2016 / [163] 2017 / [158]
Pb ²⁺	-Chitosane fonctionnalisé -Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite) -Billes de chitosane réticulées -Mélange (chitosane/biochar)	2010 / [164] 2016 / [156] 2017 / [158] 2018 / [165]
Th (IV)	-Composite (chitosane/Al ₂ O ₃)	2018 / [166]
Cr(VI)	-Chitosane réticulé et fonctionnalisé -Billes de chitosane -Composite (charbon actif / chitosane) -Billes de chitosane réticulées -Dérivé de Chitosane (base de Schiff)	2009 / [167] 2017 / [160] 2016 / [163] 2017 / [158] 2017 / [168]
Fe (III)	-Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite)	2016 / [156]
Les ions de « terres rares » Dy ³⁺ , Nd ³⁺ , Er ³⁺	-Composite (Fe ₃ O ₄ / chitosane /diéthylènetriamine)	2017 / [169]

Tableau I. 10 : Adsorption d'autres types de polluants par des adsorbants à base de chitosane.

Polluant	Adsorbant à base de chitosane	Année / Référence
Nitrates	-Résine de chitosane quaternisée	2017 / [170]
Phénol	-Chitosane fonctionnalisé	2009 / [171]
	-Flocons de chitosane	2004 / [172]
p-chlorophénol	-Chitosane fonctionnalisé	2009 / [171]
p-nitrophénol	-Chitosane fonctionnalisé	2009 / [171]
Acide humique	-Billes de chitosane	2011 / [173]

Références bibliographiques

- [1] Boeglin J C, Petitpain-Perrin F, Mouchet p, Roubaty J L, Delporte C, Truc A, Gilles P, Guibelin E et Gay J (2000-2008) Techniques de l'ingénieur. Dossiers G1100, G1110, G1150, G1170, G1171, G1172, G1210, G1220, G1250, G1270, G1271, G1300, G1310, G1330, G1450, G1451, G1455.
- [2] Crini G (2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*. 30:38-70.
- [3] McKay G (1996) Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, 186.
- [4] Franca A S, Oliveira L S (2010) Fixed-Bed Adsorption Studies. In: Sorption Processes and Pollution. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 3, p. 79-106.
- [5] Annadurai G, Juang R S, Lee D L (2002) Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*. 92 (3):263-274.
- [6] Woolard C D, Strong J, Erasmus C R (2002) Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. *Applied Geochemistry*. 17:1159-1164.
- [7] Crini G, Badot P M (2008) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 33:399 -447.
- [8] Zhang G, Yi L, Deng H, Sun P (2014) Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent. *Journal of Environmental Sciences*. 26 (5):1203-1211.
- [9] Mahdavinia G, Massoudi A, Baghban A, Massoumi B (2012) Novel carrageenan-based hydrogel nanocomposites containing laponite RD and their application to remove cationic dye. *Iranian Polymer Journal*. 21:609-619.
- [10] Salgueiro A M, Daniel-da-Silva A L, Girao A V, Pinheiro P C, Trindade T (2013) Unusual dye adsorption behavior of $\hat{\text{I}}^{\circ}$ -carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 229: 276-284.
- [11] Yang Y, Wei X, Wan J (2010) Preparation, characterization and adsorption performance of a novel anionic starch microsphere. *Molecules*. 15 (4): 2872-2885.

- [12] Crini G (2003) Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer. *Bioresource Technology*. 90:193-198.
- [13] Obeid L, Bée A, Talbot D, Jaafar S B, Dupuis V, Abramson S B, Cabuil V, Welschbillig M (2013) Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. *Journal of Colloid and Interface Science*. 410: 52-58.
- [14] Crini G, Badot P M (2010) Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: *Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon*, 493.
- [15] Stanford, E. C. C. (1883) Algin: A New Substance Obtained from Some of the Commoner Species of Marine Algæ. *Scientific American*, 16: 6323–6324.
- [16] Atsuki, K., & Tomoda, Y. (1926) Studies on seaweeds of Japan I. The chemical constituents of Laminaria. *J. Soc. Chem. Ind. Japan*. 29:509–517.
- [17] Schmidt E, & Vocke F (1926) Zur Kenntnis der Polyglykuronsäuren (I.). *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 59(7):1585–1588.
- [18] Hirst E L, Jones J K N & Jones W O (1939) The structure of alginic acid. Part I. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 389: 1880–1885.
- [19] Fischer F G & Dörfel H (1955) Die polyuronsäuren der braunalgen (Kohlenhydrate der Algen I). *Hoppe-Seyler S Zeitschrift Für Physiologische Chemie*. 302(1-2):186–203.
- [20] Haug A. (1964) *Composition and Properties of Alginates*. N.T.H. Trykk.
- [21] Haug A, & Smidsrød O (1965) Fractionation of Alginates by Precipitation with Calcium and Magnesium Ions. *Acta Chemica Scandinavica*. 19:1221–1226.
- [22] Haug A, Larsen B, & Smidsrød O (1966) A Study of the Constitution of Alginic Acid by Partial Acid Hydrolysis. *Acta Chemica Scandinavica*. 20:183–190.
- [23] Haug A, Larsen B, & Smidsrød O (1967) Studies on the Sequence of Uronic Acid Residues in Alginic Acid. *Acta Chemica Scandinavica*. 21:691–704.
- [24] Haug A, Larsen B, & Smidsrød O (1967) Alkaline Degradation of Alginate. *Acta Chemica Scandinavica*. 21:2859–2870.
- [25] Haug A, Myklestad S, Larsen B, & Smidsrød O (1967) Correlation between Chemical Structure and Physical Properties of Alginates. *Acta Chemica Scandinavica*. 21:768–778.
- [26] Haug A, Smidsrød O, Högdahl B, Øye H A, Rasmussen S E, Sunde E, & Sørensen N A (1970) Selectivity of Some Anionic Polymers for Divalent Metal Ions. *Acta Chemica Scandinavica*. 24:843–854.

- [27] Atkins E D T, Mackie W, Smolko E E (1970) Crystalline Structures of Alginic Acids. *Nature*. 225 (5233): 626-628.
- [28] Atkins E D T, Nieduszynski I A, Mackie W, Parker K D, Smolko E E (1973) Structural components of alginic acid. I. The crystalline structure of poly- β -D-mannuronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies. *Biopolymers*. 12 (8):1865-1878.
- [29] Grasdalen H, Larsen H, Smidsrod B (1977) ^{13}C -N.m.r. studies of alginate. *Carbohydrate Research*. 56:11-15.
- [30] Bashford L A, Thomas R S & Woodman F N (1950) Manufacture from brown marine algae. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 69:337-343.
- [31] Pérez R, Kaas R, Campello F, Arbault S & Barbaroux O (1992) La culture des algues marine dans le monde. Editions IFREMER.
- [32] Pérez R (1997) Ces algues qui nous entourent: conception actuelle, rôle dans la biosphère, utilisations, culture Editions IFREMER.
- [33] Smidsrød O (1974) Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 57(0):263–274.
- [34] Mørch Y A, Donati I, Strand B L, & Skjåk-Braek G (2006) Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+} on alginate microbeads. *Biomacromolecules*. 7(5):1471–1480.
- [35] Topuz F, Henke A, Richtering W, & Groll J (2012) Magnesium ions and alginate do form hydrogels: a rheological study. *Soft Matter*. 8(18):4877–4881.
- [36] Grant G T, Morris E R, Rees D A, Smith P J, & Thom D (1973) Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters*. 32(1):195–198.
- [37] Donati I, Holtan S, Mørch Y A, Borgogna M, Dentini M, & Skjåk-Braek G (2005) New hypothesis on the role of alternating sequences in calcium-alginate gels. *Biomacromolecules*. 6(2) :1031–1040.
- [38] Kuo C K, & Ma P X (2001) Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering: part 1. Structure, gelation rate and mechanical properties. *Biomaterials*. 22(6):511–521.
- [39] Velings N.M et Mestdagh M M (1995) Physico-chemical properties of alginate gel beads. *Polymer Gels and Networks*. 3(3): 311-330.
- [40] Fundueanu G, Nastruzzi C, Carпов A, Desbrieres J et Rinaudo M (1999) Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials*. 20(15): 1427-1435.

- [41] Serp D, Cantana E, Heinzen C, Von Stockar U and Marison I W (2000) Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization. *Biotechnology and Bioengineering*. 70(1): 41-53.
- [42] Safarikova M, Roy I, Gupta M and Safarik I (2003) Magnetic alginate microparticles for purification of α -amylases. *Journal of Biotechnology*. 105(3): 255-260.
- [43] Poncelet D, Babak V, Dulieu Cand Picot A (1999) A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 155(2-3): 171-176.
- [44] Moe S T, Skjaak-Braek G, Elgsaeter A and Smidsroed O (1993) Swelling of covalently crosslinked alginate gels: influence of ionic solutes and nonpolar solvents. *Macromolecules* 26(14): 3589-3597.
- [45] Bhattarai N, Zhang MQ (2007) Controlled synthesis and structural stability of alginate-based nanofibers. *Nanotechnology*. 18:45.
- [46] Thu B, Bruheim P, Espevik T, Smidsrod O, Soon-Shiong Pand Skjak-Braek G (1996) Alginate polycation microcapsules. II. Some functional properties. *Biomaterials*. 17(11): 1069-1079.
- [47] Roger S, Talbot D and Bee A (2006) Preparation and effect of Ca^{2+} on water solubility, particle release and swelling properties of magnetic alginate films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 305(1): 221-227.
- [48] Moe S, Skjåk-Bræk G, Smidsrød O, & Ichijo H (1994) Calcium alginate gel fibers: Influence of alginate source and gel structure on fiber strength. *Journal of Applied Polymer Science*. 51(10):1771-1775
- [49] Gayral P and Cosson J (1973) Synopsis of biological data on the Laminarian *Laminaria digitata*. Synop. FAO Pêches.89.
- [50] Primates G (1977) Additives for the food industry from algae. *Industries Alimentaires*. 16:102-104.
- [51] Fourest E, and Volesky B (1996) Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science and Technology*. 30:277-282.
- [52] Kuyucak N and Volesky B (1989) Destruction and formation of toxins by one bacterial species affect biodegradation by a second species. *Biotechnology and Bioengineering*. 33(7): 823-831.

- [53] Veglio F, Esposito A and Reverberi A P (2002) Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. *Hydrometallurgy*. 65(1): 43-57.
- [54] Asthana R K, Chatterjee Sand Singh S P (1995) Investigations on nickel biosorption and its remobilization. *Process Biochemistry*. 30(8): 729- 734.
- [55] Papageorgiou S K, Kouvelos E and Katsaros F K (2008). Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu^{+2} and Cd^{+2} from dilute aqueous metal solutions. *Desalination* 224(1-3): 293-306.
- [56] Peretz Sand Cinteza O (2008) Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 319(1-3): 165-172.
- [57] Aravindhnan R, Fathima N N, Rao J R and Nair B U (2006) Utilization of calcium alginate beads as adsorbent for removal of dyes from tannery wastewaters. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 101 (6):223-230.
- [58] Hassan A F, Abdel-Mohsen A M, Fouda M M G (2014) Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers*. 102:192-198.
- [59] Li Y, Sui K, Liu R, Zhao X, Zhang Y, Liang H, Xia Y (2012) Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Calcium Alginate/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Fibers. *Energy Procedia*. 16:863-868.
- [60] Geetha P, Latha M S, Koshy M (2015) Biosorption of malachite green dye from aqueous solution by calcium alginate nanoparticles: Equilibrium study. *Journal of Molecular Liquids*. 212:723-730.
- [61] Aravindhnan R, Fathima N N, Rao J R, Nair B U (2007) Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299:232-238.
- [62] Lazaridis N K and Charalambous C (2005) Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads. *Water Research*. 39(18): 4385-4396.
- [63] Fernandez-Pérez M, Villafranca-Sanchez M, Gonzalez-Pradas E, Martinez-Lopez F and Flores-Céspedes F (2000) Controlled release of carbofuran from an alginate-bentonite formulation: Water release kinetics and soil mobility. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48(3): 938-943.

- [64] Pourjavadi A, Ghasemzadeh H and Soleyman R (2007) Synthesis, characterization, and swelling behavior of alginate-g- poly(sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 105(5): 2631-2639.
- [65] Singh B, Sharma D K, Kumar R and Gupta A (2009) Controlled release of the fungicide thiram from starch-alginate-clay based formulation. *Applied Clay Science*. 45(1-2): 76-82.
- [66] Ngomsik A F, Bee A, Siaugue J M, Talbot D, Cabuil V and Cote G (2009) Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272®. *Journal of Hazardous Materials*. 166(2-3): 1043-1049.
- [67] Rocher V, Siaugue J M, Cabuil V and Bee A (2008) Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*. 42(4-5): 1290-1298.
- [68] Rocher V, Bee A, Siaugue J M, Cabuil (2010) Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*. 178:434-439.
- [69] Ahmed Salisua , Mohd Marsin Sanagia,b*, Ahmedy Abu Naima and Khairil Juhanniabd Karima (2015) Removal of methylene blue dye from aqueous solution using alginate grafted polyacrylonitrile beads. *Der Pharma Chemica*. 7(2):237-242
- [70] Tan W S et Ting A S Y (2014) Alginate-immobilized bentonite clay : Adsorption efficacy and reusability for Cu (II) removal from aqueous solution”; *Bioresource Technology*. 160:115-118.
- [71] An B, Lee H, Lee S, Lee S H and Choi J W (2015) Determining the selectivity of divalent metal cations for the carboxyl group of alginate hydrogel beads during competitive sorption”, *Journal of Hazardous Materials*. 298:11-8.
- [72] Jung K W, Dao Chau M, Choi B H, and Ahn K H (2016) Direct Application of Sodium Alginate Solution via Dripping Technique for Effective Copper Removal and Recovery from Aqueous Solution. *Environmental Progress & Sustainable Energy* (Vol.00, No.00) DOI 10.1002/ep (2016).
- [73] Yaoge Huang, Zhuqing Wang, Preparation of composite aerogels based on sodium alginate, and its application in removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ from water, *International Journal of Biological Macromolecules*.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.057>
- [74] Kołodyńska D, Gęca M, Skwarek E and Goncharuk O (2018) Titania-Coated Silica Alone and Modified by Sodium Alginate as Sorbents for Heavy Metal Ions. *Nanoscale Research Letters*. 13:96

- [75] Jain M, Garg V K and Kadirvelu K (2013) Cadmium (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium-alginate beads. *Bioresource Technology*. 129:242-248.
- [76] Roh H, Yu M R, Yakkala K, Koduru J R, Yang J K, and Chang Y Y (2015) Removal studies of Cd(II) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*. 26:226-233.
- [77] Emily Nishikawa, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira. (2018) Cadmium biosorption by alginate extraction waste and process overview in Life Cycle Assessment context. *Journal of Cleaner Production*. 178:166-175.
- [78] Oladipo A A, et Gazi M (2015) Nickel removal from aqueous solutions by alginate based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling. *Journal of Water Process Engineering*. 8:81-91.
- [79] Khan M A, Jung W, Kwon O H, Jung Y M, Paeng K J, Cho S Y, and Jeon B H (2014) Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20:4353-4362.
- [80] Shuting Zhuanga and Jianlong Wang (2017) Modified Alginate Beads as Biosensor and Biosorbent for Simultaneous Detection and Removal of Cobalt Ions from Aqueous Solution” *Environmental Progress & Sustainable Energy* (Vol.37, No.1) DOI 10.1002/ep
- [81] Wang J, Hu X, Liu Y, Xie S and Bao Z (2010) Biosorption of uranium (VI) by immobilized *Aspergillus fumigates* beads. *Journal of Environmental Radioactivity*. 101: 504-508.
- [82] Ruiz M, Tobalina C, Demey-Cedeno H, Barron-Zambrano J A and Sastre A M (2013) Sorption of boron on calcium alginate beads. *Reactive & Functional Polymers*. 73: 653-65.
- [83] Majidnia Z, Idris A, Abd Majid M Z, Zin R M and Ponraj M (2015) Efficiency of barium removal from radioactive waste water using the combination of maghemite and titane nanoparticles in PVA and alginate beads. *Applied radiation and isotopes*. 105:105-113.
- [84] Meng Xia, Xianming Zheng, Mingyang Du, Yingying Wang, Aizhong Ding, Junfeng Dou (2018) The adsorption of Cs⁺ from wastewater using Lithium-modified montmorillonite caged in calcium alginate beads, *Chemosphere*, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.129

- [85] Hassani A, Soltani R D C, Karaca S A (2015) Preparation of montmorillonite-alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dyes in aqueous phase: Isotherm, Kinetic and experimental design approaches. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21: 1197-1207.
- [86] Kumar M, Tamilarasan R, Sivakumar V (2013) Adsorption of Victoria blue by carbon/Ba/alginate beads: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies. *Carbohydrate Polymers*. 98:505-513.
- [87] Benhouria A, Azharul Islam M, Zaghouane-Boudiaf H, Boutahala M, and Hmeed B H (2015) Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 270:621-630
- [88] Djebri N, Boutahala M, Chelali N, Boukhalifa N, Zeroual L (2016) Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies, *International Journal of Biological Macromolecules*. 92 :1277-1287.
- [89] Radheshyam R, Lalhmunsiam R, Gupta P, Sawant S Y, Shahmoradi B, Seung-Mok Lee (2018) Porous synthetic hectorite clayalginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. *Biomac*. 15(114):1315-1324
- [90] Chabane L, Benamar C, Zermane F, Bouras O, Baudu M (2017) Synthesis and characterization of reinforced hybrid porous beads: Application to the adsorption of malachite green in aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*. 120:291–302
- [91] Sourbh Thakur and Omotayo Arotiba (2018) Synthesis, characterization and adsorption studies of an acrylic acid-grafted sodium alginate-based TiO₂ hydrogel nanocomposite. *Adsorption Science & Technology*. 36(1–2) 458–477
- [92] Barreca S, Orecchio S and Pace A (2014) The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isotherm and kinetic studies. *Applied Clay Science*. 99:220-228.
- [93] Moghaddam M K, Mortazavi S M and Khayamian T (2015) Preparation of calcium alginate microcapsules containing n-nonadecane by a melt coaxial electrospray method. *Journal of Electrostatics*. 73:56-64.
- [94] Choi J W, Yang K S, Kim D J and Lee C E (2009) Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. *Current Applied Physics*. 9: 694-697.

- [95] Kuang Y, Du J, Zhou R, Chen Z, Megharaj M and Naidu R (2015) Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nonoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene. *Journal of Colloid and Interface Science*. 447: 85-91.
- [96] Sanjeev Kumar S, Santosh Kumar M, Siddavattam D and Karegoudar T B (2012) Generation of continuous packed bed reactor with PVA-alginate blend immobilized *Ochrobactrum* sp. DGVK1 cells for effective removal of N, N-dimethylformamide from industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 199-200:58-63.
- [97] Hassan A F, Abdel-Mohsen A M and Fouda M M G (2014) Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers*. 102: 192-198.
- [98] Sujana M G, Mishra A and Ye L (2013) Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies. *Applied Surface Science*. 270: 767-776.
- [99] Hui B, Zhang Y and Ye L (2014) Preparation of PVA hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced phosphate removal. *Chemical Engineering Journal*. 235: 207-214.
- [100] Phuong N T K (2014) Entrapment of Mg-Al layered double hydroxide into alginate/polyvinyl alcohol beads for water remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2: 1082-1087.
- [101] Braconnot H (1811) Sur la nature des champignons” *Ann Chim Phys* 79:265.
- [102] Odier A (1823) Mémoire sur la composition chimique des parties cornées des insectes. *Mem Soc Hist Nat Paris* 1 : 29.
- [103] Rouget C (1859) Des substances amyliées dans le tissu des animaux, spécialement les articles (chitine). *Compte Rendus* 48.
- [104] Hoppe – Seiler F (1894) Uber chitin und zellulose. » *Ber Deut Chem Gesell* 27 :3329.
- [105] Hejazi RandAmiji M(2002) *Polymerie Biomaterials*. 2^e éd., New York, Marcel Dekker, Chap. 10, 1168 .
- [106] Winterowd JG, Sandford P A (1995) chitin and chitosan in: *Food polysaccharides and their applications*. Stephen AM, ed. Marcel Dekker 13: 441.
- [107] Blackwell J (1973) chitin in: *Biopolymers*”. Walton AG, Blackwell J, eds. New York: Academic Press 474.

- [108] Muzzarelli RAA (1985) Chitin in: The polysaccharides.” Aspinall GO, ed. London: Academic Press 3 417.
- [109] Roberts GA F (1992) Chitin Chemistry.” London: MacMillan (1992). Ou Roberts G.A.F. Chitin chemistry, Macmillan
- [110] Percot A, Viton C and Domard A (2003) Optimization of Chitin Extraction from Shrimp Shells. *Biomacromol.* 4: 12-18.
- [111] Mahlous M, Tahtat D, Benamer S and Khodja N (2007) Gamma irradiation-aided chitin/chitosane traction from prawn shells. *Beam Interactions with Materials and Atoms* 265:414-417.
- [112] No H K and Meyers S P (1995) Preparation and characterization of chitin and chitosan. *Review J Aquatic Food Prod. Tech* 4:27-52.
- [113] Shahidi F and Synowiecki J (1991) Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards. *J. Agric. Food Chem.* 39:1527-1532.
- [114] No H K, Meyers S P and Lee K S (1989) Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *J. Agric. Food Chem.* 37: 575- 579.
- [115] Fox D L (1973) Chitin-bound keto-carotenoids in a crustacean carapace. *Comp. Biochem. Physio.* 44B(953):1973.
- [116] Kurita K (2006) Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. Mini-Review. *Marine Biotechnology.* 180-8633.
- [117] Ravi Kumar M N V (2000) A review of chitin and chitosan applications. *React. Function. Polym.* 46:1-27.
- [118] Muzzarelli A, Riccardo A (1977) Chitin, Pergamon Press, Oxford, chap 2.
- [119] Rauch F, Dornish M (2006) Chitosan in: An introduction to biomaterials. Guelcher SA, Hollinger JO, eds. CRC press 1 4:249.
- [120] Grant S, Blair H, McKay G (1989) Structural studies on chitosan and other chitin derivatives. *Makromol. Chem.* 190:2279-2289
- [121] Belamie E, Domard ., Giraut-Guille M M (1997) Study of solid state hydrolysis of chitosan in presence of HCl. *J. Polym. Sei.* 35(5): 3181 -3191
- [122] Chen R H, Tsaih M L (1998) Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosan in dilute HCl solution. *Int. J. Biol. Macromol.* 23(2):135-141

- [124] Tolaimate A, Desbrieres J, Razi M, Alagui A, Vincendon M, Vottero P (2000) On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer*. 41(7):2463-2469
- [125] Okuyama K, Noguchi K, Miyazawa T (1997) Molecular and crystal structure of hydrated chitosan. *Macromolecules*. 30(19): 5849-5855
- [126] Okuyama K, Noguchi K, Kanenari M, Egawa T, Osawa K (2000) Structural diversity of chitosan and its complexes. *Carbohydr. Polym.* 41(3):237-247
- [127] Hudson SM, Jenkins D W (2003) Chitin and chitosan in : EPST. Mark HF, ed. New York: Wiley 569.
- [128] Peter M G (1995) Applications and environmental aspects of chitin and chitosan, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 32:629.
- [129] Gonçalves V L , Laranjeira M C M, Fátima V T, Pedrosa R C (2005) Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. *Polímeros*.15:6.
- [130] Roberts G A F, Taylor K E (1989) The formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde, *Die Makromolekulare Chemie*. 190:951.
- [131] Chen A H, Liu S C, Chen C Y, Chen C Y (2008) Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*.154:184.
- [132] Crini G, Badot P M (2008) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*.33:399.
- [133] Renault F, Sancey B, Badot P M, Crini G (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes –an eco-friendly approach. *Eur. Polym, J.* 45: 1337-134.
- [134] Crini G, Badot P M, Guibal E, Roberts G A F (2009) Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application. Edition, Presses universitaires de Franche-Comté.
- [135] Roussy J, Van Vooren M, Guibal E (2005) Influence of chitosane characteristics on coagulation and flocculation of organic suspensions. *J Appl Polym Sci.* 98: 2070-9.
- [136] No H K, Meyers S P (2000) Application of chitosan for treatment of wastewaters. *Rev Environ Contam Toxicol.* 163: 1-28.
- [137] Guibal E, Van Vooren M, Dempsey B A, Roussy J (2006) A review of the use of Xue chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants. *Sep. Sci. Technol.* 41: 2487-2514.

- [138] Bratby J (2007) Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. 2nd ed. IWA Publishing.
- [139] Dinesh Karthik A, Latha S, Thenmozhi N, and Sudha P N (2009) Removal of heavy metals chromium and cadmium using chitosan impregnated polyurethane foam. *The Ecoscan*. 3: 157-160.
- [140] Srinivasa Rao P, Vijaya Y, Boddu V M, and Krishnaiah A (2009) Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresour. Technol*. 100: 194-199.
- [141] B Krajewska (2005) Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *sep Purif techno.l* 41:305–312
- [142] Chiou M S, Ho P Y, Li H Y (2004) Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*. 60:69-84.
- [143] Chiou M S., Li H Y(2002) Equilibrium and modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*. 93:233-248.
- [144] Chang M Y, Juang RS (2005) Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 269:35-46.
- [145] Wu F C, Tseng R L, Juang R S(2001) Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*. 35:613-618.
- [146] Honarkar H, Barikani M(2009) Applications of biopolymers I: Chitosan. *Chemical Monthly*. 140: 1403-1420.
- [147] Razavi A, Rezaei H, Shahbazi A (2017) Removal of Congo red from aqueous solutions using nano-chitosan. *Environmental Resources Research*. 5(1): 2017.
- [148] Raval N P, Shah P U, Ladha D J, Vekariya M K, Wadhvani P M, Shah N K (2017) Synthesis, characterization and adsorption significance of novel composite (chitosan beads loaded nickel-oxide nanoparticles). *Desalination and Water Treatment*. 62: 387–402
- [149] Luk C H, Yip J, Yuen C M, Kan C, Lam K (2014) A comprehensive study on adsorption behaviour of direct, reactive and acid dyes on crosslinked and non-crosslinked chitosane beads. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*. 7(1):35-52.
- [150] Salahuddin N A, Ayad M M, Essa M E (2015) Modified chitosan for efficient dye adsorption in low acid media” *International Journal of Materials and Chemistry*. 5(3): 54-63.

- [151] Albadarin A B, Collins M N, Naushad M, Shirazian S, Walker G, & Mangwandi C (2016) Activated lignin–chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.089
- [152] Bhuiyan AH, Sakila F, Khan AM, Md Salauddin SK (2018) Scope of Adsorption of Acid Dyes by Chitosan-Viscose Hybrid Material from an Aqueous Solution. *J Mater Sci Nanomater*. 2: 105.
- [153] Vakili M, Rafatullah M, Ibrahim M H, Abdullah A Z, Salamatinia B and Gholami Z, (2016) Preparation of chitosan beads for the adsorption of reactive blue 4 from aqueous solution. *Iranica Journal of Energy and Environment*. 7(2): 124-128.
- [154] Trimukhe K D, Varma A J (2008) Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate polymers*. 71:66-73.
- [155] Fu Y, Huang Y, Hu J(2018) Preparation of chitosan/MCM-41-PAA nanocomposites and the adsorption behavior of Hg(II) ions. *R. Soc. open sci*. 5: 171927.
- [156] Budnyak T M, Yanovska E S, Yu O, Sternik D and Tertykh V A (2016) Natural Minerals Coated by Biopolymer Chitosan: Synthesis, Physicochemical, and Adsorption Properties. *Nanoscale Research Letters*. 11:492
- [157] Abreu F O M S, Silva N A, Sipaubá M S, Pires T F M, Bomfim T A, Monteiro Junior O A C, & Forte M M C (2018) Chitosan and gum arabic nanoparticles for heavy metal adsorption. *Polímeros*. 28(3):231-238.
- [158] Igberase E, Osifo P, Ofomaja A (2017) Adsorption of metal ions by microwave assisted grafting of crosslinked chitosan beads. Equilibrium, isotherm, thermodynamic and desorption studies. *Appl Organometal Chem*. 4131.
- [159] Cui J J, Niu C G, Wang X Y, Zeng G M (2017) Facile preparation of magnetic chitosan modified with thiosemicarbazide for adsorption of copper ions from aqueous solution. *J. APPL. POLYM. SCI*. DOI: 10.1002/APP.44528
- [160] Salih S S and Ghosh T K (2017) Preparation and characterization of bioadsorbant beads for chromium and zinc ions adsorption. *Cogent Environmental Science*. 3: 1401577.
- [161] Juang R S, Shao H J(2002) A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solution on chitosan. *Water Research*. 36:2999-3008.
- [162] Krishnapriya K R, Kandaswamy M(2010) Chitosan modified with a polydentate crosslinker for metal-ion adsorption. *Journal of Applied Polymer Science*. 115:3013-3023.

- [163] Sharififard H, Nabavinia M, Soleimani M (2016) Evaluation of adsorption efficiency of activated carbon/chitosan composite for removal of Cr (VI) and Cd (II) from single and bi-solute dilute solution. *Advances in Environmental Technology*. 4 : 215-227
- [164] Sharma A K, Mishra AK(2010) Microwave induced beta-cyclodextrin modification of chitosan for lead sorption. *International Journal of Biological Macromolecules*. 47:410-419.
- [165] Dewage N B, Fowler R E, Pittman C E, Mohan D and Mlsna T (2018) Lead (Pb^{2+}) sorptive removal using chitosanmodified biochar: batch and fixed bed studies”*RSC Adv*. 8:25368–25377
- [166] Rouhi Broujeni B, Nilchi A, Hassani A H, Saberi R (2018) Application of chitosan/ Al_2O_3 nano composite for the adsorption of thorium (IV) ion from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 106 : 125–133.
- [167] Kyzas G Z, Kostoglou M, Lazaridis N K (2009) Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*. 152: 440-448.
- [168] Balakrishna Prabhu K, Saidutta M B and Srinivas Kini M(2017) Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Medium Using a New Schiff Base Chitosan Derivative. *International Journal of Applied Engineering Research*. 12(14): 4072-4082.
- [169] Liu E, Zheng X, Xu X, Zhang F, Liu E, Wang Y, Li C and Yan Y (2017) Preparation of diethylenetriamine-modified 1 magnetic chitosan nanoparticles for adsorption of rare-earth metal ions. *New J. Chem*. 41(15): 7739-7750.
- [170] Aneesh P and Jishna M (2018) Adsorption of Nitrates Using Quaternized Chitosan Resin. *J Chem Eng Process Technol*. 8:5
- [171] Li J M, Meng X G, Hu C W, Du J (2009) Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology*. 100:1168-1173.
- [172] Zheng S, Yang Z, Hyun Jo D H, Park Y H (2004) Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Research*. 38: 2315-2322.
- [173] Wan Ngah W S, Fatinathan S, Yosop N A (2011) Isotherm and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto chitosan- H_2SO_4 beads. *Desalination*. 272 :293-300.

Partie expérimentale

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation des billes d'alginate

L'objectif principal de ce premier chapitre de la partie expérimentale est la préparation de nouveaux adsorbants à base d'un biopolymère modifié : les billes d'alginate.

La synthèse des billes repose sur les mécanismes de gélification propres du polymère. Les billes d'alginate seront préparées en utilisant deux agents réticulant : les ions calcium Ca^{2+} (réticulation ionotropique) et l'épichlorohydrine (réticulation chimique) et seront ensuite testées ultérieurement dans l'élimination d'un polluant organique.

Ce chapitre aborde, dans une première partie, les matériaux et produits utilisés pour préparer les billes d'alginate, les protocoles expérimentaux suivis pour leur synthèse ainsi que les différentes techniques de caractérisation de ces adsorbants (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, spectroscopie IRTF et spectrométrie de fluorescence X). D'autres paramètres caractéristiques des billes seront aussi étudiés à savoir le taux d'humidité, la taille des billes (diamètre moyen), la densité et le point de charge nulle. La deuxième partie de ce chapitre regroupe les différentes interprétations des résultats obtenus.

II.1. Matériaux et méthodes

II.1.1. Matériau et produits utilisés

- **Alginate de sodium** : L'alginate utilisé dans cette présente étude est un sel solide d'alginate de sodium de viscosité de $5,5 \pm 2$ Cpi mesurée à 1% (w/v) à 25 °C. Ce biopolymère est fourni par BIOCHEM Chemopharma.
- **Chlorure de calcium** : C'est un sel solide à la température ambiante de formule chimique ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Il est fourni par Fluka et il est utilisé dans ce travail comme agent réticulant de l'alginate de sodium.
- **Epichlorohydrine** : l'épichlorohydrine utilisé dans cette étude pour réticuler chimiquement l'alginate de sodium est fourni par BIOCHEM Chemopharma. Ses propriétés physicochimiques sont les suivantes :



- Formule chimique : $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$
 - Densité : $1,18 \text{ g/cm}^3$.
 - Masse molaire : $92,53 \text{ g/mol}$
 - Pureté : $\geq 99 \%$
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (BIOCHEM Chemopharma).

- Ethanol (C₂H₅OH) 99,8%(SIGMA-ALDRICH).
- Acide chlorhydrique (HCl) (SIGMA-ALDRICH).
- Acide nitrique (BRENNTAG).

II.1.2. Méthodes de synthèse des billes d'alginate

II.1.2.1. Synthèse des billes d'alginate réticulées par les ions calcium

Pour mettre au point le protocole de préparation des billes, quelques expériences préliminaires ont été effectuées afin de déterminer la concentration optimale du gel alginate de sodium et celle du chlorure de calcium qui permettent de préparer des billes bien gélifiées, sphériques et uniforme. La procédure suivie pour préparer les billes d'alginate réticulées par les ions calcium est décrite dans le protocole expérimental suivant :

- **Préparation d'une solution d'alginate de sodium**

3 à 5 g d'alginate de sodium sont dissous dans 100 ml d'eau distillée. Le mélange est agité avec un agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète du solide. La solution d'alginate de sodium ainsi préparée est laissée reposer pendant 2 à 3 heures pour éliminer toutes les bulles d'air formées lors de l'agitation. La solution d'alginate obtenue est translucide et visqueuse.

- **Préparation des billes d'alginate de sodium**

La solution d'alginate de sodium est versée goutte à goutte dans un bain de chlorure de calcium CaCl₂ (Concentration variant de 0,05 à 0,5 mol/l et V= 400 ml). Le goutte à goutte est effectué à l'aide d'une seringue de 5 ml ; la hauteur de chute des billes est de 6 cm. Les billes d'alginate de sodium ainsi formées sont laissées dans le bain de calcium pendant 24 h. Après la maturation, les billes sont lavées dans trois bains successifs d'eau distillée et elles sont ensuite récupérées et conservées dans l'eau distillée jusqu'à utilisation [1-3].

Après leur synthèse, les billes d'alginate peuvent être utilisées directement, elles sont alors dites humides et symbolisées par BACaH, ou séchées dans une étuve à 60 °C et deviennent sèches et symbolisées par BACaS.

II.1.2.2. Synthèse des billes d'alginate réticulées à l'épichlorohydrine

Le deuxième agent réticulant choisi pour synthétiser des billes d'alginate est l'épichlorohydrine. Dans ce cas la synthèse des billes a été effectuée en adaptant les protocoles expérimentaux décrits par V. Rocher et al. [4] et F. Delval, et al.[5]. Les différentes étapes de la préparation sont les suivantes :

- 186 ± 2 g de billes humides d'alginate réticulées par Ca^{2+} sont lavées dans trois bains successifs éthanol/eau (60%/40% v/v) d'un volume de 400 ml de façon à échanger les solvants à l'intérieur des billes, chaque lavage dure 2 heures.
- Les billes sont ensuite placées dans 400 ml d'une solution constituée d'un mélange éthanol/eau (60%/40% v/v) contenant 6,109 g d'épichlorohydrine ($V_{\text{ép}} = 5,1771$ ml). Une solution de soude à 1 N est progressivement ajoutée ; le pH final est de l'ordre de 13,4.
- Les billes sont laissées dans cette solution pendant 4 heures puis lavées dans trois bains successifs d'eau distillée, chaque lavage dure 2 heures.
- Lors du dernier lavage, le pH est ramené à une valeur proche de 7 par ajout de quelques gouttes d'acide nitrique concentré.

Comme dans le cas de la préparation des billes d'alginate réticulées par Ca^{2+} , les billes réticulées par l'épichlorohydrine peuvent être utilisées directement sous forme humide et sont alors symbolisées par BAEPH ou séchées dans une étuve à 60°C pendant trois jours et symbolisées par BAEPs.

II.1.3. Caractérisation des billes**II.1.3.1. Taux d'humidité**

Pour déterminer le taux d'humidité des billes d'alginate, des échantillons de billes humides ont été pesés et mis à l'étuve à 105 °C jusqu'à ce que leur masse soit stable. Le taux d'humidité est déterminé selon la formule suivante :

$$\text{TH (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100 \quad \text{Eq II. 1}$$

Ou

m_h : masse initiale des billes humides en g.

m_s : masse finale des billes sèches en g.

II.1.3.2. Densité des billes

La densité des billes d'alginate (BACaH, BACaS, BAEPH et BAEPs) a été déterminée à partir d'une moyenne de 6 expériences en utilisant un pycnomètre de 25 ml et une balance analytique.

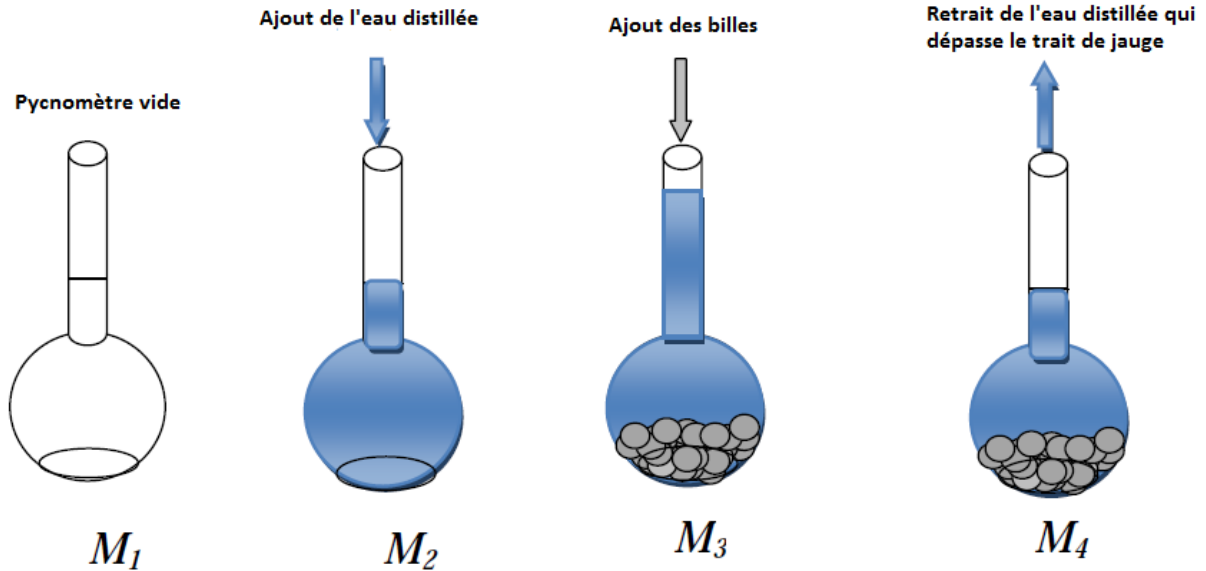


Figure II. 1 : Méthode de détermination des masses volumiques des billes par gravimétrie.

La densité des différentes billes est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_{billes} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \rho_{liquide} \quad \text{Eq II. 2}$$

$$\text{et } \rho_{liquide} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Eq II. 3}$$

Où :

M_1 : masse du pycnomètre vide (g).

M_2 : masse du pycnomètre après l'ajout de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (g).

M_3 : masse du pycnomètre après l'ajout des billes (g).

M_4 : masse du pycnomètre après le retrait de l'eau distillée qui dépasse le trait de jauge (g).

V : volume du pycnomètre (25 ml).

II.1.3.3. Point de charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Une méthode simple et rapide

pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [6, 7] qui consiste à placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M). A la solution du pH ajusté, des quantités de 0,15 g des billes d'alginate ont été ajoutées. Les suspensions doivent être laissées s'équilibrer pendant 48 heures à température ambiante afin de déterminer le pH final. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$.

II.1.3.4. Diamètre moyen des billes

La mesure des diamètres des différentes billes d'alginate a été effectuée à l'aide d'un instrument de pied à coulisse à lecture digitale sur un échantillon représentatif de billes. Le diamètre moyen de chaque type de billes a été estimé en modélisant les résultats obtenus par une distribution gaussienne.

II.1.3.5. Morphologie des billes

Les analyses de la morphologie et de la structure de la surface des billes d'alginate ont été réalisées avec un microscope optique de marque Leica et un microscope électronique à balayage de marque Quanta 650. Cette partie de caractérisation a été faite au niveau de Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) de l'université de Blida 1.

II.1.3.6. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IRTF des différentes billes d'alginate ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S ». La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} . Cette analyse a été réalisée au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira.

II.1.3.7. Analyse par la technique de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Le principe de l'analyse consiste au bombardement d'un échantillon par un rayonnement γ ou X, issu d'une source radioactive ou d'un générateur de rayons X, l'ionisation par effet photoélectrique conduit à l'émission de rayons X, qui lui sont propres, et d'électrons Auger. Les spectres des raies X observés sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Les aires de ces raies X permettent de déterminer leur teneur [8]. Les applications les plus courantes de cette

technique sont aussi bien qualitatives que quantitatives. Elle permet d'identifier les éléments majeurs et mineurs du type : Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, ou les éléments traces (sur pastilles), exemples : Ni, Zn, Sn, Ba, Pb...

Des échantillons de billes humides (BACaH et BAÉpH) ont été analysés par un équipement de fluorescence de rayons X de marque « PAN alytical Epsilon 3-XL » au niveau de Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) de l'université de Blida 1. Une analyse qualitative de la composition chimique des billes humides a été entreprise afin de confirmer la réticulation chimique.

II.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.2.1. Formation des billes d'alginate

II.2.1.1. Expériences préliminaires

Pour former des billes bien sphériques et uniformes, des expériences préliminaires ont été effectuées en faisant varier la concentration de la solution d'alginate de sodium et celle du chlorure de calcium. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau II. 1 : Possibilité de formation des billes d'alginate en fonction de la concentration du gel AS ($[CaCl_2] = 0,4 \text{ mol/l}$).

Concentration du gel AS (g/100 ml)	Observations
1	-Très faible viscosité de la solution - Pas de formation de billes
2	-Faible viscosité de la solution -Pas de formation de billes
3	-Formation de billes non uniformes et déformées (sphéricité faible)
4	-Formation de billes uniformes et sphériques
5	-Formation de billes uniformes et sphériques

De l'autre côté, la variation de la concentration de la solution du chlorure de calcium influe sur la formation des billes, en effet les faibles concentrations (0,05 ; 0,1 et 0,2 mol/l) de la solution des ions calcium donnent des billes sphériques mais fragiles et moins gélifiées (non maturées) et ce résultat peut être expliqué par l'insuffisance de la quantité des ions calcium pour obtenir une bonne réticulation.

Par contre au-delà d'une concentration de 0,3 mol/l de la solution du chlorure de calcium, les billes formées sont gélifiées, sphériques et uniformes.

Au vu de ces résultats, il apparaît de façon claire que l'obtention des billes gélifiées, à la fois, sphériques et uniformes dépend essentiellement de la viscosité du gel AS et de la quantité de l'agent réticulant (les ions calcium). Les quantités optimales du gel AS et du chlorure de calcium permettant de préparer des billes bien gélifiées, sphériques et uniformes sont respectivement, 4g d'AS (dans 100 ml d'eau distillée) et 0,3 mol/l.

II.2.1.2. Formation des billes et réticulation

Dans le cas des billes d'alginate de calcium, la formation des billes se produit en raison de la gélification ionotropique de l'alginate selon le modèle "boîtes à œufs". Deux unités G adjacents ou appartenant à deux chaînes opposées dans les molécules d'alginate sont d'abord dimérisés par une liaison électrostatique avec un cation calcium, puis ensuite polymérisés afin de former un gel [9, 10].

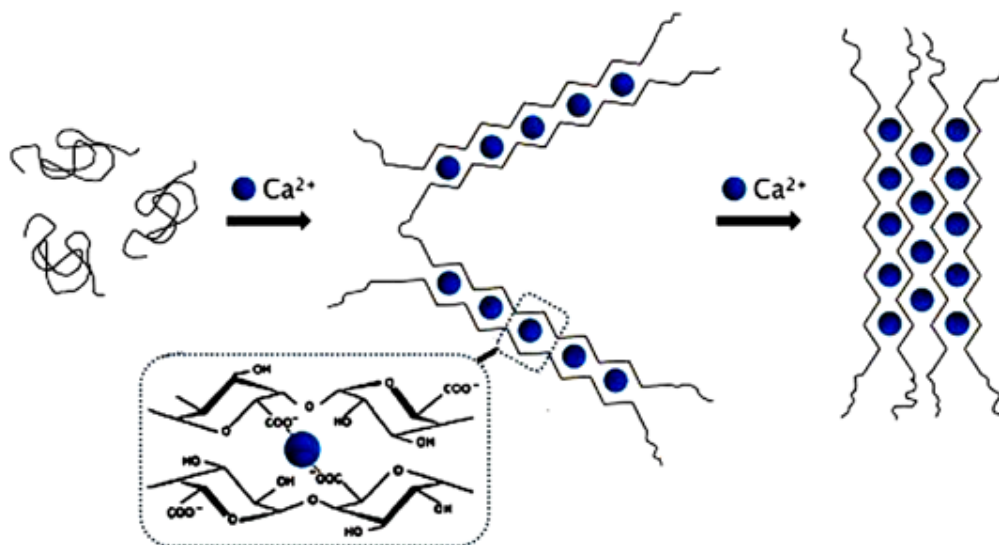


Figure II. 2 : Gélification ionotropique de l'alginate. Modèle "boîtes à œufs".

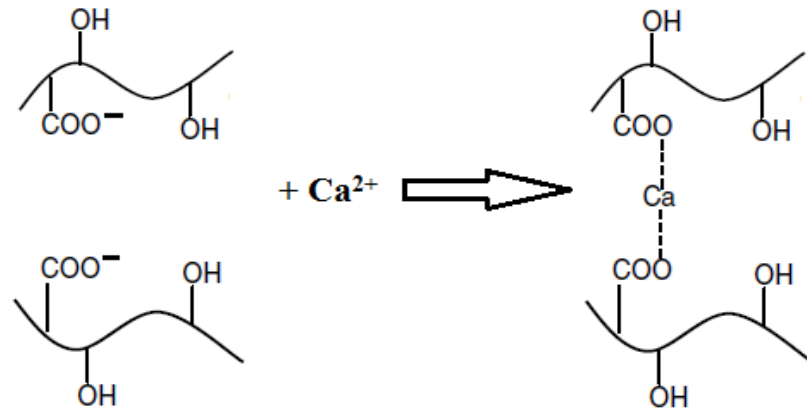


Figure II. 3 : Réticulation ionique de l'alginate par les ions calcium.

La figure II. 4 suivante montre des photographies numériques des billes d'alginate de calcium humides (BACaH) et sèches (BACaS).

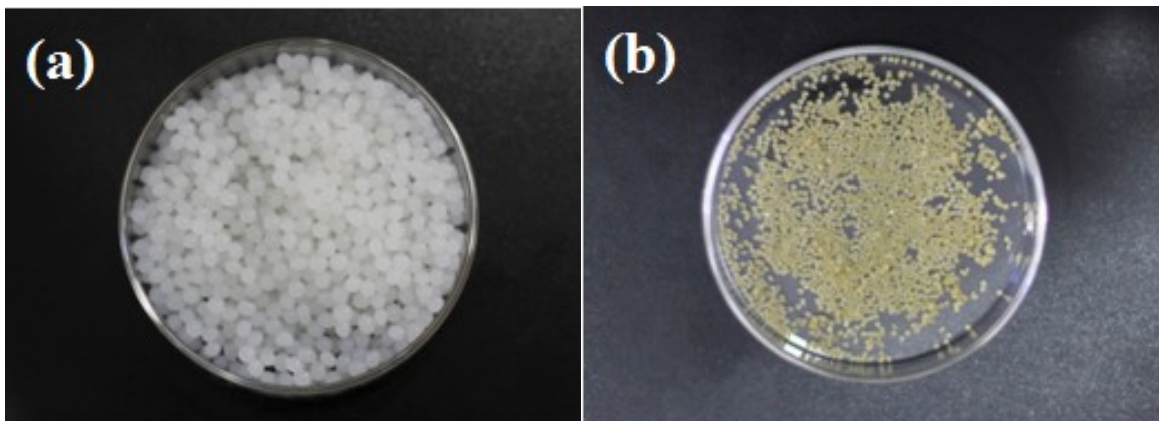


Figure II. 4 : Photographies numériques des billes d'alginate de calcium. (a) : BACaH ; (b) : BACaS.

Lorsque l'épichlorohydrine est utilisé en tant que réticulant, la formation du gel d'alginate est plus lente qu'avec les ions calcium : on ne peut donc pas former directement des billes. Cette difficulté est généralement contournée [11] en préparant dans un premier temps des billes d'alginate réticulées par les ions calcium, puis en effectuant la réticulation chimique par l'épichlorohydrine dans un deuxième temps. La réaction de réticulation est donnée sur la figure suivante.

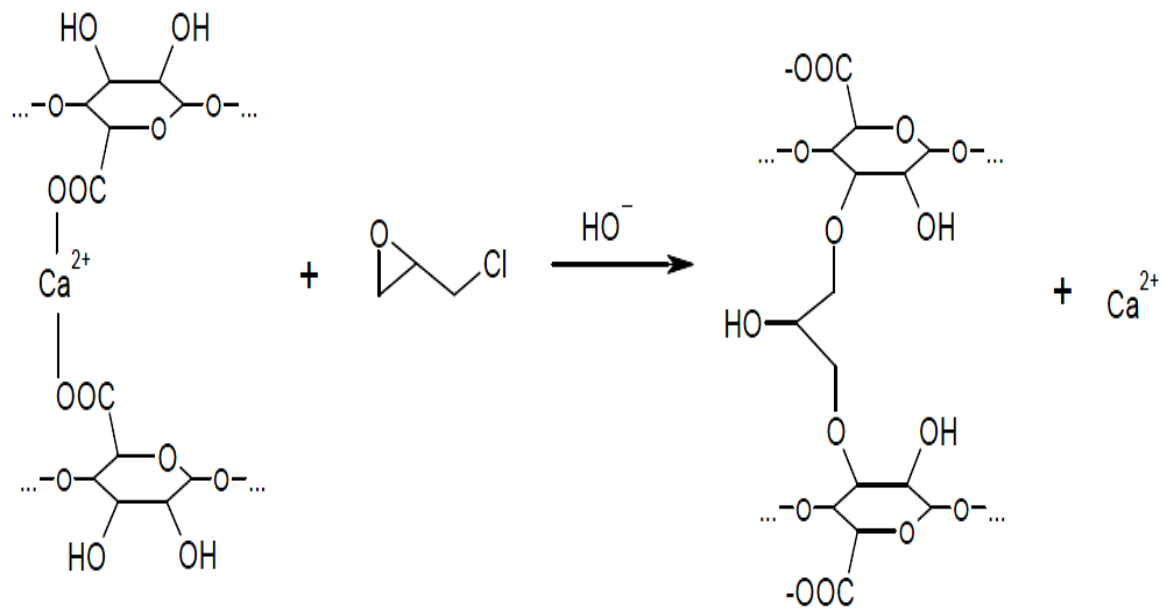


Figure II. 5 : Réaction de réticulation de l'alginate par une molécule d'épichlorohydrine à partir d'alginate de calcium [11].

La figure II. 6 suivante montre des photographies numériques des billes d'alginate réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine avant et après le séchage.

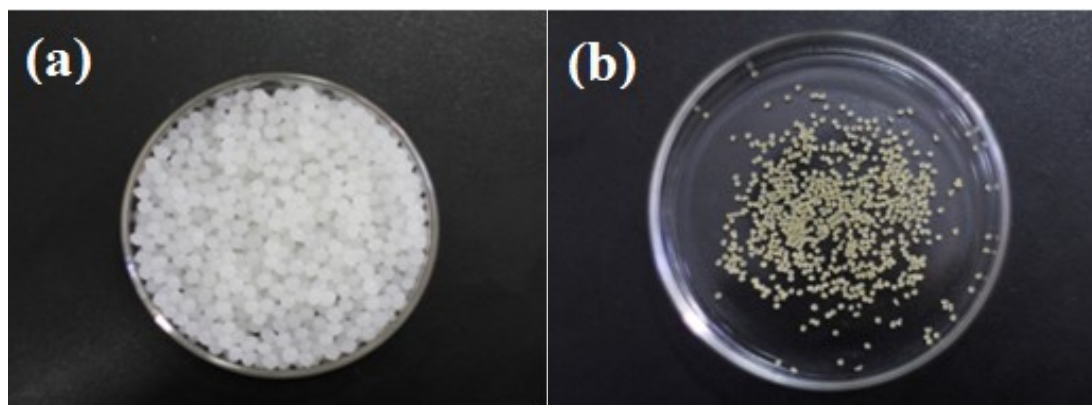


Figure II. 6 : Photographies numériques des billes d'alginate réticulées par l'épichlorohydrine. (a) : BAepH ; (b) : BAepS.

II.2.2. Taux d'humidité et densité des billes

Le tableau II.2 regroupe les résultats relatifs aux densités et taux d'humidité des différentes billes d'alginate.

Tableau II. 2 : Taux d'humidité et densités des différentes billes d'alginate.

Billes	BACaH	BACaS	BAEpH	BAEpS
TH(%)	95,29 ± 0,2	/	96,84 ± 0,3	/
Densité (g/ml)	1,0175	2,2285	1,0039	1,9334

L'exploitation des résultats rassemblés dans le tableau précédent permet de tirer les conclusions suivantes :

- Le taux d'humidité des différentes billes est de l'ordre de 95 - 96%. Il varie peu avec le mode de réticulation.
- Les densités de toutes les billes préparées sont supérieures à celle de l'eau distillée ($0,9434 \text{ g/cm}^3$) ce qui permet aux billes de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.
- Les billes d'alginate (humides et sèches) réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine ont des densités inférieures à celles des billes réticulées par les ions calcium.
- Les densités de toutes les billes après le séchage (BACaS, BAEpS) sont supérieures à celles des mêmes billes avant le séchage (BACaH, BAEpH) à cause de la densification notable de l'alginate après le séchage. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans les travaux de Fundueanu et al. [2] et Rassis et al. [12].

II.2.3. Diamètre moyen des billes

Les paramètres de la distribution en taille des billes d'alginate ont été obtenus à l'aide d'un instrument de pied à coulisse à lecture digitale. Pour avoir des résultats précis, la mesure du diamètre a été effectuée pour plus de 440 billes d'alginate humides et pour 250 billes d'alginate sèches. Les résultats obtenus pour les différentes billes sont reportés sur les figures suivantes.

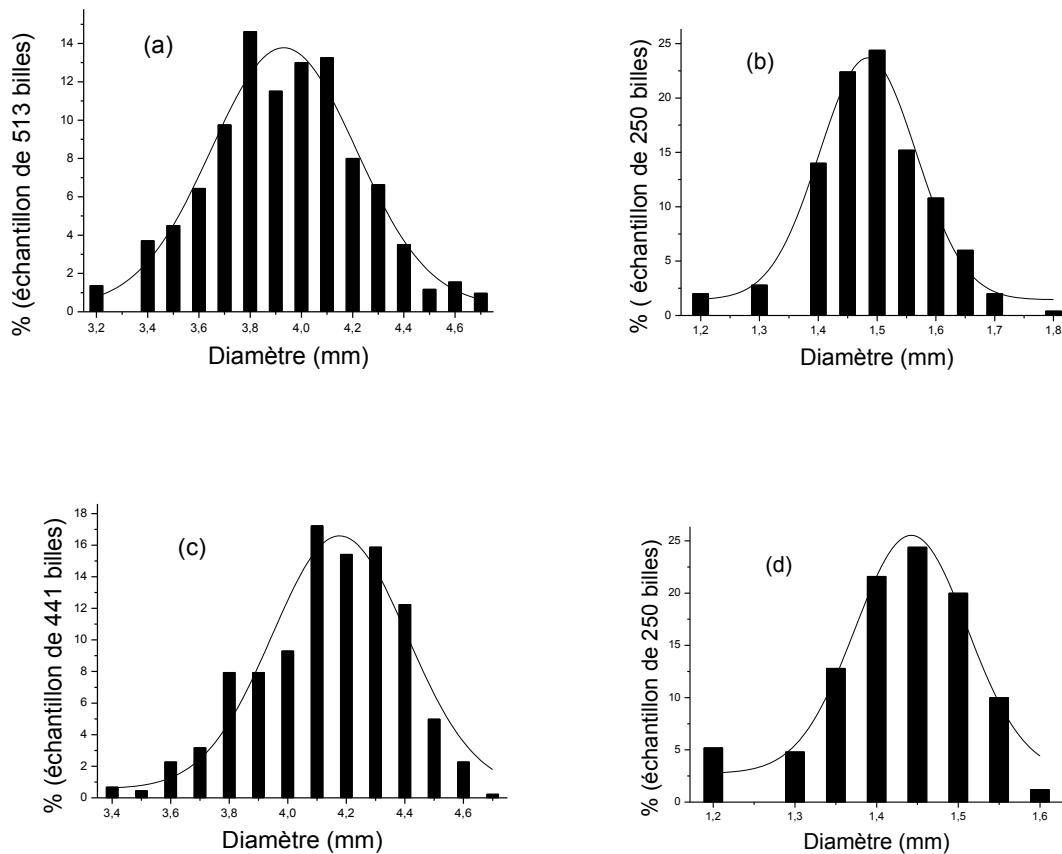


Figure II. 7 : Histogrammes de taille pour des billes (a) : BACaH ;(b) : BACaS ; (c) : BAEPH ;(d) : BAEPH modélisés par une gaussienne (lignes continues).

La distribution en taille a été modélisée par une fonction gaussienne d'équation $f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right)$. L'ajustement de cette équation à la courbe expérimentale par la méthode des moindres carrés permet d'accéder au diamètre moyen (d_0) et à l'écart type (σ) pour différentes billes. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.3 suivant.

Tableau II. 3 : Diamètre moyen d_0 et polydispersité σ des billes d'alginate.

Billes	BACaH	BACaS	BAEPH	BAEPs
d_0 (mm)	3,93	1,48	4,17	1,44
σ	0,56	0,16	0,46	0,13

L'exploitation des résultats rassemblés dans le tableau II.3 montre que :

- Les différentes billes ont des tailles relativement homogènes.
- Toutes les billes sèches (BACaS, BAEPs) se caractérisent par des tailles moyennes plus petites par rapport à celles des billes humides (BACaH, BAEPH). En effet, une fois séchées, les billes humides perdent énormément de leurs volumes et poids. Par exemple, en termes de masse, une quantité de 408,271 g de billes humides (BACaH) donnent seulement 19,324 g de billes sèches (BACaS) soit une perte de masse de 95,267 %.
- La taille moyenne des billes varie en fonction du mode de réticulation : les billes d'alginate humides réticulées par les ions calcium (BACaH) sont plus petites que les billes humides réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (BAEPH). En effet, après la réticulation chimique, les billes deviennent moins denses et encapsulent une plus grande quantité d'eau.
- En outre, après le séchage, les billes réticulées par l'épichlorohydrine (BAEPs) se retrouvent plus petites que les billes réticulées par les ions calcium (BACaS). Ces résultats sont en accord avec les taux d'humidité des billes humides trouvés précédemment. En effet, les billes réticulées chimiquement contiennent une plus grande quantité d'eau et après le séchage, ces billes subissent une élimination plus importante d'eau induisant un rétrécissement du volume plus important par rapport les billes réticulées par les ions calcium.

II.2.4. Point de charge nulle des billes

Les points isoélectriques des différentes billes d'alginate préparées ont été déterminés par la méthode de dérive du pH. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures II. 8 et II. 9 et les valeurs expérimentales des pH_{pzc} trouvées pour les différentes billes d'alginate sont regroupées dans le tableau II. 4.

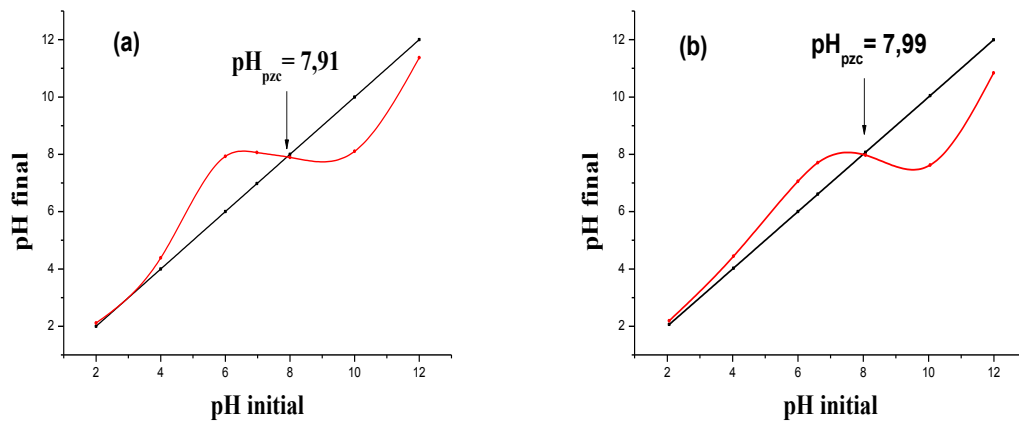


Figure II. 8 : Point de charge nulle des billes d'alginate de calcium. (a) : billes humides (BACaH) ; (b) : billes sèches (BACaS).

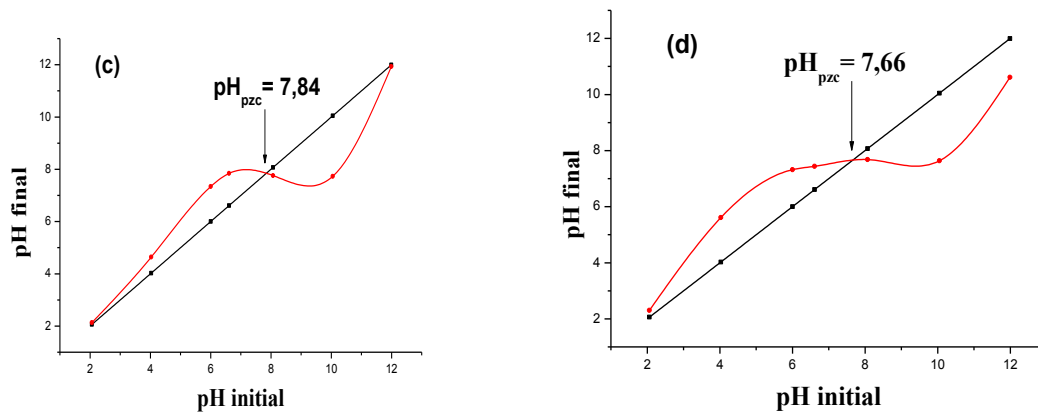


Figure II. 9 : Point de charge nulle des billes d'alginate réticulées chimiquement à l'épichlorohydrine. (a) : billes humides (BAEpH) ; (b) : billes sèches (BAEpS).

Tableau II. 4 : Valeurs des pH_{pzc} des différentes billes d'alginate.

Billes d'alginate	BACaH	BACaS	BAEpH	BAEpS
pH_{pzc}	7,91	7,99	7,84	7,66

Pour l'ensemble des billes d'alginate synthétisées, les valeurs des pH_{pzc} sont très proches. Après réticulation chimique, les valeurs des pH_{pzc} sont très légèrement diminuées ainsi donc le mode de réticulation semble n'avoir aucun effet sur la variation du point de charge nulle.

Selon le pH de la solution, ces matériaux (billes d'alginate) seront échangeurs cationiques ou anioniques. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des billes seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement.

II.2.5. Morphologie des billes

Les billes humides (BACaH et BAEPH) obtenues après la synthèse sont sphériques et de taille millimétrique. Après le séchage, elles restent sphériques ou perdent un peu leur sphéricité.

Les billes d'alginate préparées (humides et sèches) ont été observées au microscope optique. Les photographies des billes d'alginate de calcium et celles des billes d'alginate réticulées par l'épichlorohydrine sont présentées dans la figure II.10 suivante.

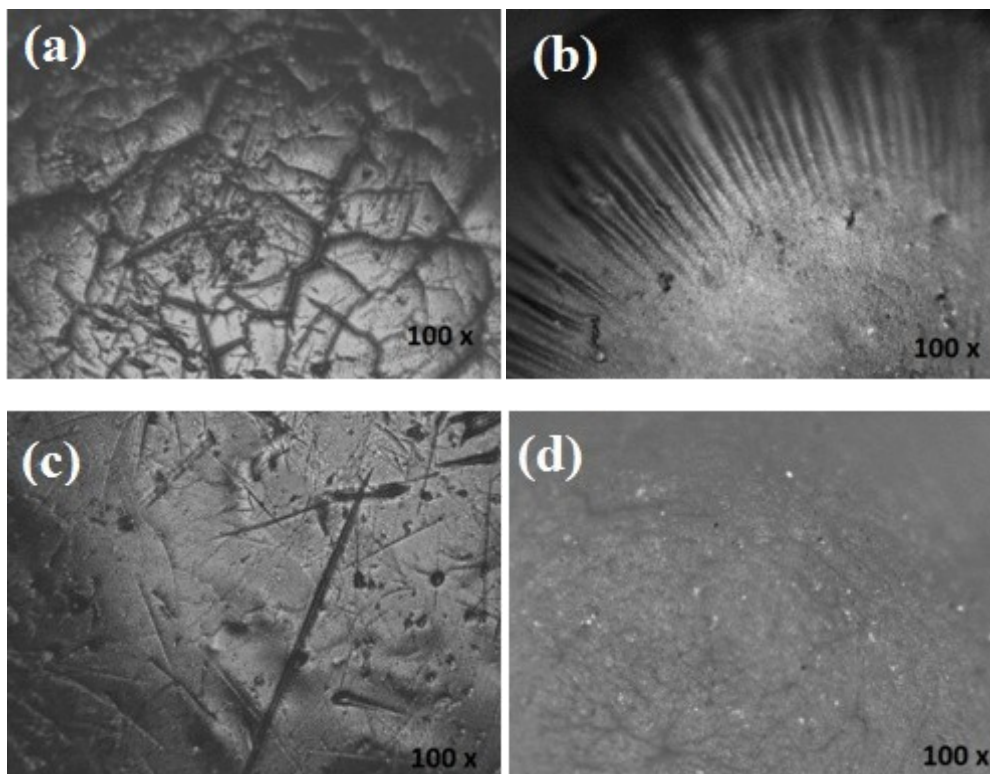


Figure II. 10 : Photographies par microscope optique de: (a) : BACaH ; (b) BACaS ; (c) BAEPH et (d) : BAEPs.

L'observation des billes d'alginate au microscope optique montre que les billes humides ont une surface lisse comportant cependant des blessures visibles sur la surface qui sont peut être formées lors de l'extrusion (goutte à goutte à l'aide d'une seringue) de la solution d'alginate de sodium pour former les billes. A l'état sec, les billes d'alginate de calcium présentent une surface lisse avec des ondulations. Par contre, dans le cas des billes réticulées par l'épichlorohydrine ; la surface devient moins lisse mais sans ondulations.

Les billes préparées ont également été observées par microscope électronique à balayage à l'état sec. L'observation des billes humides est difficile à réaliser à cause de la présence d'eau dans le réseau de l'hydrogel qui ne permet pas d'avoir une analyse par la microscopie électronique à balayage. Les micrographies MEB obtenues avec des agrandissements différents, sont présentées sur la figue II.11 suivante.

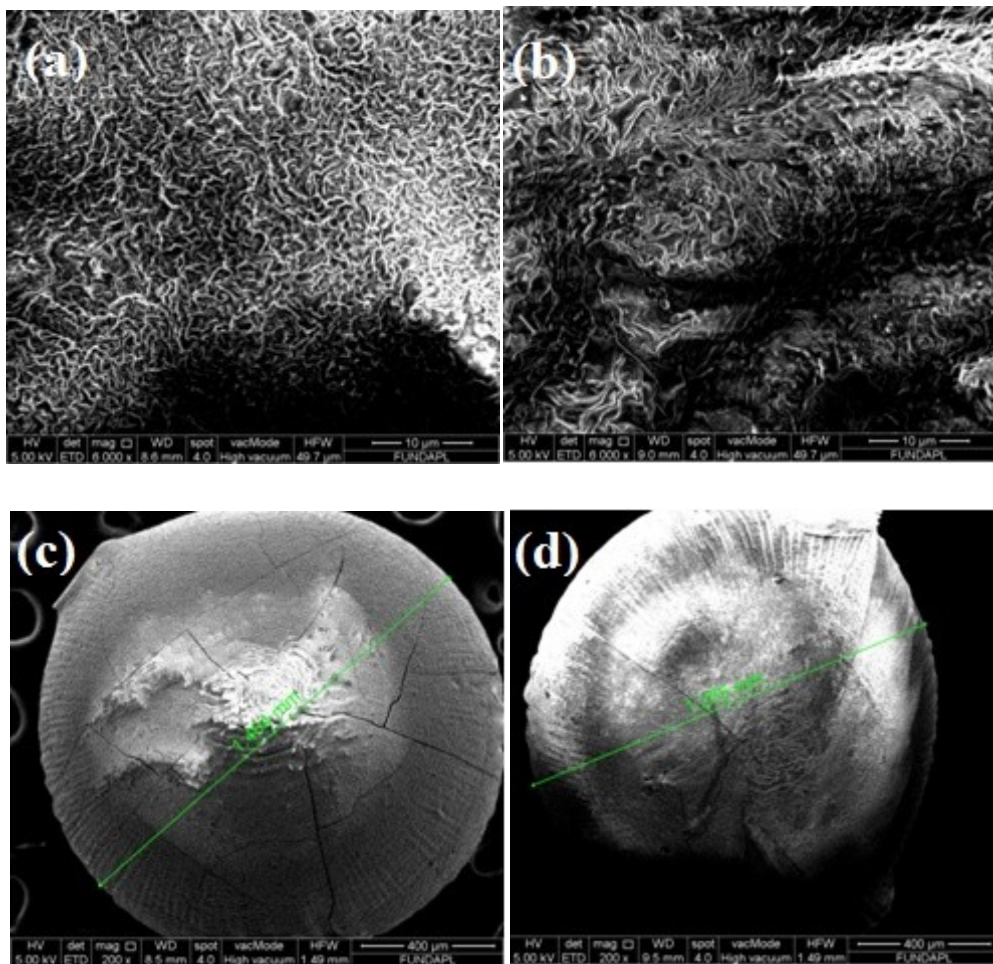


Figure II. 11 : Micrographies MEB des billes d'alginate. (a) et (c) : BACaS ; (b) et (d) : BAEPs.

Les observations faites par MEB montrent que les billes d'alginate sèches (BACaS, BAEPs) ont une surface lisse et opaque avec des ondulations et comportent plusieurs stries de différentes dimensions qui sont dues au collapse partiel des billes durant le séchage. Les mêmes résultats ont été trouvés dans la littérature [2]. Cependant les billes sèches réticulées par l'épichlorohydrine (figure II.11. c) comportent moins de fissures ou de fractures apparentes comparativement aux billes sèches d'alginate de calcium (figure II.11. d).

II.2.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Sur les figures II.12 et II.13 suivantes sont présentés les spectres IRTF de l'alginate de sodium, des billes d'alginate de calcium (humides et sèches) et des billes d'alginate réticulées par l'épichlorohydrine (humides et sèches).

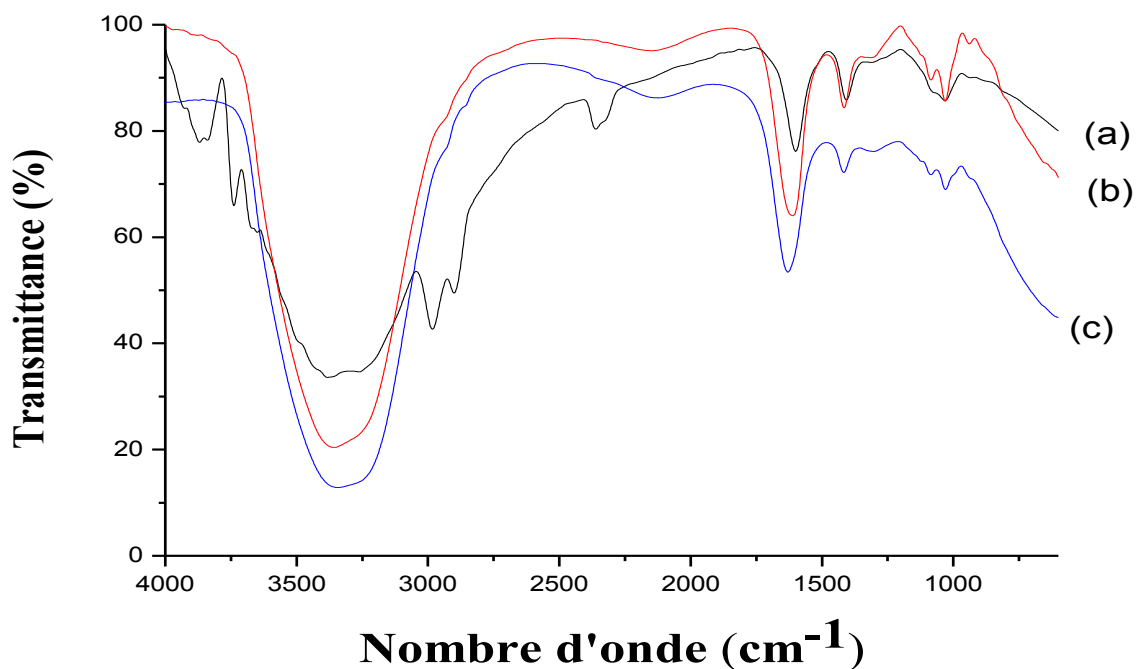


Figure II. 12 : Spectre IRTF d'alginate de sodium et des billes d'alginate humides. (a) : AS ;
(b) : BACaH ; (c) : BAEPH.

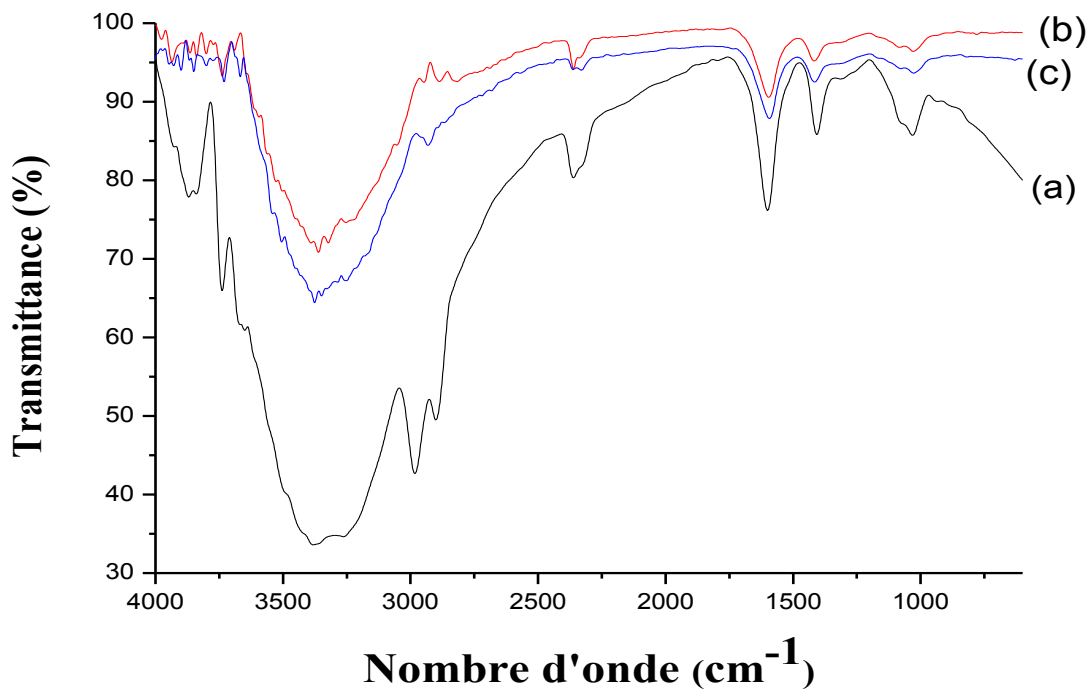


Figure II. 13 : Spectre IRTF d'alginate de sodium et des billes d'alginate sèches. (a) : AS ;
(b) : BACaS ; (c) : BAEpS

Le spectre IRTF de l'alginate de calcium, montre des bandes d'absorption très importantes tels que les groupes fonctionnels hydroxyle, éther et carboxylique de 400-4000 cm^{-1} .

- La bande d'absorption qui apparaît à $3382,53 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée au mode de vibration de valence de la liaison O-H des groupements hydroxyles caractéristiques des polysaccharides naturels [13-16].
- Les bandes à $1600,63 \text{ cm}^{-1}$ et $1407,78 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux élongations de vibration asymétrique et symétrique du groupement carboxylique de l'alginate COO^- [14-17].
- La bande à $1031,73 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence de la liaison $-\text{C}-\text{O}$ du groupe éther [15-17].

Après modification et réticulation, les principales bandes spécifiques à l'alginate apparaissent dans tous les spectres des billes préparées.

Sur les spectres IRTF des billes d'alginate de calcium humides (figure II. 12 (b)) et sèches (figure II.13 (b)), les bandes d'absorption caractéristiques du groupement carboxyle de l'alginate observées à 1600, 63 cm^{-1} et 1407,78 cm^{-1} sont décalées respectivement à 1612,2 cm^{-1} et 1415,49 cm^{-1} pour les billes humides et à 1594,84 et 1417,42 cm^{-1} pour les billes sèches. Ce déplacement des bandes d'absorption est certainement dû aux liaisons formées pendant la réticulation ionique qui a eu lieu entre les fonctions carboxylates (chargées négativement) de l'alginate de sodium et les ions calcium.

Dans le cas de la réticulation chimique, les mêmes groupements fonctionnels de l'épichlorohydrine sont présents dans l'alginate. Les spectres IRTF des billes réticulées chimiquement à l'épichlorohydrine humides (figure II.12 (c)) et sèches (figure II.13 (c)) montrent les mêmes bandes d'absorption de l'alginate réticulé physiquement mais la seule spécificité réside dans la différence dans les intensités d'absorption de quelques bandes.

En effet, après réticulation chimique, les bandes d'absorption caractéristiques des groupements carboxyliques deviennent plus intenses et les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons O-H ont été décalées. Ces résultats confirment que les groupements -OH de l'alginate ont été réagi avec les molécules d'épichlorohydrine pendant la réticulation chimique pour former les billes.

II.2.7. Analyse par la technique de fluorescence X (XRF)

L'analyse qualitative des billes d'alginate humides (BACaH, BAEpH) a été réalisée par la technique XRF afin d'identifier les éléments présents dans les échantillons avant et après la réticulation chimique. Les spectres obtenus sont présentés dans les figures suivantes.

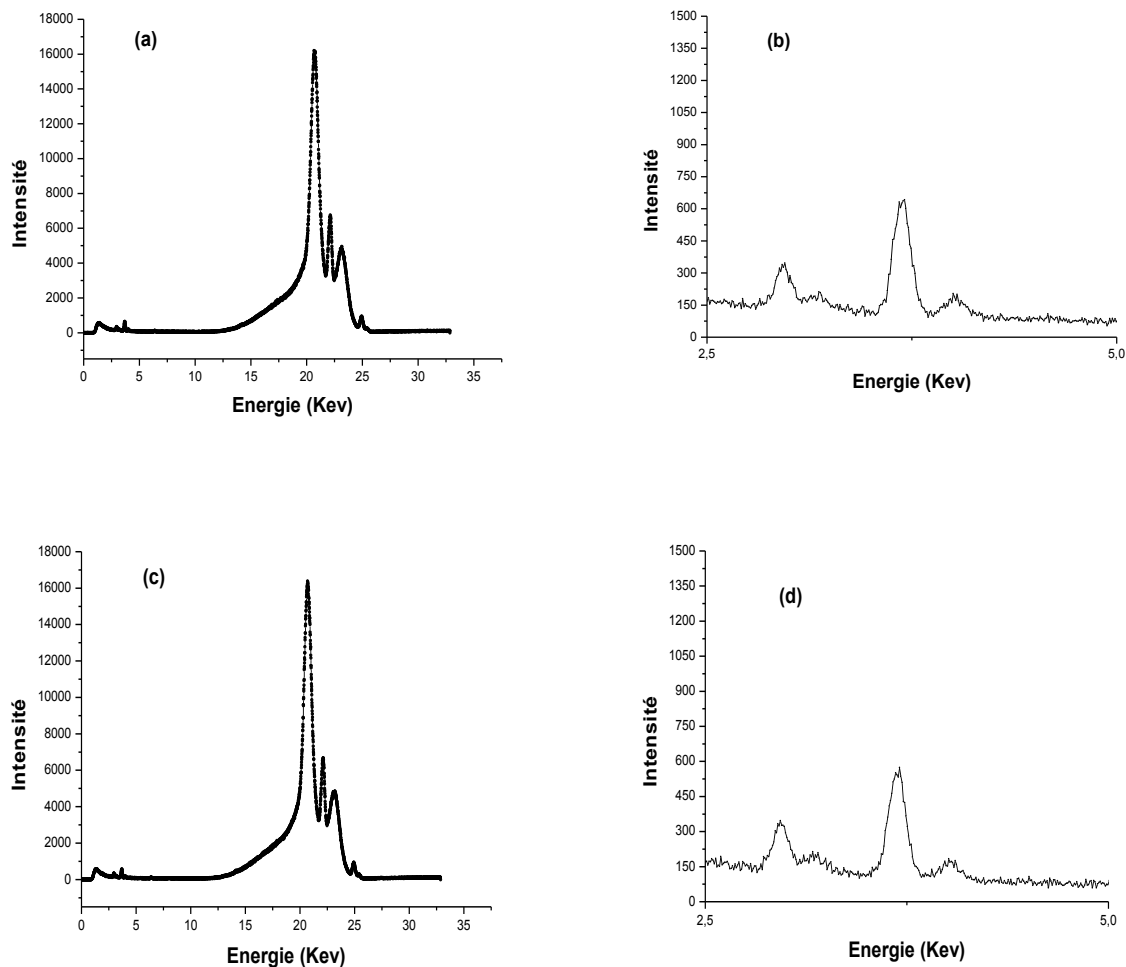


Figure II. 14 : Spectres XRF des billes d'alginate. (a) et (b) : BACaH ; (c) et (d) : BAEPH

L'analyse des spectres XRF des billes d'alginate de calcium et des billes d'alginate réticulées à l'épichlorohydrine a montré que l'intensité du pic caractéristique du calcium diminue après la réticulation chimique ce qui confirme que les ions calcium ont été libérés des billes pendant la réticulation chimique et ce résultat permet de montrer indirectement que la réticulation chimique par l'épichlorohydrine a été efficace.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, la possibilité de préparer des billes à base d'un biopolymère, l'alginate de sodium, a été démontrée. La synthèse des billes a été faite par la technique d'extrusion dont la mise en œuvre est facile et rapide. Deux agents réticulant ont été utilisés : les ions calcium pour préparer des billes d'alginate de calcium humides et sèches et l'épichlorohydrine pour préparer des billes d'alginate humides et sèches mais réticulées chimiquement.

Les billes ainsi préparées ont été caractérisées par des méthodes physicochimiques, spectroscopiques et microscopiques. Des billes sphériques et relativement homogènes en taille ont été obtenues. Les observations faites par le microscope optique et le microscope électronique à balayage des billes ont montré que l'ensemble des billes préparées ont une surface lisse avec ondulations et stries mais les billes réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine comportent moins de fissures ou de fractures apparentes.

L'analyse IRTF a mis en évidence la présence des interactions électrostatiques entre les fonctions carboxylates de l'alginate de sodium et les ions calcium ce qui confirme que les billes d'alginate de calcium ont été formées par une réticulation ionique selon le modèle « boîtes à œufs ». De plus cette analyse a montré que les groupements -OH de l'alginate ont été réagi avec les molécules d'épichlorohydrine pendant la réticulation chimique. L'analyse des spectres XRF des billes d'alginate de calcium et des billes d'alginate réticulées chimiquement a montré indirectement que la réticulation chimique par l'épichlorohydrine a été efficace.

Références bibliographiques

- [1] Rocher V, Siaugue J M, Cabuil V, Bee A (2008) Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*. 42:1290 – 1298
- [2] Fundueanu G, Nastruzzi C, Carpov A, Desbrieres J, Rinaudo M (1999) Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials*. 20:1427–1435.
- [3] Blandino A, Macias M, and Domingo C (1999) Formation of Calcium Alginate Gel Capsules: Influence of Sodium Alginate and CaCl₂ Concentration on Gelation Kinetics. *J. Biosci. Bioeng.* 88 (6):686–689.
- [4] Rocher V, Bee A, Siaugue J M, Cabuil V (2010) Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*. 178:434–439.
- [5] Delval F (2005) Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers. *Carbohydrate Polymers* 60 (1):67–75.
- [6] Cerovic L S, Milonjic S K, Todorovic M B, Trtanj M I, Pogozhev Y S, Blagoveschenskii Y, Levashov E A (2007) Point of zero charge of different carbides. *Colloids. Physicochemistry Engineering*. 297:1-6.
- [7] Vijayakumar G, Dharmendirakumar M, Renganathan S, Sivanesan S, Baskar G, Elango K P (2009) Removal of Congo Red from Aqueous Solutions by Perlite. *Clean-Soil Air Water*. 37:355-364.
- [8] Bertin E P (1972) Principles and Practice of X-ray spectrometric Analysis. Heyden & Son Ltd., London/ Plenum Press, New York, 679.
- [9] Park K, Sharaby W S W, Park H (1993) Physical Gels, in: Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery. Technomic Publishing, Lancaster, PA. 99–140.
- [10] Smidsrod O (1974) Molecular basis for some physical properties of alginate in gel state. *Faraday Discuss., Chem. Soc.* 57:263.
- [11] Bhattarai N and Zhang M Q (2007) Controlled synthesis and structural stability of alginate-based nanofibers. " *Nanotechnology*. 18(45).
- [12] Rassis D K, Saguy I S and Nussinovitch A (2002) Collapse, shrinkage and structural changes in dried alginate gels containing fillers. *Food Hydrocolloids*. 16(2): 139-151.

- [13] Daemi H, Barikani M (2012) Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles, *Scientia Iranica*. 19 (6):2023-2028.
- [14] Peretz S, Vasilescu D F, Florea-Spiroiu M, Stoian C and Zgherea G (2015) Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads. *Polymer Bulletin*. 72(12):3169-3182.
- [15] Qiusheng Z, Xiaoyan L, Jin Q, Jing W, Xuegang L (2015) Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions. *RSC Adv*. 5:2100-2112.
- [16] Fertah M, Belfkira A, Dahmane E M, Taourirte M, Brouillette F (2017) Extraction and characterization of sodium alginates from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:3707-3714.
- [17] Sarmiento B, Ferreira D, Veiga F, Ribeiro A (2006) Characterization of insulin-loaded alginate nanoparticles produced by ionotropic pre-gelation through DSC and FTIR studies. *Carbohydrate Polymers*. 66:1-7.

CHAPITRE III

Synthèse du chitosane et des billes du chitosane

L'objectif principal de ce deuxième chapitre de la partie expérimentale est la valorisation et l'exploitation d'un déchet marin : les carapaces de crevettes en vue de l'obtention de nouveaux adsorbants à base des produits chitineux. Avec pour objectifs spécifiques :

- L'extraction de la chitine par voie chimique à partir des déchets de la biomasse marine.
- La synthèse du chitosane par désacétylation de la chitine.
- La caractérisation du chitosane obtenu pour déterminer ses différentes caractéristiques principalement son degré de désacétylation.
- La préparation des billes par modification et réticulation du chitosane.

Les billes du chitosane ainsi synthétisées seront caractérisées par différentes techniques et seront ensuite testées ultérieurement dans l'élimination d'un colorant cationique, le violet de méthyle, choisi comme modèle de polluant organique par adsorption.

De ce fait, ce chapitre présente dans un premier temps les différents produits utilisés, les étapes suivies pour la synthèse et la caractérisation du chitosane, les méthodes d'obtention et la caractérisation des billes du chitosane. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des différents résultats obtenus et leurs interprétations nécessaires.

III.1. Matériel et méthodes

III.1.1. Produits utilisés

Les principaux produits utilisés pour réaliser cette partie sont :

- Acide acétique glacial $\geq 99.85\%$ (SIGMA-ALDRICH) ;
- Acide chlorhydrique 37 % (SIGMA-ALDRICH);
- Peroxyde d'hydrogène 30 % (BIOCHEM Chemopharma);
- Chlorure de sodium (SIGMA-ALDRICH) ;
- Soude en pastille (CARLO-ERBA) ;
- Ethanol 99,8%(SIGMA-ALDRICH);
- Epichlorohydrine (BIOCHEM Chemopharma) ;
- Nitrate d'argent (SIGMA-ALDRICH).

III.1.2. Méthodes**Partie A : Synthèse et caractérisation du chitosane**

Cette partie est dédiée à la description des protocoles expérimentaux utilisés pour l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes et sa transformation chimique en chitosane ainsi que la caractérisation physico-chimique de ce dernier telle que la détermination de sa viscosité, son poids moléculaire et son degré de désacétylation. Les différentes techniques utilisées pour caractériser le chitosane synthétisé à savoir la technique de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IRTF), l'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) sont également décrites dans cette partie.

III.1.2.1. Procédé d'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes

Pour extraire la chitine à partir des carapaces de crevettes, un prétraitement a été nécessaire : les carapaces de crevettes ont été d'abord, débarrassées de leurs pattes et antennes, lavées plusieurs fois à l'eau de robinet puis bouillies dans de l'eau distillée pendant une heure. Elles ont ensuite été lavées une seconde fois à l'eau distillée puis séchées à l'étuve (Memmert) à 163 °C pendant une heure et enfin broyées en fine poudre [1].

Chez les crustacés, la chitine est présente sous forme de mucopolysaccharides intimement associés au calcaire de la coquille, et liés par des liaisons covalentes aux protéines, aux caroténoïdes, aux lipides et aux pigments. Par conséquent, après le prétraitement, les carapaces de crevettes doivent subir une autre série de traitements qui se déroule en trois étapes essentielles : une déminéralisation, une déprotéinisation et une étape de blanchiment. Le protocole expérimental adopté dans cette étude pour l'extraction de la chitine est inspiré de l'étude de Kadouche S. et *al.* [2] et Michael Odote P et *al.* [3].

a) Déminéralisation

La déminéralisation a été faite par immersion des carapaces dans l'acide chlorhydrique 2N avec un rapport de masse du solide / volume du liquide 1 :10 (w/v) et l'ensemble a été soumis à une agitation modérée pendant 2 jours à température ambiante afin de solubiliser le carbonate de calcium. Après la déminéralisation, la solution a été filtrée et la matière obtenue a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la neutralité puis séchée à l'étuve pendant une nuit à 50 °C.

b) Déprotéinisation

Cette étape a été accomplie en soumettant les carapaces déminéralisées à un traitement alcalin par la soude 1N à 80 °C dans un bain marie pendant 6 heures avec des proportions solide/liquide 1:20 (w/v). Une filtration sous vide suivie d'un lavage à l'eau distillée ont été nécessaires jusqu'à neutralité, afin d'éliminer toutes les protéines qui ont été séparées de la chitine. La matière récupérée a été étuvée pendant une nuit à 50°C.

c) Blanchiment

La matière issue des deux opérations précédentes garde toujours la couleur des crevettes. De ce fait, une étape de décoloration a été nécessaire pour éliminer les pigments dans les carapaces qui forment des complexes avec la chitine, telles que les dérivés de β -carotène. Afin d'obtenir une chitine quasiment blanche, la matière sèche a été traitée avec un agent oxydant qui est le peroxyde de l'hydrogène H_2O_2 avec un rapport du solide au solvant 1:10(w/v), sous agitation magnétique qui a été maintenue durant 5 heures. Après ces trois étapes, la chitine obtenue a été rincée plusieurs fois à l'eau distillée puis étuvée pendant une nuit à 50 °C.

III.1.2.2. Synthèse du chitosane par désacétylation de la chitine

C'est l'étape la plus délicate qui met en oeuvre la substitution d'un nombre maximal et suffisant de groupements acétyles, pour aboutir au chitosane. Généralement la désacétylation de la chitine est effectuée par hydrolyse alcaline.

Pour obtenir le chitosane, la chitine obtenue a été mise en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 45 % en masse à température ambiante pendant 35 jours avec un rapport solide au solvant 1:50 (w/v). Le produit ainsi obtenu a été filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH des eaux de lavage, puis étuvé pendant 24 heures à 50 °C.

III.1.2.3. Caractérisation du chitosane

Le chitosane obtenu a été caractérisé par les méthodes suivantes :

- Test de solubilité ;
- Méthode viscosimétrique ;
- Dosage pH-métrique ;
- Dosage conductimétrique ;
- Spectroscopie infrarouge (FTIR) ;

- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1.2.3.1. Test de solubilité

Afin de tester la solubilité de la chitine et du chitosane synthétisés dans l'eau distillée et dans l'acide acétique, 10 mg d'échantillon ont été introduits séparément et sous agitation pendant 24h dans un volume de 100 ml.

III.1.2.3.2. Caractérisation par la méthode viscosimétrique

La caractérisation du chitosane synthétisé par la méthode viscosimétrique permet de déterminer sa masse moléculaire. Cette dernière se calcule à partir de la viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ en appliquant l'équation de Mark-Houwink (Eq. I.9).

Expérimentalement, la viscosité des solutions polymères est déterminée en comparant le temps d'écoulement "t" d'un volume donné de solution polymère (de concentration connue) à travers un tube capillaire (viscosimètre) entre deux points (a) et (b) au temps d'écoulement "t₀" d'un volume égal de solvant.

Des solutions du chitosane avec des concentrations variant de 0,0005 mg/mL à 0,005 mg/mL, ont été préparées dans une solution d'acide acétique 0,1 M / NaCl 0,2 M puis filtrées. Le temps d'écoulement de ces solutions a été déterminé à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Schott type S01.40/IV de diamètre 0,44 mm (Prolabo) plongé dans un bain-marie de façon à maintenir une température de 25 °C (± 1 °C). Les constantes caractéristiques du couple (polymère/solvant) utilisées sont $K = 1,81 \cdot 10^{-3}$ et $a = 0,93$ à une température de 25 ± 1 °C [4]. Cette partie de caractérisation a été réalisée au niveau du Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères Fibreux (L.T.M.F.P) de l'Université de Boumerdes.

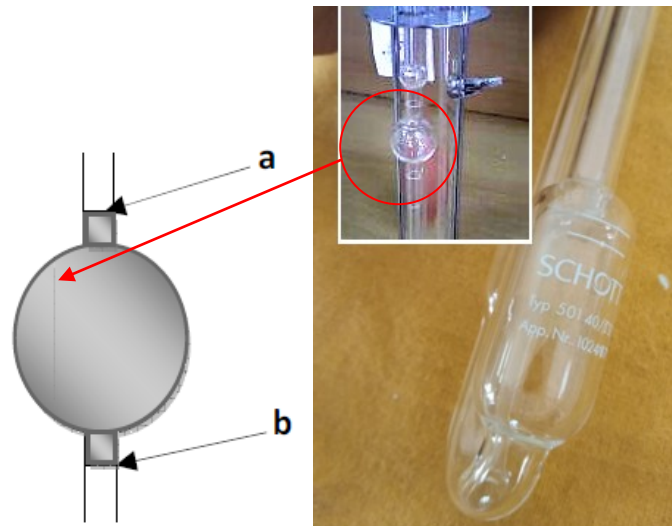


Figure III.1 : Photographie numérique du viscosimètre Ubbelohde utilisé.

III.1.2.3.3. Caractérisation par dosage conductimétrique basique

Le dosage conductimétrique a été effectué dans le but de déterminer le degré de désacétylation du chitosane synthétisé. Ce dosage se fait selon les étapes suivantes [5] :

- Solubilisation totale de 150 mg de chitosane dans 10 ml d'HCl 0,1N ;
- Après solubilisation, ajustement du volume de la solution à 200ml avec de l'eau distillée ;
- Titrage de la solution de chitosane, tout en l'agitant, avec une solution de NaOH de 0,1N ;
- Mesure de la conductivité de la solution après chaque ajout de NaOH.

Le degré de désacétylation (DDA) se calcule par la formule suivante :

$$DDA = \frac{203 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N}{m + 42 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N} \cdot 100 \quad \text{Eq. III.1}$$

Où :

- N : représente la normalité de la solution de NaOH (N).
- V_1 et V_2 sont les volumes (L) équivalents de NaOH.
- m est la masse du chitosane (g).
- 203 (g/mol) est la masse moléculaire du monomère acétylé.
- 42 g/mol est la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

III.1.2.4. Caractérisation par dosage pH-métrique

Le dosage pH-métrique permet de déterminer le DDA du chitosane. Ce dosage a été effectué selon les étapes suivantes [6, 7] :

- Solubilisation de 135 mg de chitosane dans 10 ml d'HCl 0,1N ;
- Ajustement du volume de la solution obtenue à 200 ml avec de l'eau distillée ;
- Titration de la solution, en l'agitant, avec une solution de NaOH (0,05N) ;
- Mesure du pH de la solution après chaque ajout de NaOH.

Avec cette méthode, le DDA du chitosane se calcule de la même manière que dans le cas du dosage conductimétrique basique.

III.1.2.3.5. Caractérisation par spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF a été utilisée pour étudier la composition et la structure de la chitine et du chitosane et pour confirmer la conversion de la chitine en chitosane.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S ». La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} . Cette analyse a été effectuée au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira.

III.1.2.3.6. Caractérisation par la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau. Dans le cadre de ce travail, le diagramme de diffraction du chitosane synthétisé a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre (BRUKER α XS) en utilisant la raie $K\alpha$ du Cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, à la température ambiante pour une gamme de 2θ comprise entre 5 et 80°. Cette analyse a été réalisée au niveau du Centre de Développement des Technologies Avancées d'Alger.

III.1.2.3.7. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage

La morphologie du chitosane synthétisé a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque Quanta 650. Cette analyse a été effectuée au niveau de Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) de l'université de Blida 1.

Partie B : Synthèse et caractérisation des billes du chitosane

Le chitosane est un polymère naturel, polycationique, non toxique et biodégradable. En raison de la présence dans sa structure des fonctions amines et hydroxyles, le chitosane peut être facilement modifié [8]. Récemment, la modification du chitosane a suscité un intérêt croissant car elle permet d'élargir ses applications.

L'objectif de cette partie est la synthèse des billes du chitosane par modification de ce dernier par deux voies : une voie physique pour former des billes non modifiées chimiquement et par voie chimique pour former des billes réticulées chimiquement en utilisant l'épichlorohydrine comme agent réticulant. Les billes ainsi formées seront testées comme adsorbants pour éliminer un colorant cationique, le violet de méthyle, des solutions aqueuses (chapitre IV).

III.1.2.4. Synthèse des billes du chitosane non modifiées

La synthèse des billes du chitosane non réticulées chimiquement (notées BChNR) a été effectuée par voie physique en adaptant les protocoles expérimentaux décrits par F. Zhao *et al.* [9] et W. Wan Ngah *et al.* [10]. Afin de préparer des billes bien gélifiées, sphériques et uniformes, des expériences préliminaires ont été effectuées pour déterminer les concentrations optimales du chitosane et de la soude.

Les billes du chitosane ont été formées en dissolvant une quantité bien déterminée du chitosane dans un volume (variant de 50 à 80 ml) d'acide acétique 2 % (v/v) sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète du chitosane. Le mélange obtenu a été laissé reposer pour un temps suffisant afin de permettre aux éventuelles bulles d'air formées lors de l'agitation de s'éliminer de la solution. Par la suite, la solution visqueuse du chitosane a été ajoutée goutte à goutte dans une solution de NaOH ($V_{\text{NaOH}} = 3 \cdot V_{\text{Chitosane}}$) de concentration variant de 0,5 à 2 M à l'aide d'une burette de 50 ml sous agitation magnétique pour éviter la coalescence des billes. Les billes ainsi formées ont été laissées dans le bain de soude pendant 2 jours. Par la suite, elles ont été récupérées par filtration et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la stabilisation du pH des eaux de lavage. Enfin, les billes ont été stockées sous forme humide dans l'eau distillée jusqu'à utilisation.

III.1.2.5. Synthèse des billes du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine

Les billes du chitosane réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (notées BChEp) ont été préparées à partir des billes humides du chitosane non modifiées. Une quantité de ces billes (BChNR) a été placée pendant 6 heures à température ambiante dans un bain contenant un volume de soude 2 M ($V_{\text{NaOH}} = 3 \cdot V_{\text{(billes humides)}}$) et de l'épichlorohydrine, ($m_{\text{Ep}} = 0,4 \times \text{masse}_{\text{(billes humides)}}$). Après récupération des billes par filtration, ces dernières ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale de l'épichlorohydrine en excès. Ceci a été vérifié en effectuant un test avec AgNO_3 dans les eaux de lavage, les ions Ag^+ forment un précipité blanc avec les ions chlorure de l'épichlorohydrine. Les billes ont ensuite été stockées sous forme humides dans l'eau distillée jusqu'à utilisation et sont notées par BChEpH ou séchées à l'étuve à 40°C jusqu'à un poids constant et notées BChEpS.

Pour récapituler, les différentes étapes de synthèse des billes du chitosane sont schématisées sur la figure III.2 suivante.

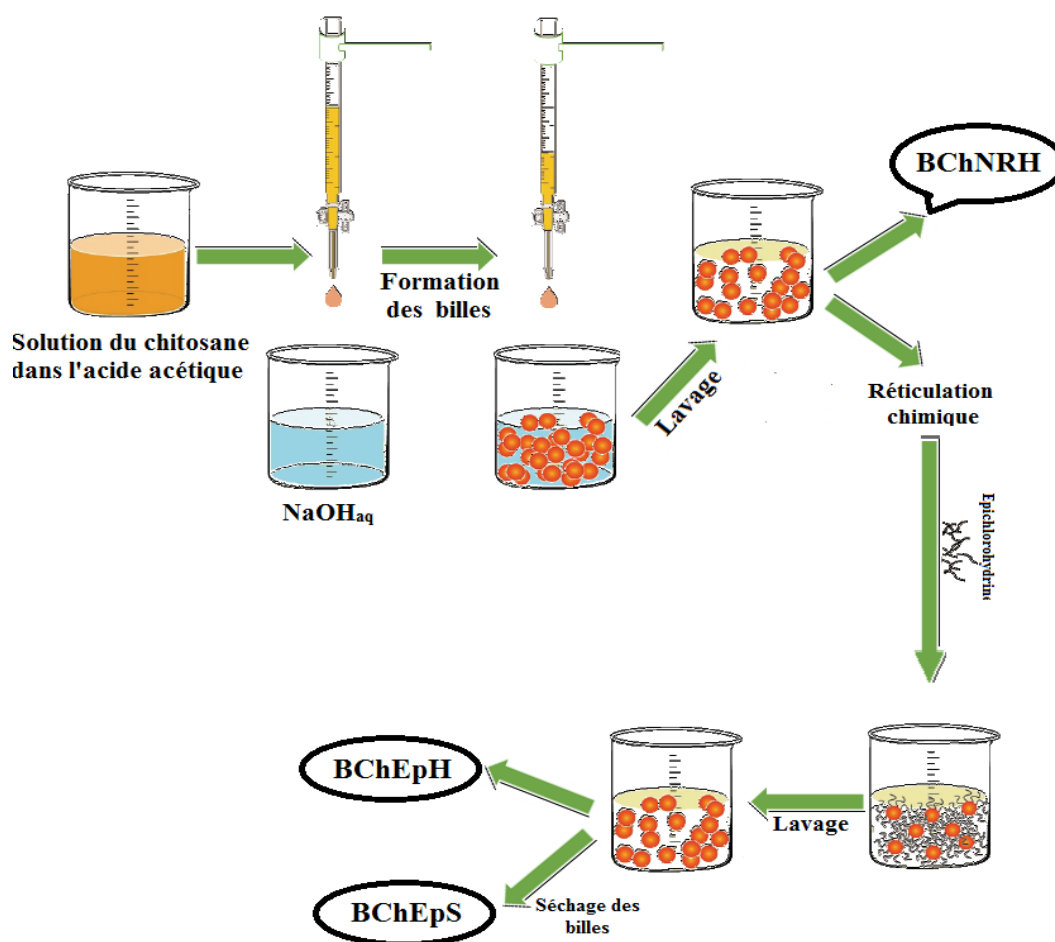


Figure III.2 : Etapes de préparation des billes du chitosane (BChNRH, BChEpH et BChEpS).

III.1.2.6. Caractérisation des billes du chitosane**a) Test de solubilité**

Pour tester la solubilité des billes du chitosane synthétisées dans des solutions de soude NaOH, dans l'eau distillée et dans l'acide acétique, 10 mg d'échantillon (BChNRH, BChEpH et BChEpS) ont été introduits séparément et sous agitation pendant 24h dans un volume de 100 ml.

b) Taux d'humidité

Le taux d'humidité des billes du chitosane (BChNRH, BChEpH) a été déterminé après le séchage des échantillons de billes dans l'étuve jusqu'à un poids constant. Le taux d'humidité est déterminé selon l'éq.II.1.

c) Densité des billes

La densité (masse volumique) des différentes billes du chitosane synthétisées a été déterminée par gravimétrie à l'aide d'une balance de précision et un pycnomètre de 25 ml.

d) Diamètre moyen des billes

La taille moyenne pour chaque type de billes du chitosane a été déterminée à l'aide d'un pied à coulisse à lecture digitale. Les diamètres moyens des billes ont été calculés selon une moyenne par le nombre et estimés en modélisant les résultats obtenus par une distribution gaussienne.

e) Point de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charge nulle des billes du chitosane a été déterminé en utilisant la méthode de dérive du pH. Pour chaque type de billes (BChNRH, BChEpH et BChEpS), une quantité de 0,15 g de billes a été mise en suspension dans 50 ml d'une solution aqueuse de pH variant de 2 à 12 (avec un pas de 2). L'ajustement du pH a été fait à l'aide de solutions d'HCl ou de NaOH à 0,1 N. Les suspensions ont été laissées s'équilibrer à température ambiante pendant 48 heures et le pH final a été alors déterminé.

f) Morphologie des billes, analyse par la microscopie électronique à balayage

La morphologie et la structure de la surface des billes du chitosane sèches (BChEpS) ont été analysées avec un microscope électronique à balayage de marque Quanta 650. Cette

analyse a été réalisée au niveau de Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) de l'université de Blida.

g) Caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IRTF des différentes billes du chitosane ont été enregistrés dans la gamme 4000 - 400 cm^{-1} sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S ». Cette caractérisation a été faite au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira.

h) Analyse par la diffraction des rayons X

Les billes du chitosane ont également été caractérisées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre (BRUKER α XS). Cette analyse a été effectuée au niveau du Centre de Développement des Technologies Avancées d'Alger.

III.2. Résultats et discussions

Dans cette partie, les résultats expérimentaux relatifs à la synthèse du chitosane et des billes du chitosane seront présentés, analysés, interprétés et discutés.

Partie A : Synthèse et caractérisation du chitosane

III.2.1. Synthèse et obtention du chitosane

Le chitosane est obtenu par désacétylation de la chitine obtenue, à son tour, à partir des carapaces de crevettes. Les étapes suivies pour l'obtention du chitosane sont présentées ci-après.

Les carapaces sont lavées et attaquées avec de l'acide chlorhydrique 2N afin d'éliminer les minéraux, plus particulièrement le calcaire. Ce dernier réagit avec l'acide, en dégageant du CO_2 , selon la réaction suivante :

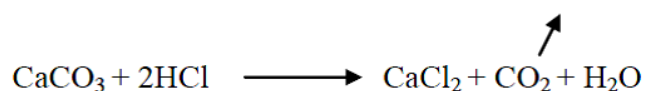


Figure III. 3 : Solubilisation du carbonate de calcium par l'acide chlorhydrique.

Après filtration, le résidu est lavé avec de l'eau distillée, puis traité pendant 6 heures avec l'hydroxyde de sodium 1 N dans un bain marie afin d'éliminer les protéines. Le résidu obtenu est lavé avec de l'eau distillée, traité par l'eau oxygénée pour éliminer les pigments, puis lavé avec de l'eau distillée et séché afin d'obtenir la chitine.

Afin de préparer le chitosane à partir de la chitine, cette dernière est traitée avec une solution de NaOH (45%) qui a pour rôle de désacétyler la chitine conformément à la réaction suivante :

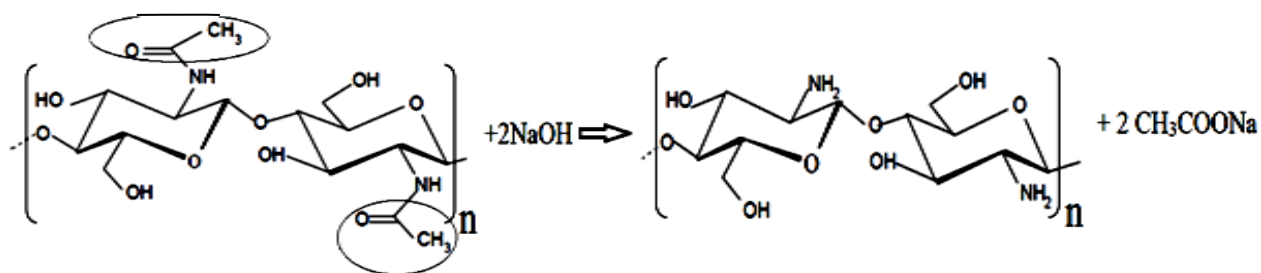


Figure III. 4 : Réaction de désacétylation de la chitine, obtention du chitosane.

La figure III.5 suivante montre des photographies numériques de la chitine et du chitosane synthétisés.

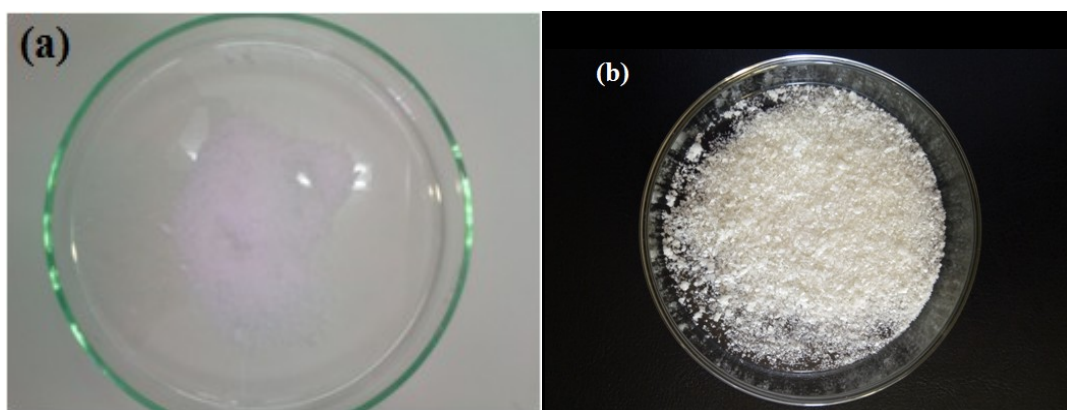


Figure III.5 : Photographies numériques : (a) de la chitine (humide), (b) :du chitosane.

III.2.2. Caractérisation du chitosane

III.2.2.1. Test de solubilité

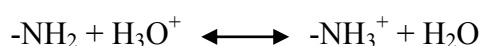
La chitine est une substance inerte, insoluble dans l'eau, et également dans la plupart des solvants [11]. En revanche, sa désacétylation partielle en milieu basique permet d'obtenir le chitosane qui, lui, est soluble en milieu aqueux acide [12].

Les résultats du test de solubilité de la chitine et du chitosane dans les différentes solutions sont présentés dans le tableau III.1 suivant.

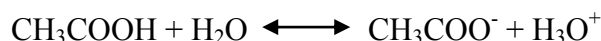
Tableau III. 1 : Test de solubilité de la chitine et du chitosane.

Solvant	Soude 0,1N (NaOH)	Eau distillée (H ₂ O)	Acide acétique (2%)
Chitine	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Chitosane	Insoluble	Insoluble	Soluble

D'après ces résultats, la chitine est insoluble dans les trois solvants choisis par contre le chitosane est insoluble dans les solutions basique et neutre mais, il est soluble dans le milieu acide. En effet le chitosane est soluble dans les acides dilués, grâce à la protonation de ses groupes amino (-NH₂) libres suivant cet équilibre acido-basique:



Et ces protons proviennent de la dissociation de l'acide acétique suivant cet équilibre :



L'insolubilité de la chitine et la solubilité du chitosane en milieu acide peuvent confirmer la conversion de la chitine en chitosane.

III.2.2.2. Détermination du poids moléculaire du chitosane par viscosimétrie

La masse moléculaire du chitosane synthétisé a été déterminée par l'analyse viscosimétrique dans un tube capillaire type Ubbelohde avec les constantes caractéristiques

$K=1,81.10^{-3}$ mL/g et $a=0,93$ dans un mélange aqueux d'acide acétique à 0,1M /NaCl à 0,2 M à une température constante de 25°C.

La courbe (η_{sp}/C) en fonction de la concentration est représentée dans la figure III.6. L'intersection de la droite obtenue avec l'axe des ordonnées donne la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du chitosane. Et en connaissant la valeur de cette dernière, le poids moléculaire du chitosane se calcule par l'équation de Mark-Houwink.

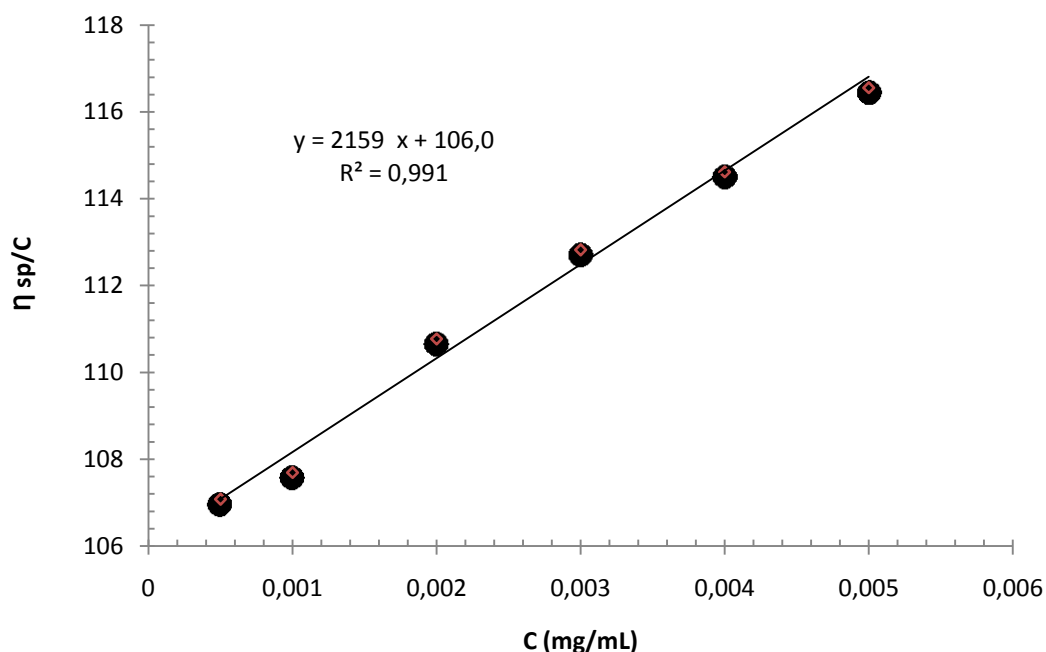


Figure III.6 : Détermination de la viscosité intrinsèque du chitosane synthétisé.

D'après ces résultats, la viscosité intrinsèque du chitosane est égale à 106 mL/mg et donc le poids moléculaire du chitosane synthétisé est de 133,853 kDa.

III.2.2.3. Détermination du degré de désacétylation par conductimétrie

Selon Yu *et al.* [5], le dosage conductimétrique est une méthode fiable pour déterminer le DDA, excepté pour quelques échantillons qui ont un degré de cristallisation élevé. C'est aussi une méthode simple et peu coûteuse comparée aux autres méthodes d'analyse élémentaire et chromatographique.

Pour déterminer le DDA par cette méthode, le chitosane synthétisé a été solubilisé dans un excès d'acide chlorhydrique (0,1 N) et ensuite dosé par une solution d'hydroxyde de

sodium (0,1 N). La mesure du changement de la conductivité permet de tracer la courbe présentée à la figure III.7. Cette courbe présente deux points d'inflexion. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité d'HCl nécessaire pour dissoudre le chitosane, c'est-à-dire pour transformer les groupements $-NH_2$ en $-NH_3^+$.

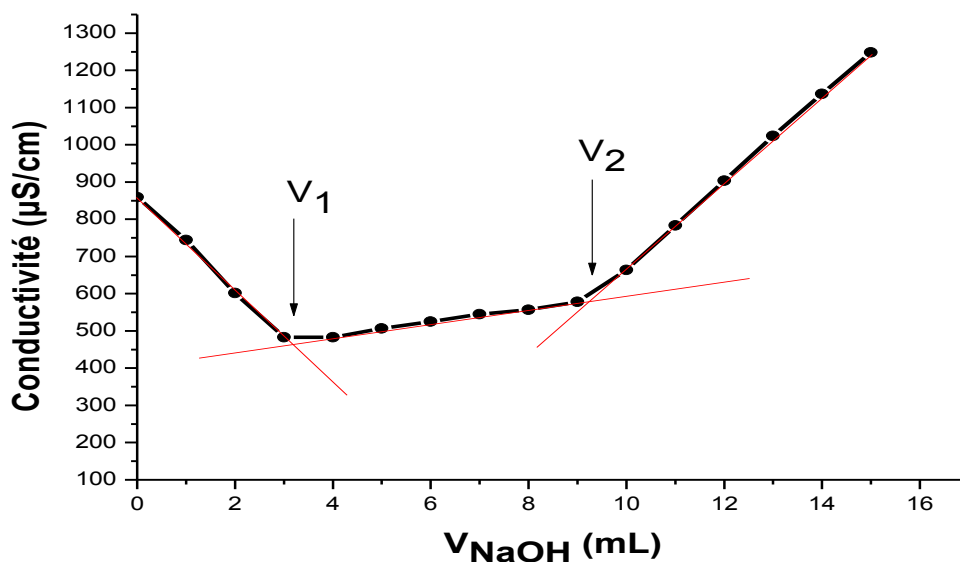


Figure III.7 : Dosage conductimétrique basique du chitosane.

III.2.2.4. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par dosage pH-métrique

La détermination du DDA par dosage pH-métrique s'effectue selon la méthode de Broussignac [6] qui est l'une des méthodes les plus simples pour déterminer le DDA du chitosane. Cette méthode est utilisée depuis longtemps dans l'industrie car elle nécessite des réactifs et des équipements à faible coût.

Une solution contenant le chitosane solubilisé dans l'acide chlorhydrique a été neutralisée par l'hydroxyde de sodium (figure III.8). Le volume de soude utilisée correspond à la fois au volume nécessaire pour neutraliser l'acide HCl en excès utilisé pour la dissolution du chitosane et pour neutraliser les fonctions ammonium du chitosane. La courbe de neutralisation obtenue est donnée sur la figure III.9.

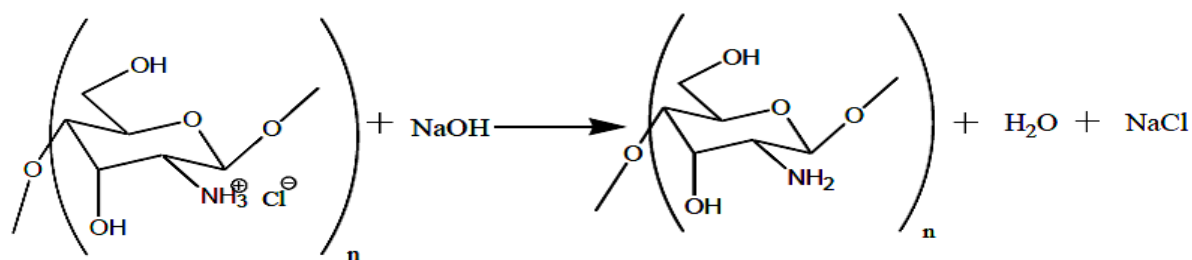


Figure III.8 : Réaction de neutralisation du chitosane par NaOH.

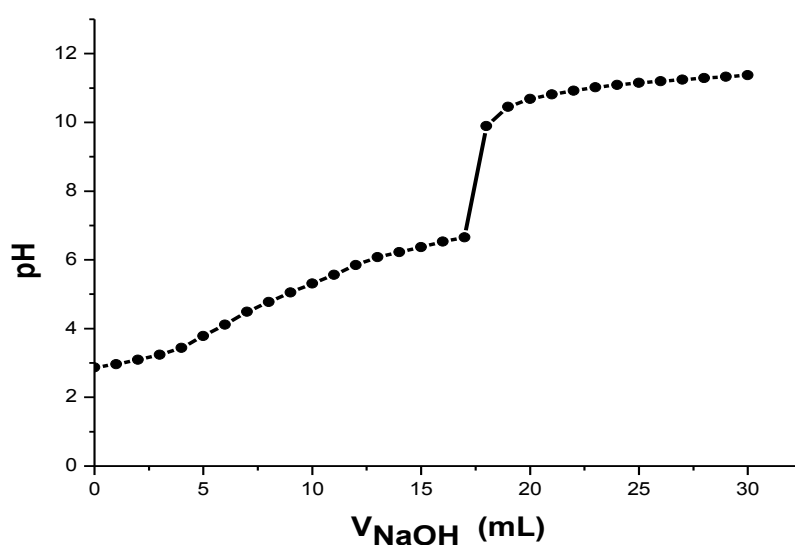


Figure III.9 : Dosage pH-métrique du chitosane par NaOH.

Cette courbe présente deux points d'inflexion. La position des points d'inflexion est facilement identifiable dans la Figure III.10 qui correspond à la variation de la deuxième dérivée. Le premier point d'inflexion correspond au volume de soude pour neutraliser l'acide HCl en excès (V_1) et le second à la neutralisation de l'acidité totale du milieu (V_2). La différence de volume de NaOH entre ces deux points ($V_2 - V_1$) correspond à la quantité de NaOH nécessaire à la neutralisation des fonctions ammonium du chitosane.

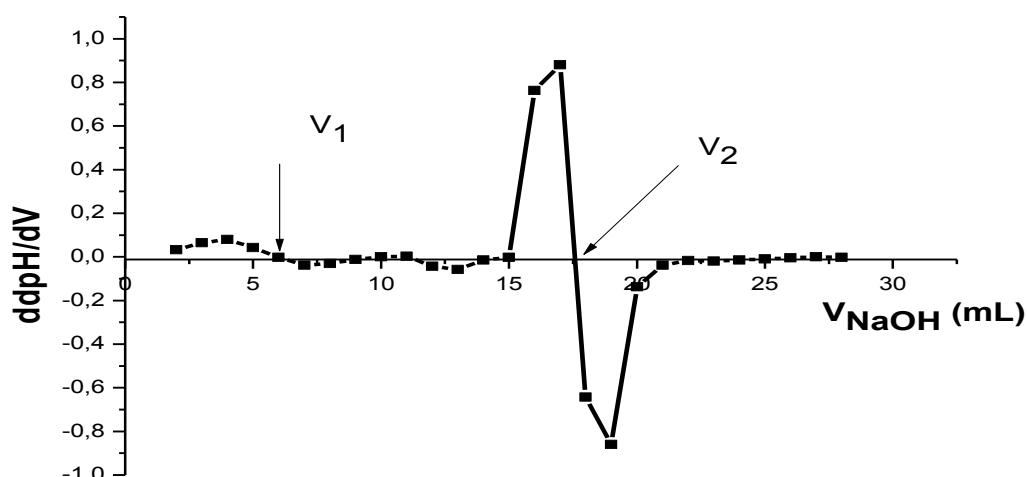


Figure III.10 : Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chitosane.

Les résultats obtenus par les deux méthodes de dosage sont résumés au tableau III.2. Selon Tolaimate et *al.*[9], ces méthodes donnent des résultats similaires à ceux obtenus par RMN.

Tableau III.2 : Valeurs du DDA obtenu par dosages conductimétrique et pH-métrique.

Méthodes de dosage	DDA (%)
Dosage conductimétrique basique	71,79
Dosage pH-métrique	72,25
Moyenne	72,02

Ainsi, d'après les deux méthodes de dosage utilisées, le chitosane synthétisé est caractérisé par un degré de désacétylation de 72,02 %.

III.2.2.5. Caractérisation par la spectroscopie IRTF

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour la chitine et pour le chitosane sont montrés aux figures III.11 et III.12.

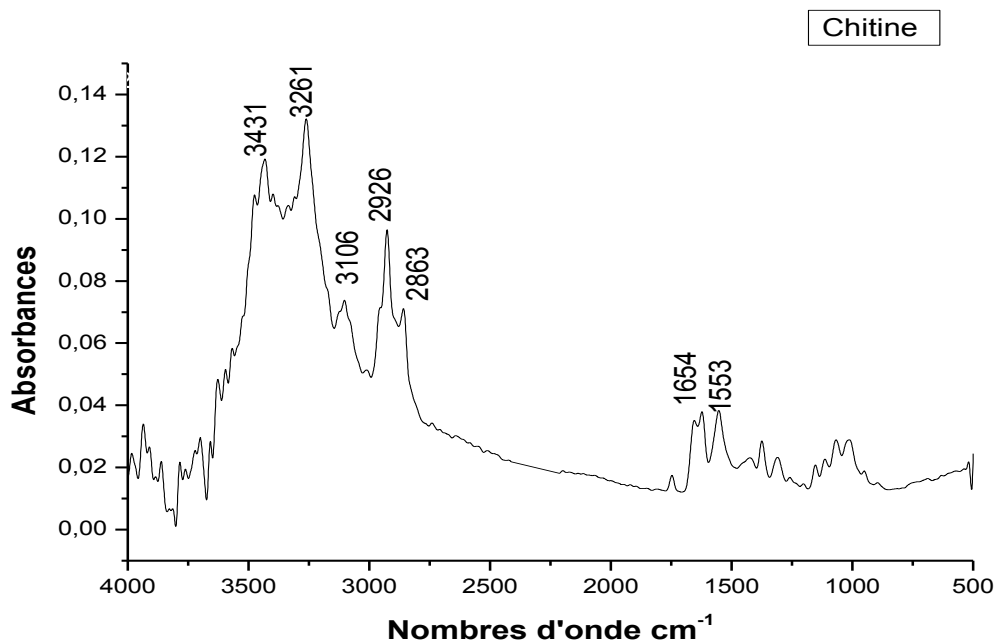


Figure III.11 : Spectre IRTF de la chitine.

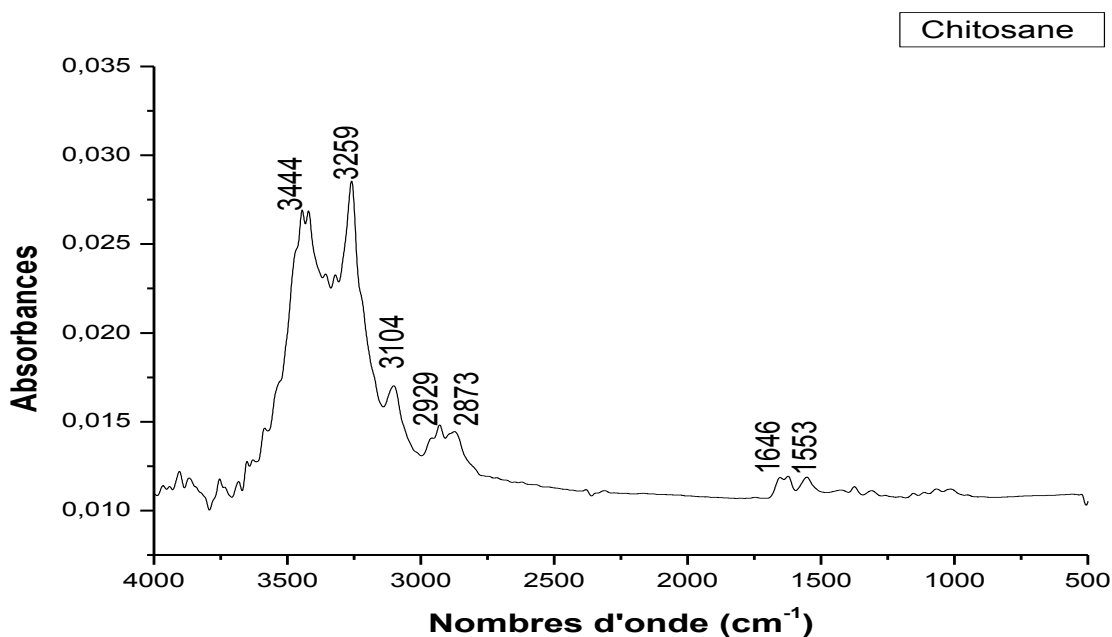


Figure III.12 : Spectre IRTF du chitosane.

Les spectres IR de la chitine et du chitosane révèlent l'existence de plusieurs liaisons dont les intensités des bandes d'absorption correspondantes, et leur nature varient d'un échantillon à un autre. L'ensemble des bandes d'absorption attribuées au chitosane et à la chitine ainsi que leurs modes de vibration, sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.3 : Principales bandes des spectres FTIR de la chitine et du chitosane.

Bandes (cm ⁻¹) /chitine	Bandes (cm ⁻¹)/chitosane	Attribution
3100-3500		Elongation de –NH et –OH
3261	3259	Liaisons d'hydrogène intermoléculaire C(6)-OH ...HO-C(6)
3106	3104	Liaisons d'hydrogène intermoléculaire C(2)-NH ...O=C(7)
2863 et 2926	2873 et 2929	Elongation de –CH et –CH ₂
1654	1646	Vibration d'élongation de C=O (Amide I)
1553	1553	Vibration de déformation de N-H (Amide II)

Les deux spectres montrent une large bande à 3100-3500 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation de -NH et -OH incluant les liaisons d'hydrogène. L'absorbance de cette bande dans le spectre du chitosane diminue en intensité et se déplace vers une fréquence plus élevée. Ceci est un signe de diminution des liaisons d'hydrogène en raison de l'état amorphe du chitosane.

L'absorbance des pics à 3105 et 3246 cm⁻¹ diminue avec l'augmentation du degré de désacétylation. Cette diminution reflète une réduction des liaisons d'hydrogène intermoléculaires C(2)NH...O=C(7) et C(6)OH...HOC(6) [13]. Ces résultats montrent la conversion de la chitine en chitosane par désacétylation.

Les absorbances des pics dues aux vibrations d'élongation de -CH et -CH₂ deviennent plus faibles dans le cas du chitosane (chitine désacétylée).

Deux pics caractéristiques apparaissent à 1557 cm⁻¹ et 1652 cm⁻¹. Ils sont dus aux vibrations d'élongation du –CONH₂. Ces pics d'amide I et d'amide II sont plus facilement identifiables dans le cas de la chitine, car cette dernière est plus acétylée que le chitosane.

III.2.2.6. Caractérisation par la diffraction des rayons X

Le chitosane existe sous deux formes cristallines, la forme I est caractérisée par deux pics larges vers $2\theta = 11.2^\circ$ et 18° ; tandis que la forme II présente trois pics à $2\theta = 15^\circ$, $20,9^\circ$ et $23,8^\circ$ respectivement [14-16]. Le diffractogramme présenté sur la figure III.13 révèle deux pics larges vers 10° et 20° . Ainsi, le chitosane synthétisé est de forme cristalline I.

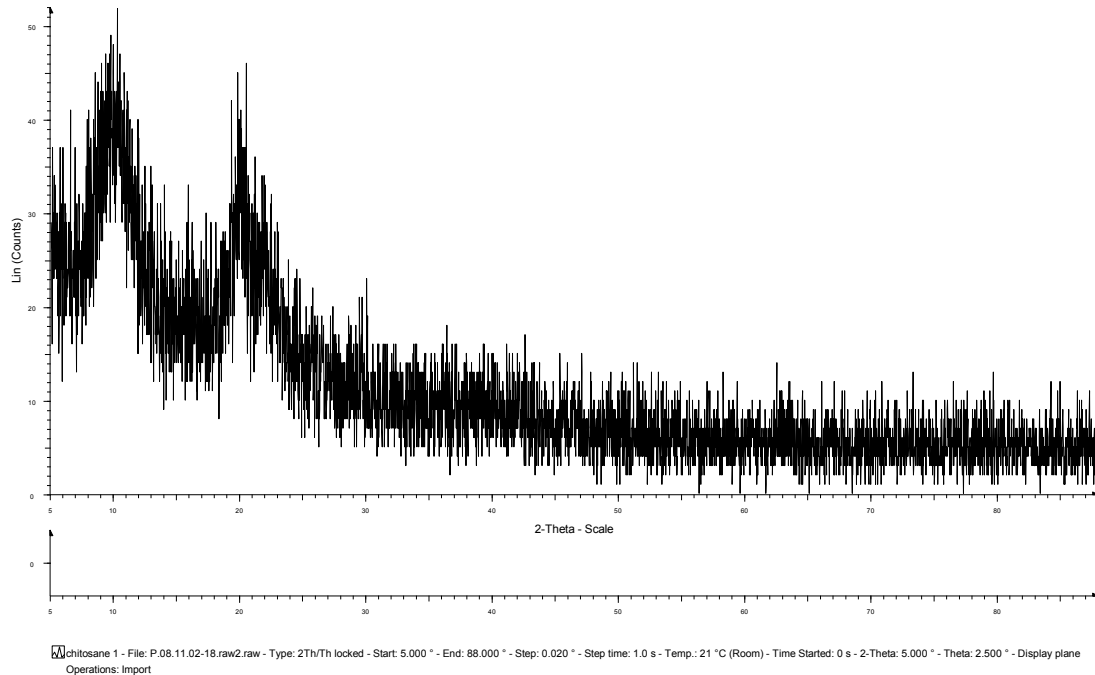


Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X du chitosane synthétisé.

III.2.2.7. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage

Les micrographies MEB du chitosane synthétisé, avec différents agrandissements, sont présentées sur la figure III.14.

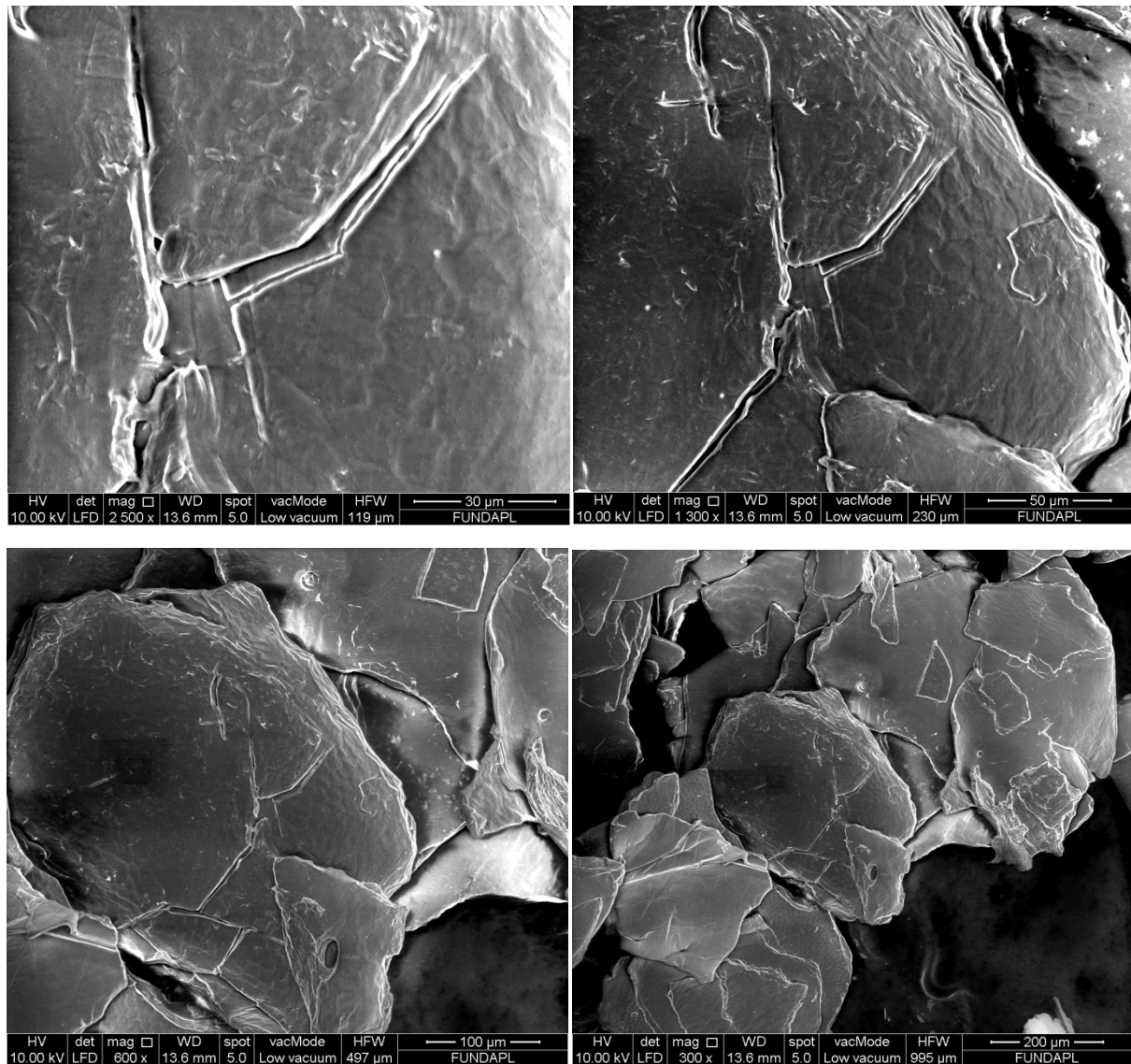


Figure III.14 : Micrographies MEB du chitosane synthétisé à différents agrandissements.

Le chitosane est un polysaccharide, constitué d'unités de répétition D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine, liées par des liaisons β -(1-4) formant ainsi une fibre naturelle. Les images MEB ainsi représentées illustrent clairement cette structure fibreuse. La surface des fibres du chitosane est lisse et non poreuse.

Partie B : Synthèse et caractérisation des billes du chitosane**III.2.3. Synthèse des billes du chitosane****III.2.3.1. Expériences préliminaires**

La morphologie des billes du chitosane a été étudiée en fonction de la concentration du chitosane et celle de la soude dont le but de déterminer les concentrations optimales qui donnent des billes bien gélifiées, sphériques et uniformes. Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Influence de la concentration du chitosane ($[\text{NaOH}] = 1\text{M}$).

Masse du chitosane (g)	Volume de la solution d'acide acétique 2% (mL)	Morphologie des billes
1	50	Billes ovales avec queue
1	60	Billes gélifiées, sphériques et uniformes
1	70	Billes aplaties « lentilles »
1	80	Billes aplaties « lentilles »

De l'autre côté, la concentration de la solution de soude influe sur la formation de billes. En effet, la formation des billes bien gélifiées, sphériques et uniformes se fait au-delà d'une concentration de 1 M de NaOH.

Au vu de ces résultats, la morphologie sphérique des billes est obtenue avec une quantité d'1 g du chitosane dans 60 mL d'acide acétique (2%) et un bain de soude de concentration 1M.

La formation des billes du chitosane basée sur la technique d'extrusion se fait selon les étapes successives suivantes :

- Introduction goutte à goutte (à l'aide d'une burette de 50 mL) de la solution du chitosane dans un bain de NaOH 1M. La gélification des billes est instantanée.
- Les billes du chitosane ainsi formées sont laissées au repos dans la solution de soude pendant un temps de maturation de 2 jours.

III.2.3.2. Formation des billes et réticulation

a) Formation des billes de chitosane non modifiées

Les billes de chitosane non modifiées ont été préparées par la technique de séparation de phase liquide-liquide en utilisant un système ternaire (non-solvant/biopolymère/solvant). Cette technique consiste en une précipitation du biopolymère dans le non-solvant [17].

En dispersant le chitosane dans la solution d'acide acétique, un gel s'est formé suite à un phénomène de dissolution qui a été provoqué par la protonation des groupes amino du chitosane. Quand la solution de chitosane est ajoutée goutte à goutte dans la solution de soude, une séparation de phase liquide-liquide s'est produite à cause d'un échange rapide entre l'acide acétique et NaOH [17, 18]. Ainsi, les billes de chitosane sont formées à la fin de cet échange entre le solvant et le non-solvant.

Les étapes de formation des billes de chitosane non modifiées sont résumées dans les figures suivantes.

- Protonation du chitosane

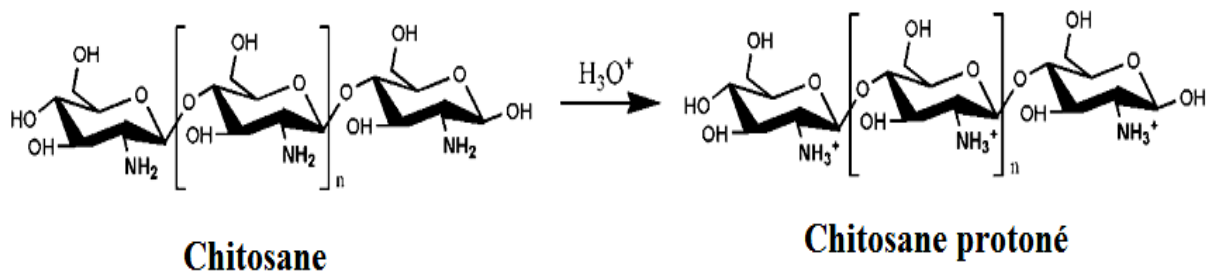


Figure III.15 : Protonation du chitosane.

- Formation des billes de chitosane

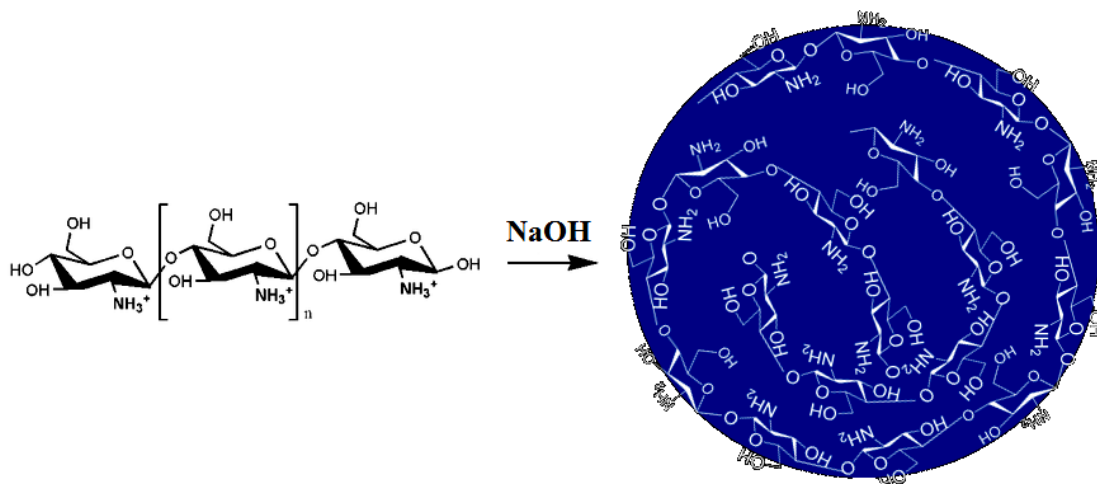


Figure III.16 : Présentation schématique de la formation des billes de chitosane.

La photographie numérique des billes de chitosane non modifiées sous forme humide est donnée dans la figure III.17 ci-après.

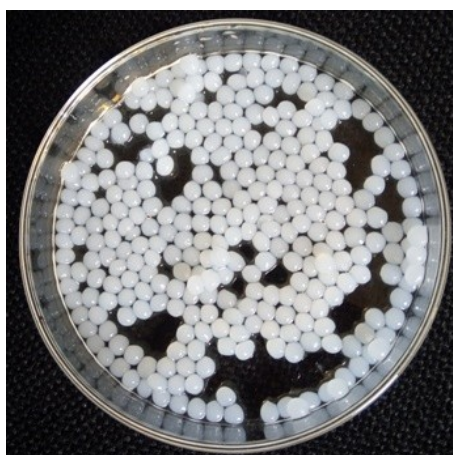


Figure III.17 : Photographie numérique des billes de chitosane non modifiées (BChNRH).

Après leur synthèse, les billes de chitosane non modifiées peuvent être utilisées sous forme humide (figure III.16) ou sous forme sèche. La méthode utilisée dans ce travail pour le séchage des billes est la méthode conventionnelle par évaporation d'eau en utilisant une étuve à 40°C. Après le séchage, les billes de chitosane perdent complètement leur forme sphérique et deviennent aplaties et collées entre-elles comme il est montré dans la figure III.18 ci-dessous.

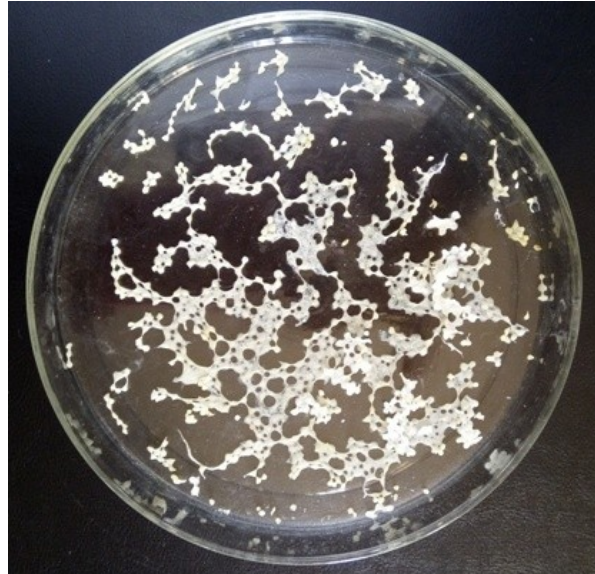


Figure III.18 : Photographie numérique des billes de chitosane non modifiées après leur séchage.

Pour éviter ce phénomène, les billes de chitosane non modifiées peuvent être séchées en utilisant d'autres méthodes de séchage tel que le séchage à froid sous vide. Benhouria A [19] a utilisé le séchage par lyophilisation des billes de chitosane non modifiées et après le séchage par refroidissement, la forme sphérique des billes a été conservée.

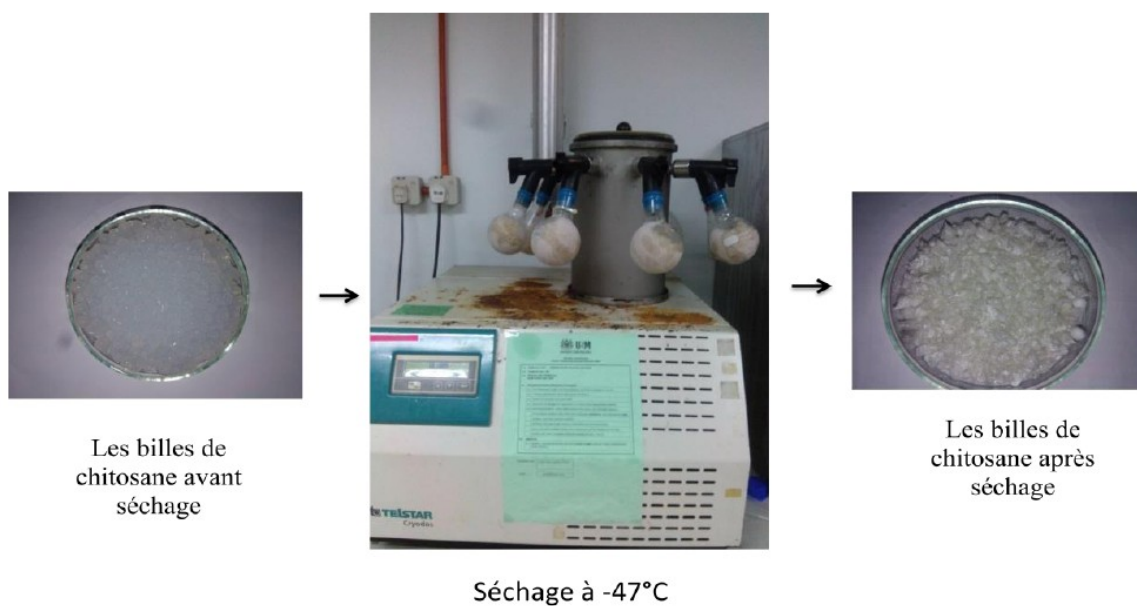


Figure III.19 : Système de séchage des billes de chitosane [19].

b) Formation des billes de chitosane modifiées par réticulation chimique

Les billes de chitosane modifiées ont été préparées par réticulation chimique des billes de chitosane non modifiées sous forme humide en utilisant l'épichlorohydrine comme agent réticulant. Le schéma présenté sur la figure III.20 suivante illustre la formation des billes de chitosane réticulées par l'épichlorohydrine.

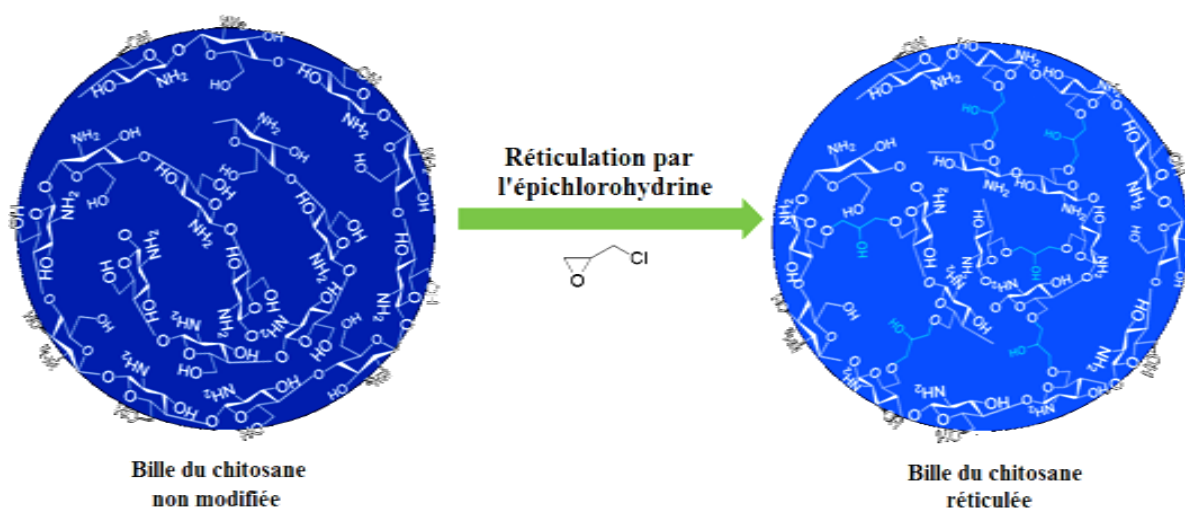


Figure III.20 : Illustration schématique de la réticulation des billes de chitosane par l'épichlorohydrine.

La réticulation chimique avec l'épichlorohydrine est une méthode de base pour la production de polymères à base de chitosane. Cet agent de réticulation est connu depuis 50 ans et est relativement facile à utiliser. L'épichlorohydrine est l'agent de réticulation le plus utilisé dans la chimie des polysaccharides [20]. Cet agent bi-fonctionnel comprend deux des groupes fonctionnels réactifs, à savoir un groupe époxyde et une fraction chloroalkyle, qui peuvent former des liaisons avec les groupes $-OH$ et $-NH_2$ du chitosane.

Le cycle époxyde de l'épichlorohydrine peut subir une substitution nucléophile pour former des liaisons éther via les groupes hydroxyle déprotonés du chitosane selon le mécanisme de réticulation présenté à la figure III.21 [21].

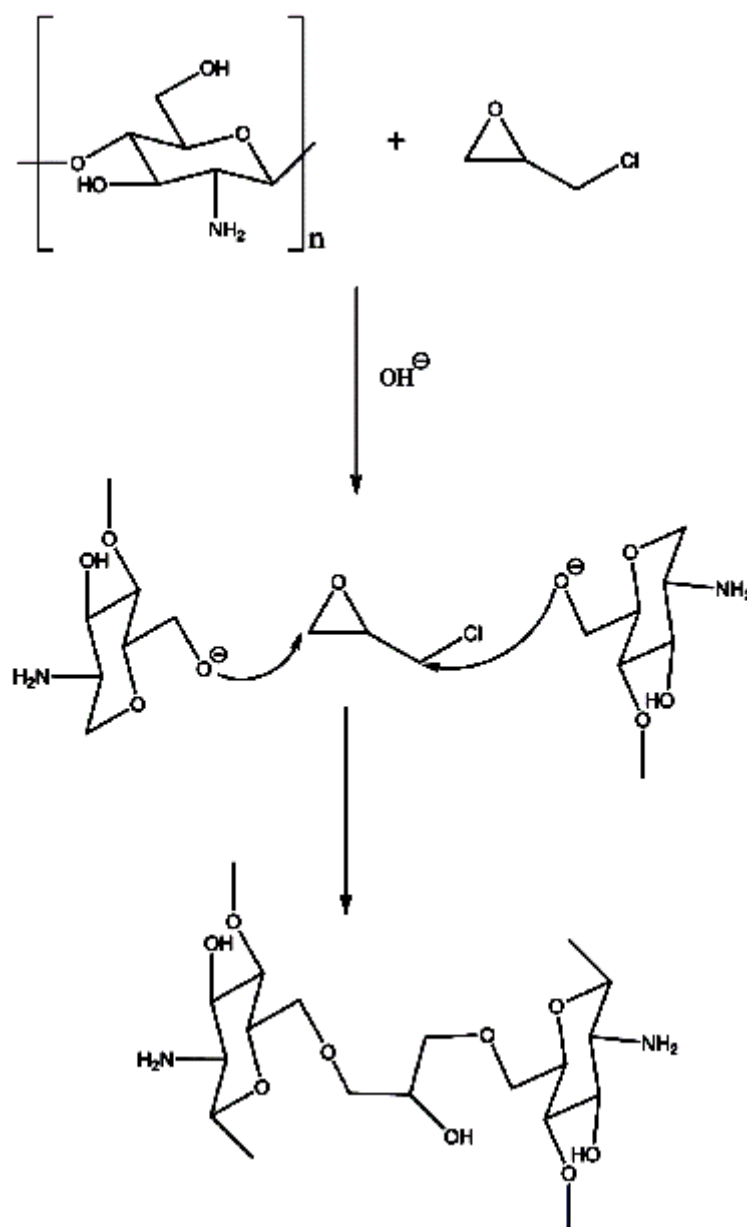


Figure III.21 : Mécanisme de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine dans des conditions alcalines [21].

Les photographies numériques présentées sur la figure III.22 montrent les billes de chitosane réticulées par l'épichlorohydrine sous forme humide (BChEpH) et forme sèche (BChEpS).

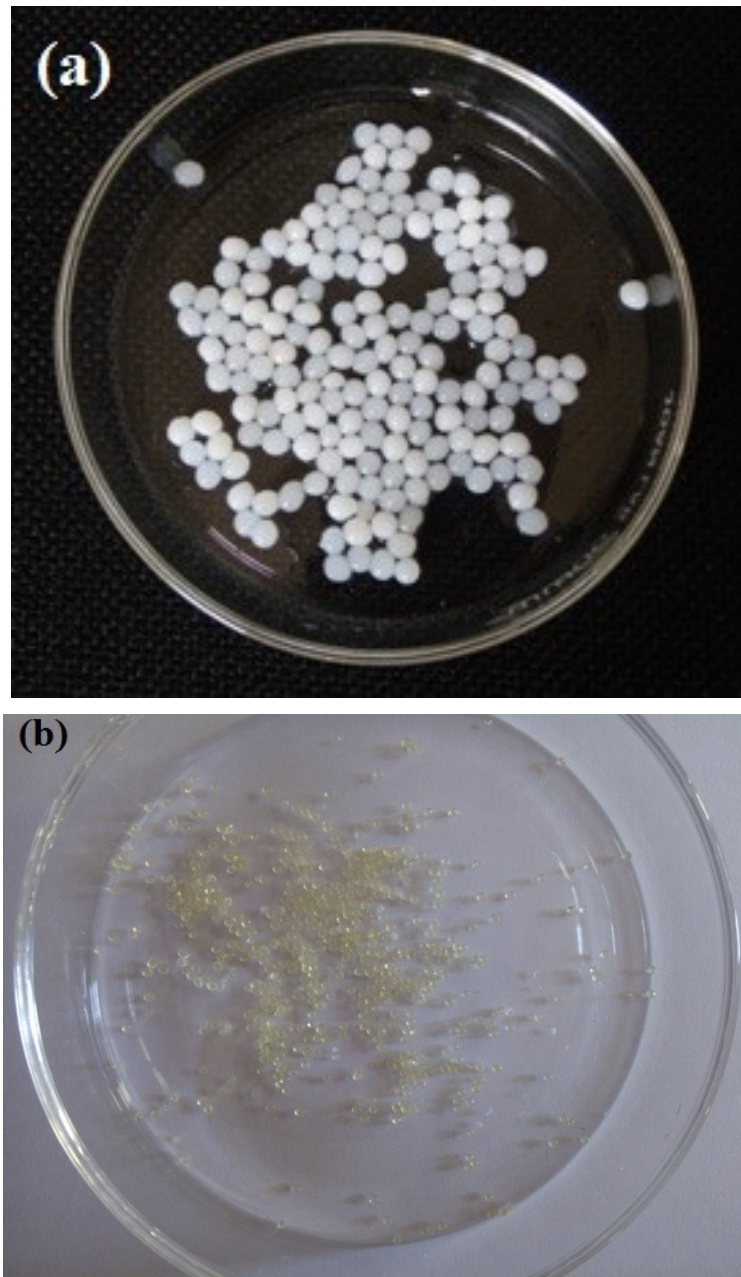


Figure III.22 : Photographie numérique des billes du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine : (a) : BChEpH, (b) : BChEpS.

Les billes du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine séchées par évaporation de l'eau sont rigides de couleur jaune et transparentes et subissent un rétrécissement important dans leur volume mais gardent leur forme sphérique et ceci est dû à la réticulation chimique des billes du chitosane par l'épichlorohydrine.

III.2.4. Caractérisation des billes du chitosane

III.2.4.1. Test de solubilité

Les résultats expérimentaux du test de solubilité des différentes billes du chitosane montrent que les billes du chitosane non modifiées (BChNRH) sont solubles dans les solutions acides et insolubles dans l'eau distillée et les milieux alcalins. Cependant après réticulation chimique par l'épichlorohydrine, les billes du chitosane (BChEpH, BChEpS) deviennent insolubles dans tous les milieux testés.

Tableau III.5 : Tests de solubilité des billes du chitosane.

Billes \ Solvant	BChNRH	BChEpH	BChEpS
Acide acétique (2%)	Soluble	Insoluble	Insoluble
Acide acétique (5%)	Soluble	Insoluble	Insoluble
Eau distillée	Insoluble	Insoluble	Insoluble
NaOH (0,1 M)	Insoluble	Insoluble	Insoluble
NaOH (0,5 M)	Insoluble	Insoluble	Insoluble

III.2.4.2. Taux d'humidité et densité des billes

La densité des billes du chitosane a été déterminée par pesée sur différents lots de billes humides et sèches à l'aide d'un pycnomètre et une balance de précision. Et le taux d'humidité des billes humides a été déterminé par pesée des billes avant et après séchage. Les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.6 ci-après.

Tableau III.6 : Taux d'humidité et densités des billes du chitosane.

Billes	BChNRH	BChEpH	BChEpS
TH (%)	96,25	96,46	/
Densité (g/ml)	1,023	1,105	1,085

Comme tous les hydrogels, les billes du chitosane contiennent beaucoup d'eau. Le taux d'humidité trouvé est de l'ordre de 96 %.

Les densités des différentes billes du chitosane (BChNRH, BChEpH, BChEpS) sont toutes supérieures à celle de l'eau distillée ce qui permet aux billes de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.

III.2.4.3. Diamètre moyen des billes

Les diamètres des billes du chitosane ont été déterminés à l'aide d'un instrument de pied à coulisse à lecture digitale (figure III.23) et la mesure a été effectuée pour 250 billes du chitosane réticulées humides et pour plus de 100 billes pour les billes non réticulées humides et les billes réticulées sèches afin d'avoir des résultats précis.



Figure III.23 : Exemple du diamètre d'une bille humide du chitosane déterminé à l'aide d'un pied à coulisse à lecture digitale.

Les résultats obtenus ont été modélisés par une fonction gaussienne afin d'accéder au diamètre moyen des billes et sont présentés sur la figure III.24 ci-dessous.

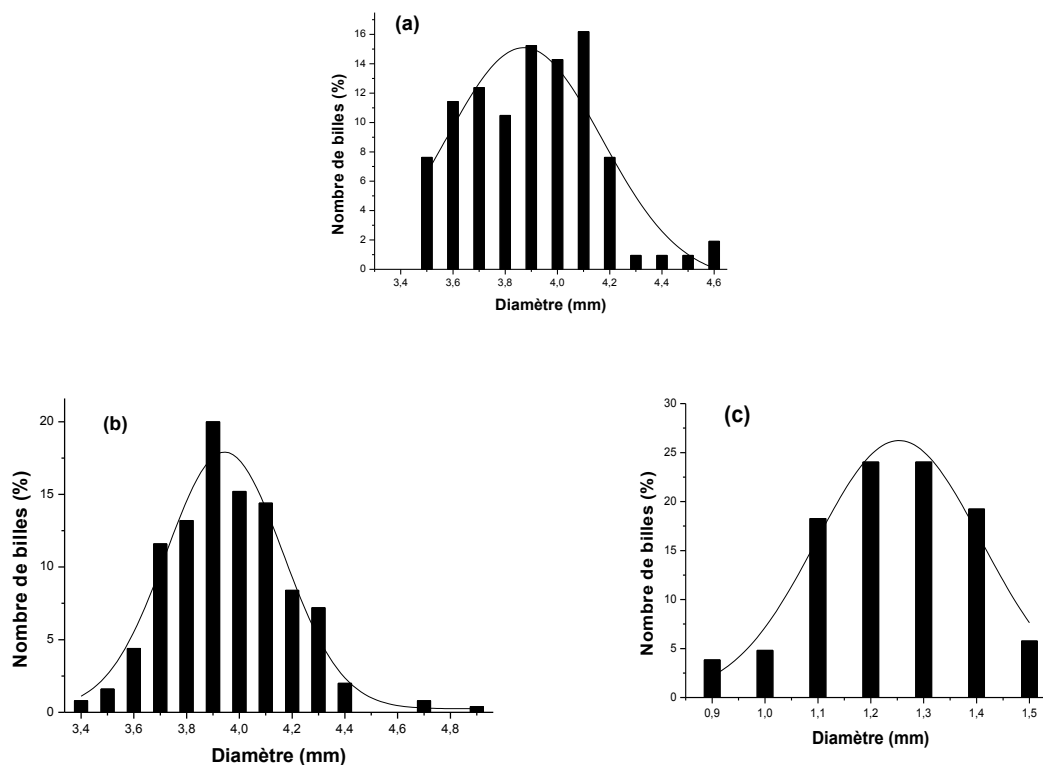


Figure III.24 : Histogrammes de tailles pour des billes (a) : BChNRH ; (b) : BChEpH ; (c) : BChEpS modélisés par une gaussienne (lignes continues).

D’après les résultats obtenus, la répartition des diamètres des billes est homogène et suit la logique de la courbe de Gauss.

Tableau III.7 : Diamètre moyen (d_0) et polydispersité σ des billes du chitosane.

Billes	BChNRH	BChEpH	BChEpS
d_0 (mm)	3,87	3,94	1,25
σ	0,29	0,22	0,15

Typiquement, le diamètre moyen des billes du chitosane humides (BChNR, BChEpH) est de l’ordre de 3,9 mm avec un écart type de 0,2. Le diamètre moyen des billes du chitosane réticulées par l’épichlorohydrine (BChEpS) diminue significativement après le séchage et est de l’ordre de 1,25 mm.

III.2.4.4. Point de charge nulle des billes du chitosane

Le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la charge totale des billes est nulle. La figure III.25 présente les courbes qui permettent de donner les points de charge nulle des billes du chitosane réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (BChEpH, BChEpS).

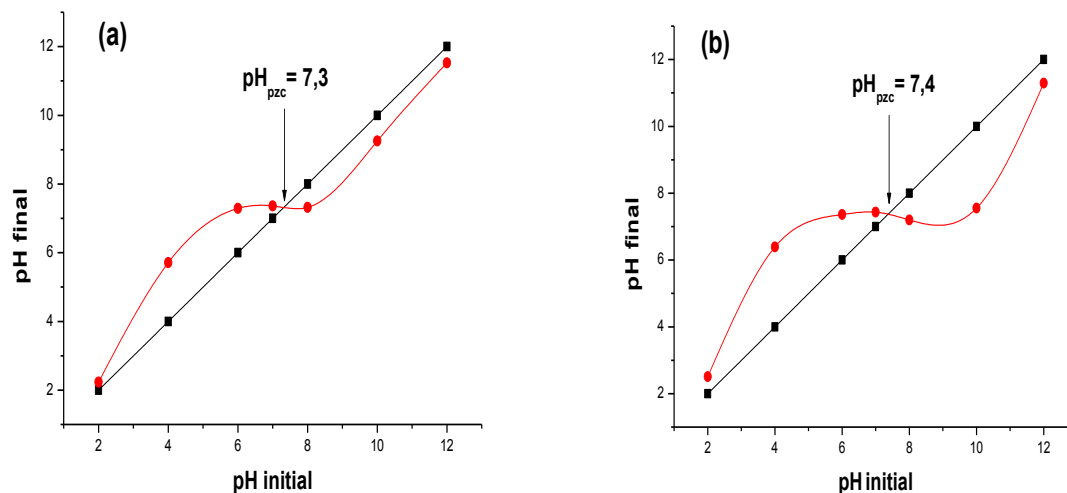


Figure III.25 : Points de charge nulle des billes du chitosane (a) : BChEpH et (b) : BChEpS.

D'après ces résultats, les valeurs des pH_{pzc} des billes du chitosane réticulées humides (BChEpH) et sèches (BChEpS) sont égales à 7,3 et 7,4 respectivement. Ces valeurs sont pratiquement identiques et proches de la neutralité ($\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 7$). Ainsi donc, le séchage n'a aucun effet sur la variation du point de charge nulle.

En milieu acide ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), la charge globale de la surface des billes du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine humides (BChEpH) et sèches (BChEpS) est positive, elle s'annule à $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}} = 7,3$ et $7,4$ respectivement ; et elle est négative au-delà de ces pH.

III.2.4.5. Morphologie des billes, étude microscopique

Les billes du chitosane réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine sous forme sèche (BChEpS) ont été observées au microscope électronique à balayage. Les micrographies obtenues avec différents agrandissements sont présentées sur la figure III.26.

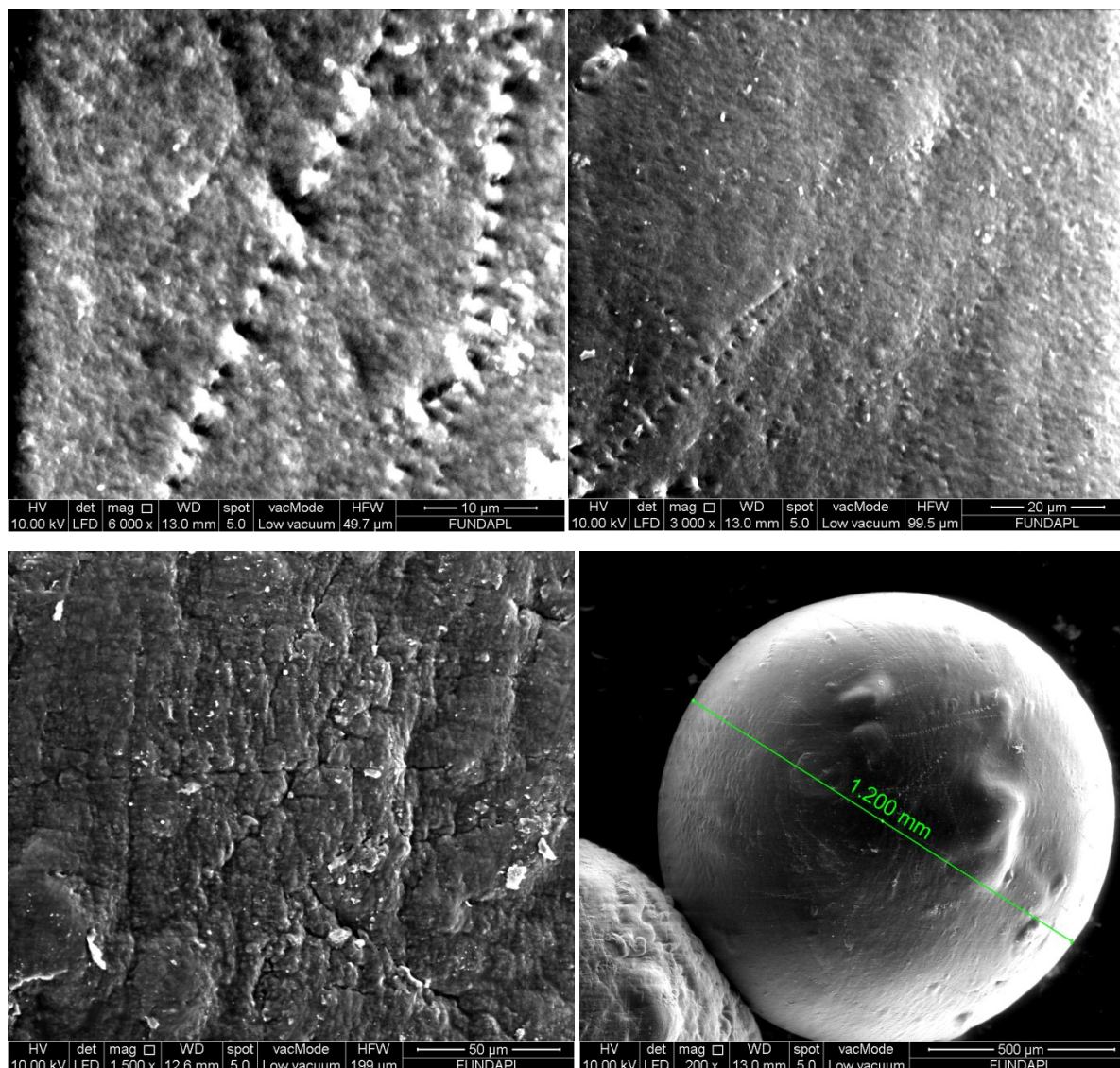


Figure III.26 : Micrographies MEB des billes du chitosane (BChEpS) à différents agrandissements.

Les micrographies de la figure III.26 révèlent que les billes du chitosane réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine ont une surface rugueuse et microporeuse. La présence des pores sur la surface des billes fournit une plus grande surface qui peut offrir plus de sites d'adsorption pour l'adsorbat et donc une meilleure adsorption.

III.2.4.6. Caractérisation par la spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF des billes du chitosane sont présentés sur la figure III.27.

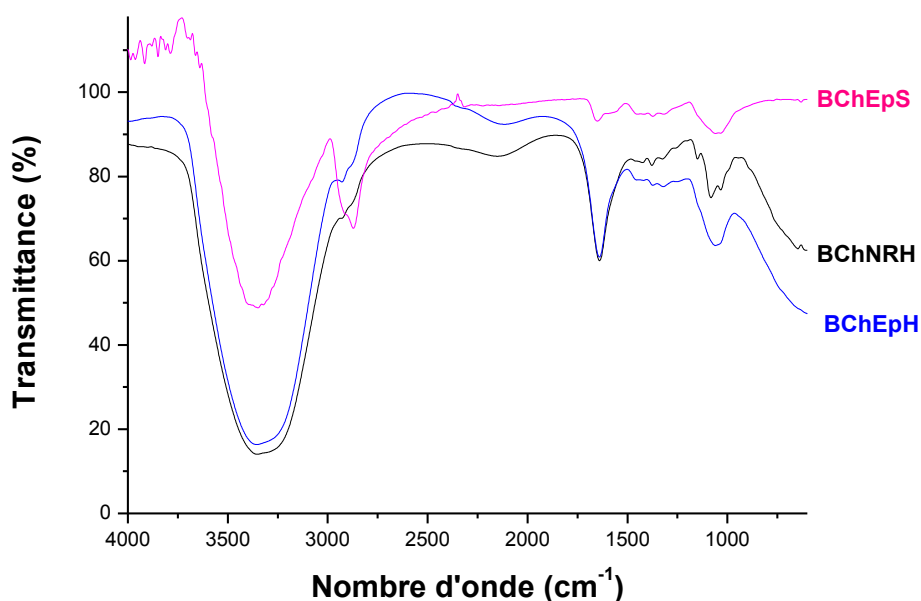


Figure III.27 : Spectres IRTF des billes du chitosane.

Dans tous les spectres IRTF des billes humides et sèches, les bandes spécifiques au chitosane apparaissent. En effet, les trois spectres montrent une large bande à 3100-3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de $-\text{NH}$ et $-\text{OH}$. Les bandes observées à 1644 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} et 1653 cm^{-1} dans les différents spectres des billes sont correspondant aux vibrations d'élongation de $\text{C}=\text{O}$ (Amide I).

Après modification du chitosane par formation de billes, les bandes d'absorption caractéristiques des groupements $-\text{OH}$ (3100-3500 cm^{-1}) sont plus intenses que celle observée dans le cas du chitosane poudre, ce qui peut suggérer une diminution de la cristallinité du chitosane après modification [22]. Ces résultats prouvent le fait que la modification du chitosane a eu lieu.

Dans le cas de la réticulation chimique, il est nécessaire de noter que les groupements fonctionnels de l'épichlorohydrine sont tous présents dans la molécule du chitosane. De ce fait, les spectres IRTF des billes du chitosane réticulées montrent les mêmes bandes d'absorption observées dans le cas des billes non réticulées mais avec des intensités et positions différentes. Les bandes d'absorption enregistrées à 3355 cm^{-1} et 3364 cm^{-1} pour les billes du chitosane réticulées humides et les billes réticulées sèches respectivement sont moins intenses à celle enregistrée dans les spectres des billes humides non réticulées (3337 cm^{-1}

¹) ce qui montre la réaction de la molécule d'épichlorohydrine avec les groupes $-OH$ du chitosane confirmant les réactions proposées précédemment.

L'avantage d'utiliser l'épichlorohydrine est que cet agent réticulant ne réagit pas avec les fonctions aminées du chitosane. Par contre la réticulation avec d'autres agents réticulants comme le glutaraldéhyde peut présenter un inconvénient important car elle implique la réaction d'un certain nombre de fonctions amine réduisant ainsi le nombre de sites aminés disponibles pour la complexation [23, 24]. Chiou et al. [25-28] ont étudié la réticulation du chitosane par différents agents réticulants à savoir le glutaraldéhyde, l'épichlorohydrine et l'éthylèneglycol diglycidyl éther. Ils ont montré que les billes du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine sont les plus efficaces vis-à-vis l'élimination de certains colorants.

III.2.4.7. Caractérisation par la diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X des billes du chitosane sèches réticulées par l'épichlorohydrine présenté sur la figure III.28 montre les deux pics larges cristallins caractéristiques du chitosane vers 10° et 20° .

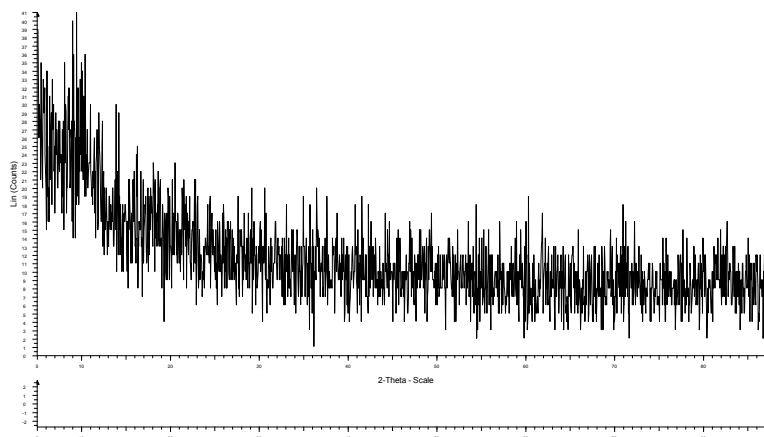


Figure III.28 : Spectre de diffraction des rayons X des billes du chitosane sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine.

La superposition (figure III.29) des spectres du chitosane et des billes du chitosane montre clairement la diminution des intensités des deux pics larges vers 10° et 20° observés sur le spectre des billes comparativement à ceux observés dans le cas du chitosane sans modification. Ceci montre la diminution de la cristallinité du chitosane après modification et

réticulation avec l'épichlorohydrine. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [29-31].

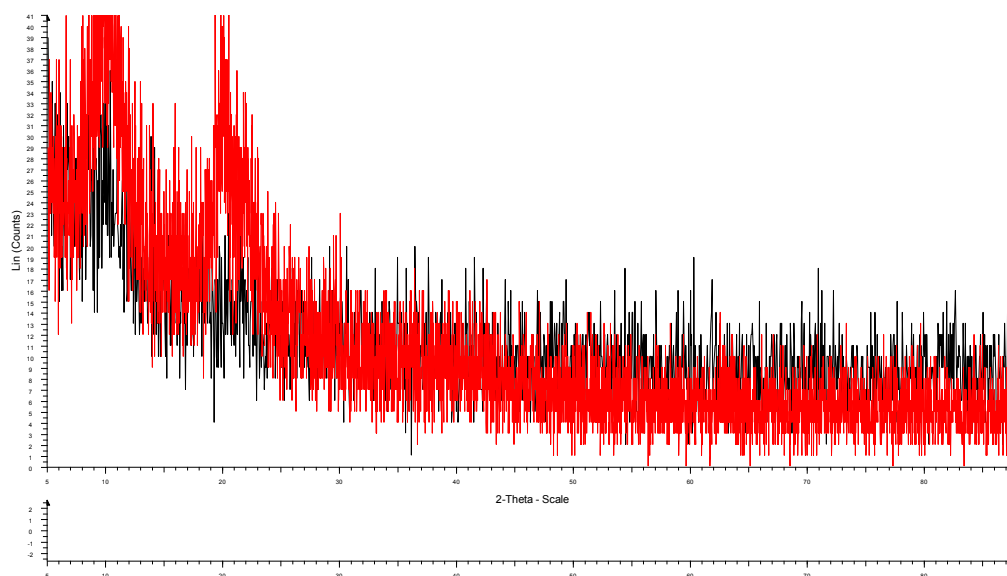


Figure III.29 : Spectres de diffraction des rayons X du chitosane (spectre rouge) et des billes du chitosane (BChEpS) (spectre noir).

Conclusion

Les carapaces de crevettes ont servi de source pour la synthèse du chitosane après une succession de plusieurs étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation suivit d'un blanchiment. Ce traitement a conduit à l'extraction de la chitine, laquelle est transformée par voie chimique en chitosane, après une réaction de désacétylation par une solution d'hydroxyde de sodium concentrée. La masse molaire et le degré de désacétylation du chitosane ont été déterminés par les méthodes viscosimétrique et potentiométrique qui sont estimés à 133,853 kDa et 72, 02 %respectivement. Afin d'améliorer les propriétés du chitosane et d'élargir ses applications, ce dernier a été modifié pour former des billes par voie physique et par voie chimique. Les billes ainsi obtenues ont été caractérisées par différentes techniques afin de déterminer leurs propriétés. La réticulation des billes par l'épichlorohydrine a renforcé la stabilité du chitosane et supprime sa solubilité en milieu acide et a permet de donner des billes caractérisées par une structure microporeuse ce qui peut améliorer les propriétés du chitosane notamment ses propriétés d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] Mukherjee D P (2001) Method for producing chitin or chitosan. United States Patent. 6,310,188.
- [2] Kadouche S, Farhat M, Lounici H, Fiallo M, Sharrock P, Mecherrri M, & Hadioui M (2016) Low Cost Chitosan Biopolymer for Environmental Use Made from Abundant Shrimp Wastes. *Waste and Biomass Valorization*. 8(2):401–406.
- [3] Michael Oduor-Odote P, Marcin H S and Martin G P (2005) Characterisation of Chitosan from Blowfly Larvae and Some Crustacean Species from Kenyan Marine Waters Prepared Under Different Conditions. *Western Indian Ocean J. Mar. Sci.* 4(1):99–107.
- [4] Galed G, Miralles B, Panos I, Santiago A and ngeles Heras A (2005) N-Deacetylation and depolymerization reactions of chitin/chitosan: Influence of the source of chitin. *Carbohydrate Polymers*. 62 :316-320.
- [5] Yu G, Morin F G, Nobes G A R N, Marchessault R H M (1999) Degree of Acetylation of Chitin and Extent of Grafting PHB on Chitosan Determined by Solid State ¹⁵N NMR. *Macromolecules*. 32:518-520.
- [6] Broussignac P (1968) Chitosan: a natural polymer not well known by the industry. *Chim Ind Genie Chim*. 99: 1241-1247.
- [7] Tolaimate A, Desbrières J, Rhazi M, Alagui A, Vincendon M, & Vottero P (2000) On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer*. 41(7), 2463–2469.
- [8] Kurita K (1998) Chemistry and application of chitin and chitosan. *Polymer Degradation and Stability*. 59, (1–3) : 117-120.
- [9] Zhao F, Yu B, Yue Z, Wang T, Wen X, Liu Z, Zhao Z (2007) Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. 147(1-2):6773
- [10] Ngah W S W, Ab Ghani S, & Kamari A (2005) Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology*. 96(4):443–450.
- [11] Muzzarelli R A A (1985) Chitin in: *The polysaccharides*. Aspinall GO, ed, London: Academic Press 3, 417.
- [12] Rauch F, Dornish M (2006) Chitosan in : *An introduction to biomaterials*. Guelcher SA, Hollinger JO, eds. CRC press 14, 249.

- [13] Cho Y W, Jang J, Park C R et Ko S W (2000) Preparation and Solubility in Acid and Water of Partially Deacetylated Chitins. *Biomacromolecules*.1:609-614.
- [14] Zhou T F J, Zhou J X, Gao L H, Xing Y Y, and Li X H (2011) Synthesis and characterization of chitosan-based schiff base compounds with aromatic substituent groups. *Iran. Polym. J.* 2:123–136.
- [15] Samuels X R J (1981) Solid state characterization of the structure of chitosan films. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 19:1081–1105.
- [16] Ogawa K, Yui T, and Miya M (1992) Dependence and the preparation procedure of polymorphism and crystallinity of chitosane membranes. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*56: 858–862.
- [17] Zhao C, Liu X, Nomizu M and Nishi N (2004) Preparation of DNA-loaded polysulfone microspheres by liquid–liquid phase separation and its functional utilization. *Journal of Colloid and Interface Science.* 275: 470-476].
- [18] Vakili M, Rafatullah M, Ibrahim M H, Abdullah A Z, Salamatinia B and Gholami Z (2016) Preparation of Chitosan Beads for the Adsorption of Reactive Blue 4 from Aqueous Solutions. *Iranica Journal of Energy and Environment.* 7 (2): 124-128.
- [19] BENHOURIA A (2016) Synthèses des composites smectites /biopolymères comme adsorbants des Micropolluants : Caractérisation et Modélisation. Thèse de Doctorat en Sciences et Technologie, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie.
- [20] Crini G, Morcellet M (2002) Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *J. Sep. Sci.* 25:789–813.
- [21] Xu L , Huang Y A, Zhu Q J and Ye C (20015) Chitosan in Molecularly-Imprinted Polymers:Current and Future Prospects. *Int. J. Mol. Sci.* 16:18328-18347.
- [22] Arroussi A, Kara Slimane S, Benosman A, Bensaha S (2014) Wastewater Treatment using Chitosan-based Adsorbents. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) :2391-2396
- [23] Ngah W S W, & Fatinathan S (2006). Chitosan flakes and chitosan–GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 277(1-3) :214–222
- [24] Lodeiro P, Herrero R, Sastre de Vicente ME (2006) Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: a review. *Environmental Chemistry* 3 (6):400-418
- [25] Chiou MS, Li HY (2002) Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J Hazard Mater.* 93(2):233-48.

- [26] Chiou M, & Li H (2003) Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, 50(8):1095–1105.
- [27] Chiou M S, Kuo W S, & Li H Y(2003) Removal of Reactive Dye from Wastewater by Adsorption Using ECH Cross-Linked Chitosan Beads as Medium. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 38(11): 2621–2631.
- [28] Chiou M S, & Chuang G S (2006) Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*. 62(5):731–740.
- [29] Nehal A S, Mohamad M A, Magda E E (2015) Modified Chitosan for Efficient Dye Adsorption in Low Acid Media. *International Journal of Materials and Chemistry*. 5(3): 54-63
- [30] Tang X, Zhang X, Guo C, and Zhou A (2007) Adsorption of Pb^{2+} on Chitosan Cross-Linked with triethylene-tetramine. *Chem. Eng. Technol.* 30: 955–961.
- [31] Shanmugapriya A, Srividhya A, Ramya R , Sudha P N(2011) Graft copolymerization of Chitosan with acrylic acid used in waste waterTreatment. *International Journal Of Environmental Sciences*. 1 (7):2086-2095.

CHAPITRE IV

*Adsorption du violet de méthyle
par les billes d'alginate et les billes du chitosane*

L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier le comportement des billes d'alginate et du chitosane vis-à-vis de l'adsorption d'un colorant cationique, le violet de méthyle choisit comme modèle de polluant, à partir de solutions aqueuses en mode *batch* (discontinu).

Dans un premier temps, les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse des matériaux adsorbants, le pH de la solution et la vitesse d'agitation seront étudiés afin de déterminer les conditions optimales de rétention de ce colorant.

Dans un deuxième temps, les cinétiques d'adsorption du violet de méthyle par les différentes billes d'alginate et du chitosane seront réalisées de façon à déterminer les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Enfin, trois modèles cinétiques seront appliqués à savoir le modèle du pseudo premier ordre, du pseudo-second ordre et celui de la diffusion intraparticulaire pour décrire les résultats expérimentaux.

IV.1. Etude de l'adsorption du violet de méthyle en système batch par les billes d'alginate et du chitosane

IV.1.1. Caractéristiques du colorant étudié

Le violet de méthyle 2B (VM) est un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanes, est un solide vert foncé qui se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. La structure de VM 2B est représentée sur la Figure IV.1.

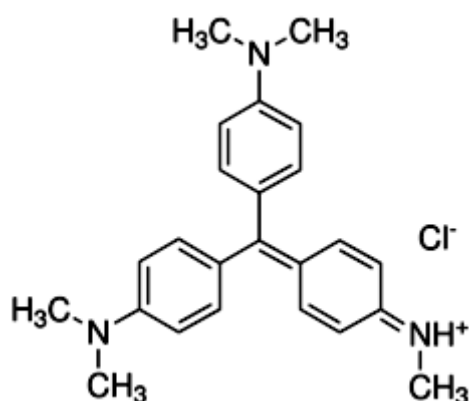


Figure IV.1 : Structure du violet de méthyle 2B.

Ce colorant est utilisé dans les domaines de peintures, textiles (comme le coton et la soie) et l'encre d'impression [1]. Le VM 2B a aussi de larges applications comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques, par exemple E127 (érythrosine), E131 (brevet bleu V), E133 (bleu brillant FCF), E142 (vert S) [2]. En microbiologie, il est l'ingrédient actif dans la tache de Gram, utilisée pour classifier les bactéries [3].

Cependant, le VM 2B pourrait être toxique pour l'être humain [2], car il peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, du tractus gastro-intestinal et des yeux [3]. A cause de sa couleur intense, même une petite quantité du VM 2B dans l'eau produirait une coloration notable. Pour ces raisons, il est impératif d'avoir une méthode efficace pour l'éliminer.

Le tableau IV.1 présente les principales caractéristiques physico-chimiques du VM 2B.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques du VM 2B.

Nomenclature	N-(4-(bis (4(diméthylamino) phényl) méthylène) cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène) méthanaminiure chlorure
Formule brute	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl
Masse molaire	393,5 g/ mol
Solubilité	Soluble dans l'eau et l'éthanol et insoluble dans le xylène.
λ_{max}	582 nm

Le violet de méthyle 2 B utilisé dans ce présent travail a été fourni à l'état de poudre par BIOCHEM Chemopharma.

IV.1.2. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

Toutes les expériences d'adsorption du violet de méthyle, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées en mode *batch*. L'adsorption du violet de méthyle par les différents adsorbants (les billes d'alginate et les billes du chitosane) a été réalisée selon les étapes suivantes :

- Introduction d'une quantité connue (g) de l'adsorbant dans la solution du polluant (VM) de concentration et volume connus.
- Ajustement du pH des échantillons à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ou d'une solution de soude de concentrations connues. Agitation des échantillons à une vitesse d'agitation bien déterminée à température ambiante.
- Séparation des billes de la solution au temps t choisi par simple filtration; le temps initial correspond au moment où le colorant est mis en contact avec les billes.
- Analyse du filtrat afin de déterminer la concentration résiduelle.

• **Méthode de dosage**

Les concentrations en colorant résiduel ont été déterminées par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant un spectrophotomètre UV-visible « JENWY 6850 » à 582 nm. Les analyses ont été effectuées au niveau de l'Institut de Technologies de l'université de Bouira.

• **Calcul des paramètres d'adsorption**

Le rendement d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre ont été calculés respectivement par les équations IV.1 et IV.2.

$$R_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. IV.1}$$

$$R_e = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. IV.2}$$

La quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (capacité d'adsorption) au temps(t) et au temps d'équilibre ont été calculés respectivement par les équations IV.3 et IV.4.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad \text{Eq. IV.3}$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Eq. IV.4}$$

Avec :

C_0 (mg/L) : concentration initiale de la solution du colorant.

C_t (mg/L) : concentration résiduelle à l'instant t .

C_e (mg/L) : concentration initiale à l'équilibre.

Q_t (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

Q_e (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (t_e).

V (L) : volume de la solution du colorant.

m (g) : masse de l'adsorbant.

IV.1.3. Etude paramétrique

Afin d'optimiser les performances d'adsorption du violet de méthyle sur les deux adsorbants étudiés (les billes d'alginate et les billes du chitosane), l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption a été mise en évidence. Les principaux paramètres étudiés sont :

- La concentration initiale de la solution du colorant et le temps de contact ;
- La quantité de l'adsorbant ;
- Le pH de la solution du colorant ;
- La vitesse d'agitation.

Ces paramètres sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (structure poreuse, nature des groupements fonctionnels de surface...) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la présence des groupements fonctionnels, la taille des molécules, la polarité, la solubilité...).

- **Effet de la concentration initiale et du temps de contact**

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact décrit la cinétique du processus d'adsorption. Son étude permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption dans des conditions opératoires données. Après l'obtention de ces courbes cinétiques, il est possible de les modéliser avec différents modèles cinétiques d'adsorption qui permettent d'estimer la constante de vitesse, la quantité adsorbée à l'équilibre ainsi que l'ordre cinétique du processus.

L'étude cinétique a été réalisée par la mise en contact de 2,5 g et 5 g des billes d'alginate ou du chitosane sèches et humides respectivement dans 100 mL d'une solution du violet de méthyle de concentration initiale de 10, 40, et 70 mg/L, maintenue sous agitation constante (300 tr/min) à la température ambiante pendant un temps de contact de 5 h.

Des prélèvements ont été ainsi effectués à différents intervalles de temps allant de 0 à 300 min de contact. Les solutions du VM ainsi obtenues après séparation des mélanges (billes de biopolymère/solution VM) ont été analysées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale (582 nm).

- **Effet de la quantité de l'adsorbant**

Plus la masse de l'adsorbant utilisée dans le *batch* est importante, plus le nombre de sites disponibles pour interagir, augmente, et plus la capacité d'adsorption augmente [4]. Dans certains cas, cela peut se traduire également par une cinétique plus rapide. Les études batch sont souvent réalisées en excès d'adsorbant [5].

L'effet de la quantité des billes (d'alginate ou du chitosane) été étudié au pH de la solution, à température ambiante, à une vitesse d'agitation de 300 tr/min et avec une concentration initiale de 10 mg/L. Les quantités des billes utilisées sont 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 g pour les billes humides et 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 1,25 ; 1,5 ; 2 et 2,5 g pour les billes sèches.

- **Effet du pH de la solution du colorant**

Le pH de la solution est un paramètre prépondérant dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant (notamment sa charge globale de surface) et de l'adsorbat (sur sa forme moléculaire ou ionique) et donc agir sur le mécanisme d'adsorption [6, 7].

La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, toute étude relative à l'optimisation de la capacité d'adsorption doit prendre en considération le comportement de l'adsorbat en fonction du pH.

L'effet de ce paramètre sur la quantité du violet de méthyle adsorbée à l'équilibre par les billes d'alginate et les billes du chitosane a été étudié dans la gamme de pH comprise entre 3 et 10, par la mise en contact d'une quantité de l'adsorbant (2,5 g pour les billes sèches et 5 g pour les billes humides) dans 100 mL de la solution du VM à la concentration initiale de 10 mg/L, sous une agitation magnétique de 300 trs/min à température ambiante. Le pH du milieu réactionnel a été ajusté par l'ajout d'une solution de NaOH 0,1 M ou d'HCl 0,1 M avant chaque expérience et contrôlé à l'aide d'un pH-mètre (HANNA pH. EC).

- **Effet de la vitesse d'agitation**

L'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière car elle favorise le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat et facilitant ainsi l'adsorption. Néanmoins, dans certains cas l'agitation peut provoquer une désorption.

Pour déterminer l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du violet de méthyle adsorbée, des tests d'adsorption ont été effectués en fixant les valeurs optimales précédemment déterminées telles que : le temps de contact, la masse de l'adsorbant et le pH de la solution, la seule variable est la vitesse d'agitation qui varie de 100 à 700 tr/min.

IV.1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être régie par une ou plusieurs étapes (diffusion externe, diffusion interne, réaction) et la vitesse du processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente [8]. Pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies.

Trois modèles dont le modèle de pseudo-premier ordre proposé par Lagergren [9], le modèle de pseudo-second ordre proposé par Ho et McKay [10] et le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [11], ont été utilisés dans cette étude. Ces modèles permettent de comprendre les phénomènes à l'interface de l'adsorbant – adsorbat en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'efficacité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun d'eux. Le coefficient de corrélation des droites de régression (R^2) ont été calculés pour chaque expérience afin de vérifier la validité de ces modèles.

- **Modèle de pseudo premier ordre**

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [9]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. IV.5}$$

k_1 est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse du temps (t).

L'intégration de l'équation IV.5 donne:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. IV.6}$$

- **Modèle de la cinétique de pseudo-deuxième ordre**

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay [10] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Cette équipe recense soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq.IV.7}$$

L'intégration de l'équation IV.7 donne la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq.IV.8}$$

Avec :

$Q_t(\text{mg/g})$: quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t .

$Q_e(\text{mg/g})$: quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

t (min) : temps de contact.

$k_2(\text{g/min.mg})$: constante de vitesse.

- **Modèle de la diffusion intraparticule**

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [11]. D'après ce modèle le processus d'adsorption peut être caractérisé par quatre étapes :

- Le transfert du soluté vers la couche limite entourant la particule.
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante.
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macropores.
- Interaction entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Les deux premières étapes sont généralement rapides du fait de l'agitation de la solution qui va éliminer les gradients de concentration pouvant s'établir au voisinage de la particule : la diffusion intraparticulaire devient alors l'étape limitante.

Ce modèle est représenté par l'équation suivant :

$$Q_t = k_d t^{1/2} + L \tag{Eq.IV.9}$$

Avec :

k_d : Constante de diffusion intra particule ($\text{mg/g.min}^{0,5}$).

La constante k_d est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

IV.2. Résultats et discussions

IV.2.1. Adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate

Au cours de cette section, le comportement des billes d'alginate vis-à-vis de l'adsorption du colorant modèle choisis, le violet de méthyle chargé positivement sera étudié. Une série de tests d'adsorption de ce colorant, en mode discontinu, sur chaque catégorie de billes (billes d'alginate réticulées par les ions calcium, billes d'alginate réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine et sous les deux états humide et sèche) a été effectuée afin de sélectionner les billes les plus efficace.

IV.2.1.1. Etude paramétrique

L'étude paramétrique consiste à faire varier un seul paramètre tout en gardant les autres fixes, une fois optimisé, il sera conservé pour les autres tests d'adsorption. Le même procédé sera suivi jusqu'à l'optimisation du temps de contact, du pH de la solution, de la vitesse d'agitation et de la masse de l'adsorbant.

- **Effet du temps de contact et de la concentration initiale**

L'évolution du rendement d'élimination du VM par les différentes catégories des billes d'alginate (BACaH, BACaS, BAEPH et BAEPs) en fonction du temps de contact a été étudiée en utilisant trois concentrations initiales (10, 40 et 70 mg/L) de la solution du polluant. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure IV.2 suivante.

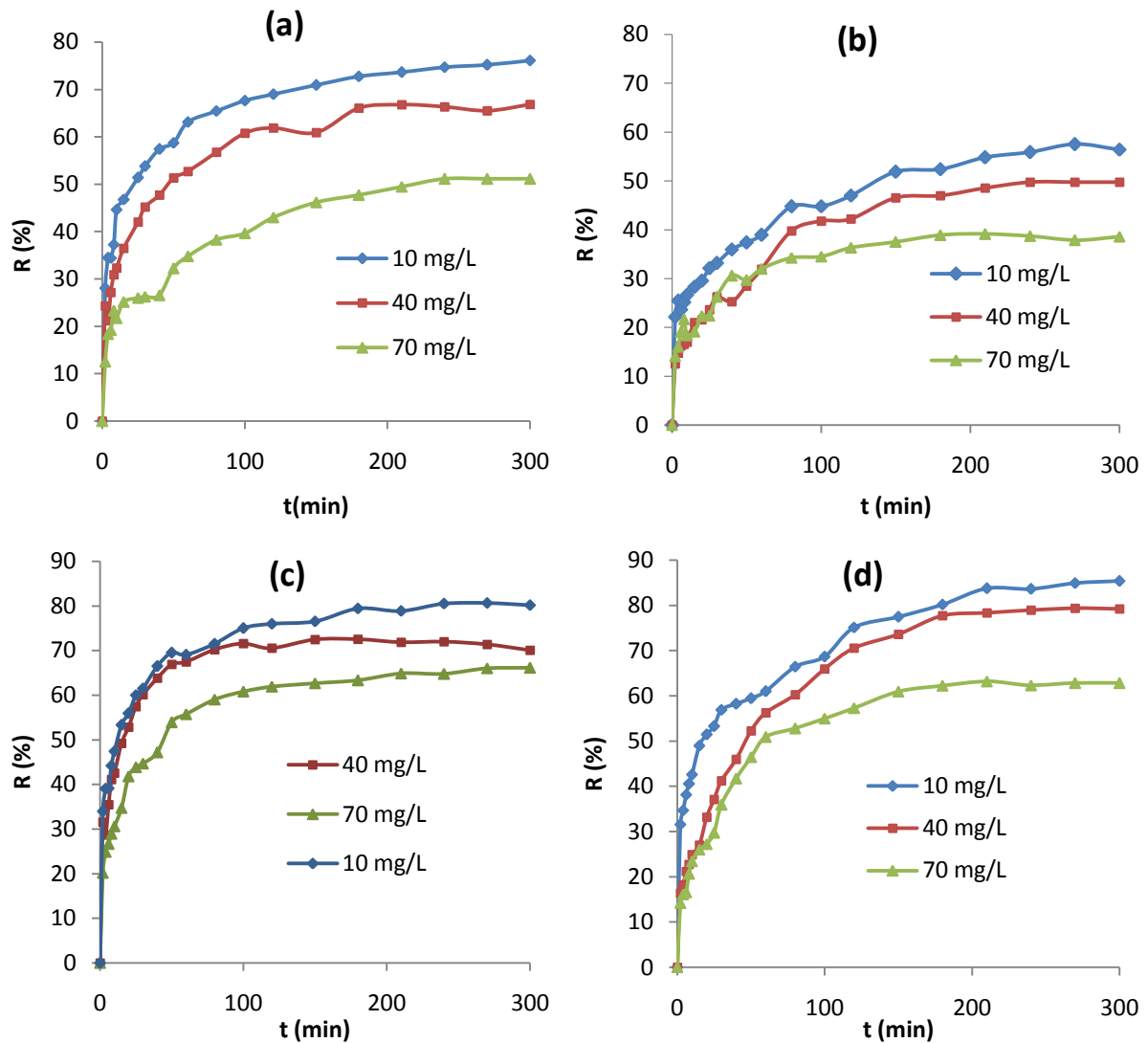


Figure IV.2 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par les billes d'alginate ; (a) : BACaH, (b) : BACaS, (c) : BAEpH et (d) : BAEpS ($V = 100$ ml, $pH = 8$, $m(\text{BACaH}, \text{BAEpH}) = 5$ g, $m(\text{BACaS}, \text{BAEpS}) = 2,5$ g, $V_{ag} = 300$ tr/min, $T = T_{amb}$).

Les courbes représentées sur la figure IV.2 ont la même allure et révèlent que la vitesse d'adsorption du VM sur les quatre catégories des billes d'alginate évolue rapidement pendant les premières minutes de contact puis se stabilise à l'approche de l'équilibre. Le temps d'équilibre, t_e (min), est atteint au moins de 3 heures pour les quatre adsorbants. La cinétique d'adsorption rapide constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'à cet instant le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important. Après ces 3 heures d'adsorption, les sites vacants sont beaucoup moins nombreux et deviennent vraisemblablement difficilement moins accessibles du fait de leur localisation ou

de la compétition entre les molécules et également à l'existence d'éventuelles forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par le matériau et celles qui se trouvent en solution [12].

Il est aussi clair que dans l'intervalle de concentration considéré (10, 40 et 70 mg/L) l'augmentation de la concentration initiale du soluté conduit à la diminution du rendement d'élimination et donc à l'augmentation de la quantité du colorant adsorbée (mg/g) par les quatre adsorbants. Ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [13,14].

Les résultats de l'étude cinétique vont être modélisés avec différents modèles de cinétique d'adsorption afin de comprendre les mécanismes d'adsorption de ces systèmes. Et la comparaison de la capacité d'adsorption des différentes billes d'alginate sera détaillée dans la section IV.2.1.2 de ce chapitre.

- **Effet de la masse de l'adsorbant**

L'influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du VM par les différentes billes d'alginate a été étudié en effectuant une série d'expérience d'adsorption à différentes masses : (0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 g) pour les billes humides et (0,25 ; 0,5 ; 1 ; 1,25 ; 1,5 ; 2 et 2,5 g) pour les billes sèches.

Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure IV.3 qui illustre l'évolution du rendement d'élimination ainsi que la quantité adsorbée du VM par les adsorbants en fonction de la masse des billes utilisée.

L'analyse des résultats obtenus montre qu'il y a un effet important de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du VM et sur la capacité d'adsorption des différents supports étudiés.

Il est appaît à travers les résultats que, pour tous les systèmes étudiés (BACaH, BACaS, BAEPH et BAEpS), le rendement d'élimination du VM augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant utilisée. En effet, l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation du colorant, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [15, 16].

Cependant la quantité du VM adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (capacité d'adsorption) diminue avec l'augmentation de la masse des billes utilisée. Ceci est dû à la distribution de la quantité du colorant existante sur une grande quantité d'adsorbant.

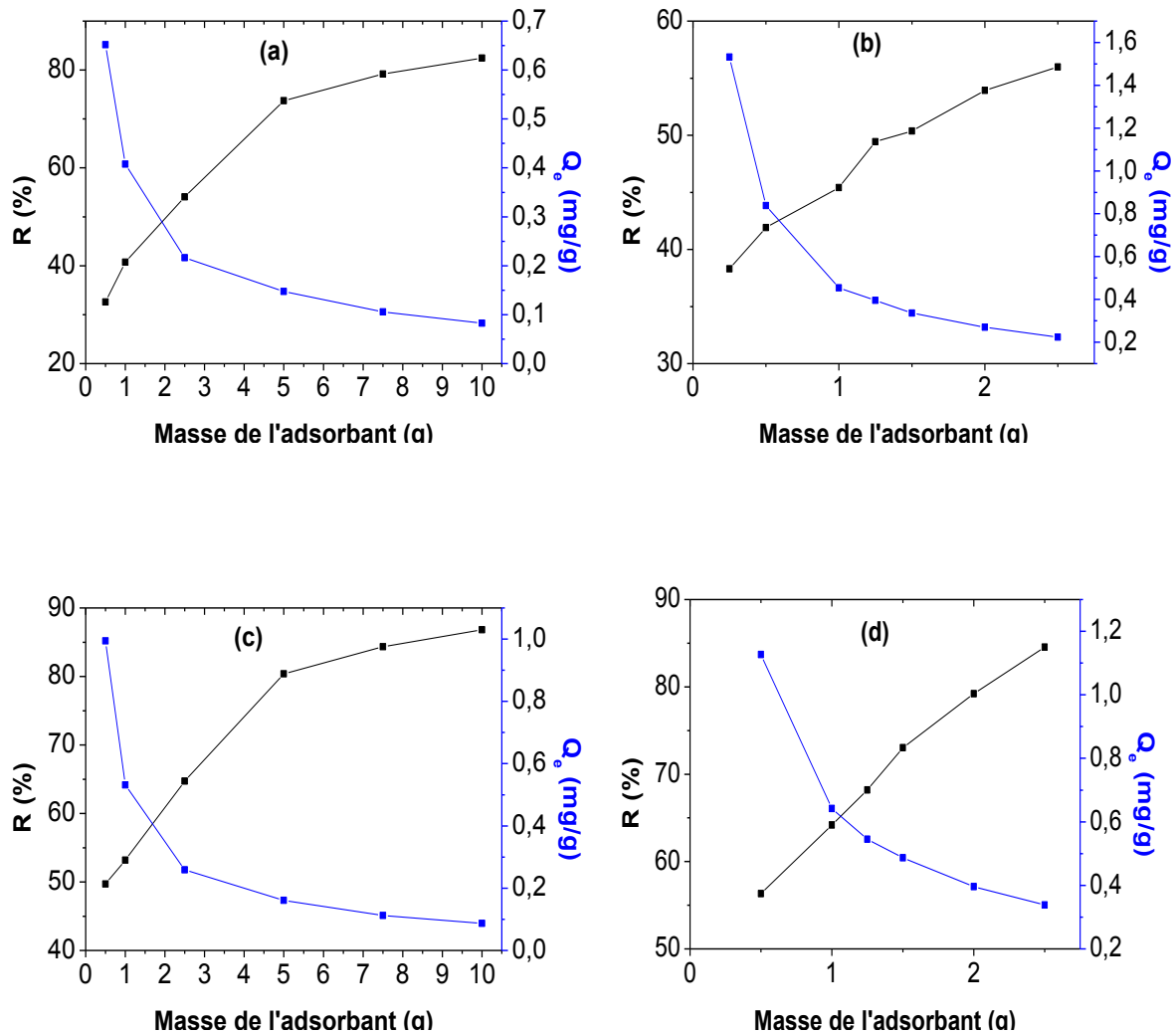


Figure IV.3 : Effet de la masse des billes ((a) : BACaH, (b) : BACaS, (c) : BAEpH et (c) : BAEpS) sur le rendement d'élimination et la capacité d'adsorption du VM

(C₀= 10 mg/L, V= 100 ml, T= T_{amb}, pH= 8, V_{ag} = 300 tr/min, t= 3h).

Les masses choisies comme optimales sont de 2,5 g pour les billes sèches (BACaS, BAEpS) et 5 g pour les billes humides (BACaH, BAEpH). Ces masses seront utilisées pour la suite du travail.

• **Effet du pH de la solution**

L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH 3 à pH10. Les résultats obtenus pour les quatre adsorbants étudiés sont représentés sur la figure IV.4.

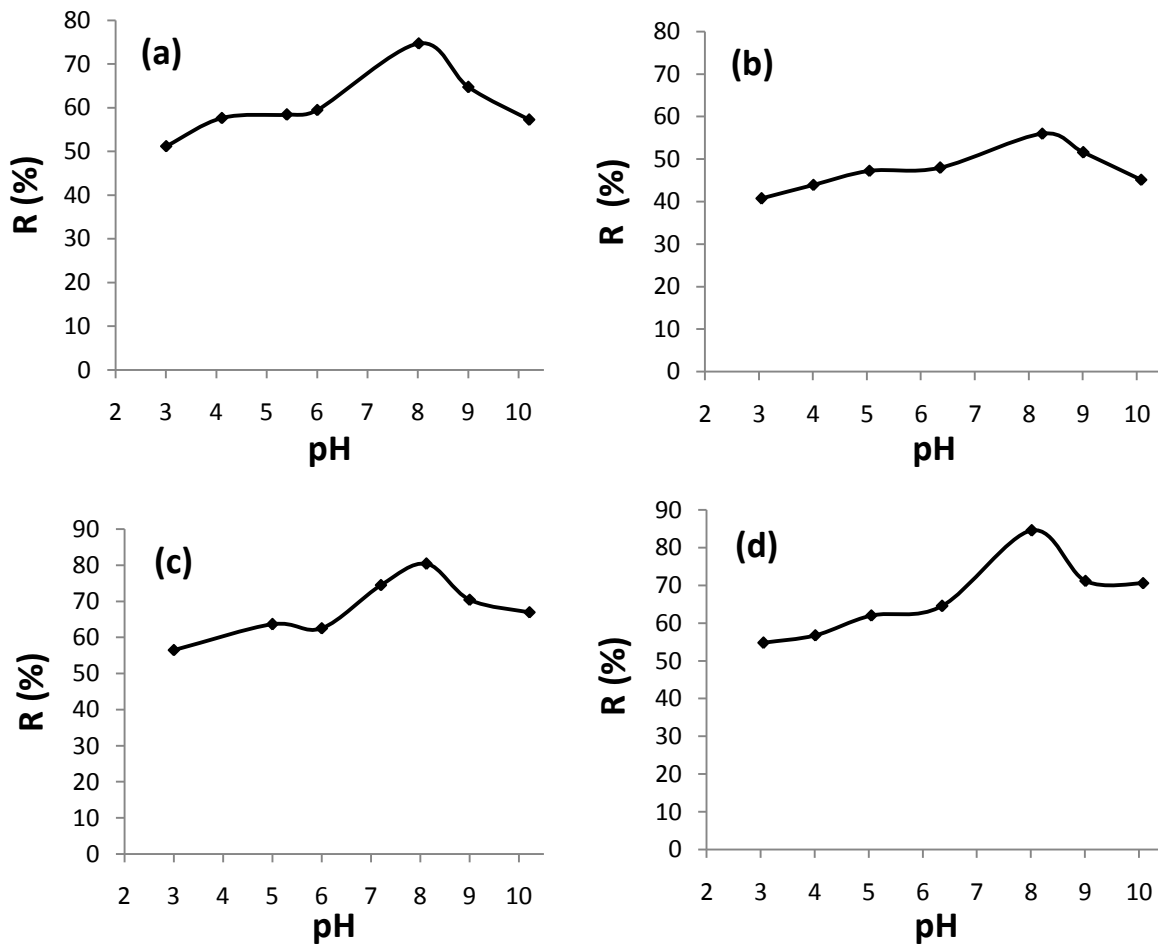


Figure IV.4 : Effet du pH sur l'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate ((a) : BACaH, (b) : BACaS, (c) : BAEPH et (d) : BAEPs).

($C_0= 10 \text{ mg/L}$, $V= 100 \text{ ml}$, $m \text{ (BACaH, BAEPH)}= 5\text{g}$, $m\text{(BACaS, BAEPs)}=2,5 \text{ g}$, $t=3\text{h}$, $V_{ag}= 300 \text{ tr/min}$, $T=T_{amb}$).

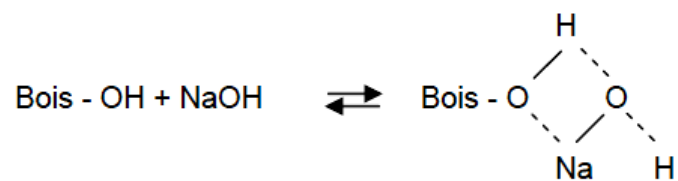
Les quantités du VM retenues par les différentes billes d'alginate à partir de différentes solutions ont été trouvées en relation étroite avec la valeur du pH initial de la solution. Les taux de rétention sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 3 et

8, avec un pic de rétention vers pH8, puis une légère diminution d'efficacité est observée au-delà de ce pH.

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, la connaissance du point de charge zéro de chaque adsorbant est nécessaire. D'après l'étude faite sur la synthèse des billes d'alginate dans le chapitre II de ce présent travail, les valeurs des pH_{pzc} pour l'ensemble des billes d'alginate synthétisées sont très proches et égales approximativement à 8 (Tableau II.4).

De ce fait, au pH acides, les charges positives sont prédominantes à la surface des billes ($pH < pH_{pzc}$) ceci provoque des forces de répulsion entre l'adsorbant et le VM chargé positivement ce qui explique les faibles rendements d'élimination à ces pH acides. En outre, lorsque le pH du milieu d'adsorption augmente ($pH > pH_{pzc}$) la charge globale de la surface des billes est négative ce qui est favorable pour la rétention d'un colorant cationique.

Cela explique que la rétention est normalement plus remarquable quand le pH dépasse la valeur de pH_{pzc} , néanmoins, cette perte d'efficacité, au fur et à mesure que le pH augmente ($pH > pH_{pzc} \approx 8$), montre que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charge opposées. ELBARIJI *et al.* (2006) [17] ont rapporté que les fonctions alcools primaires de la cellulose et de la lignine, en présence de NaOH, se transforment en fonctions alcoolates suivant le schéma suivant :



Cette hypothèse laisse à supposer que dans le cas où le milieu devient très basique, une compétition est probable entre les cations Na^+ de NaOH, plus petits et plus mobiles que ceux du colorant, les empêchant ainsi d'accéder à la surface de l'adsorbant.

- **Effet de la vitesse d'agitation**

Les résultats de l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination du VM par les billes d'alginate sont regroupés sur la figure IV.5 ci-dessous.

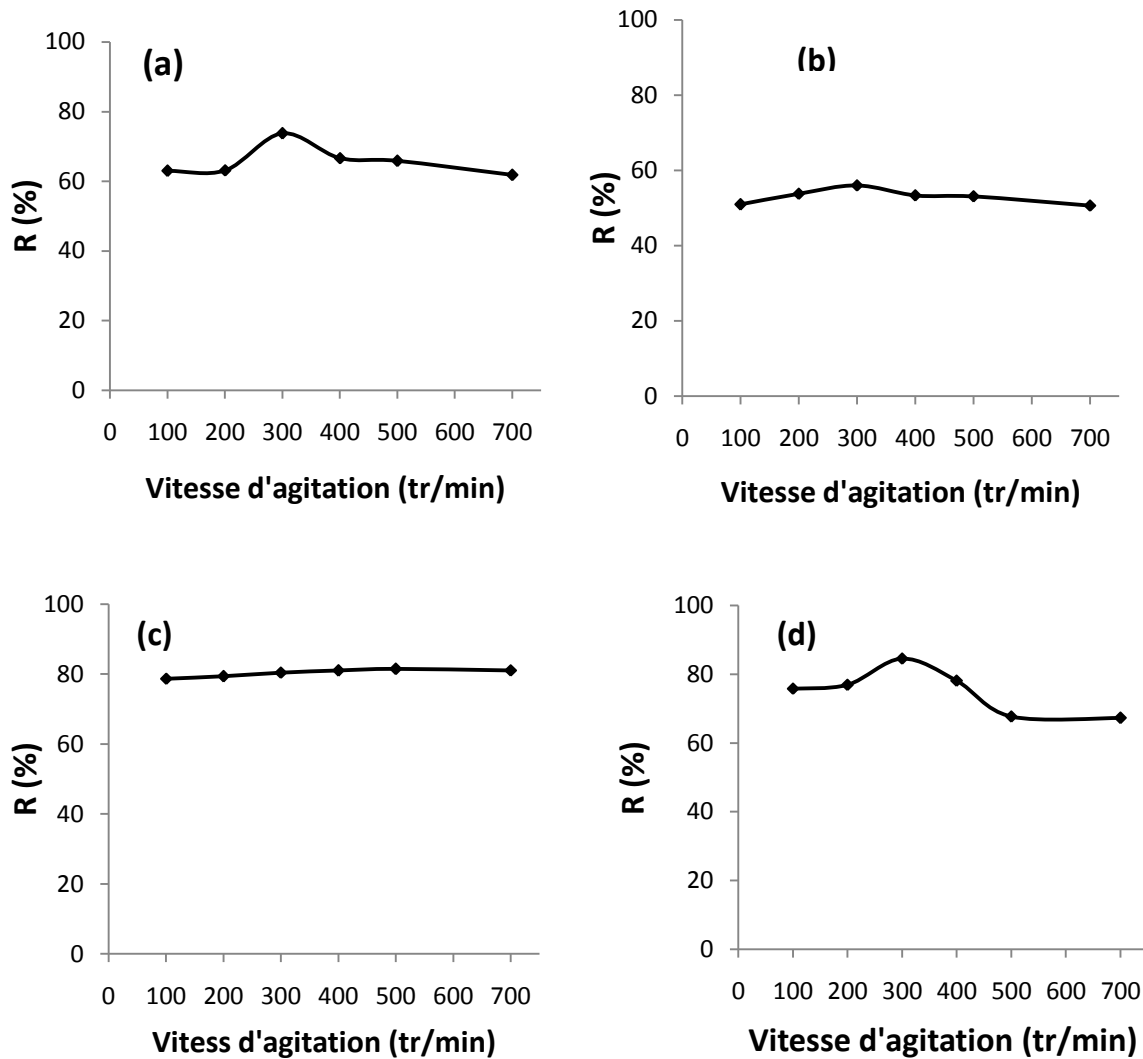


Figure IV.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate ((a) : BACaH, (b) : BACaS, (c) : BAEPH et (c) : BAEPs).

($C_0= 10$ mg/L, $V= 100$ ml, m (BACaH, BAEPH) = 5g, m (BACaS, BAEPs)=2,5 g, $t=3$ h, $pH= 8$, $T=T_{amb}$).

L'analyse de ces résultats montre que le taux d'élimination du VM passe par un maximum qui correspond à une vitesse d'agitation de 300 tr/min, pour l'ensemble des billes d'alginate (BACaH, BACaS, BAEPs) à l'exception des billes humide réticulées chimiquement (BAEPH) dont la rétention du VM est indépendante de la vitesse d'agitation. De ce fait la vitesse d'agitation optimale est de 300 tr/min et sera fixée pour la suite de l'étude. Cette vitesse est suffisante pour favoriser le contact entre les billes d'alginate et les molécules du colorant VM. Pour des vitesses d'agitation élevées comprises entre 400 à 700tr/min, un phénomène de tourbillon se produit et le processus devient une désorption.

IV.2.1.2. Comparaison des cinétiques d'adsorption du VM par les billes d'alginate réticulées par les ions calcium et les billes réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine

Afin d'exploiter mieux les résultats de l'adsorption du violet du méthyle par les billes d'alginate, une étude comparative des cinétique d'adsorption de ce colorant en fonction du mode de réticulation est nécessaire.

Les résultats des cinétiques d'adsorption du VM par les différentes billes d'alginate sont donnés selon la concentration initiale de la solution du polluant et sont présentées dans les figures IV.6, IV.7 et IV.8 suivantes.

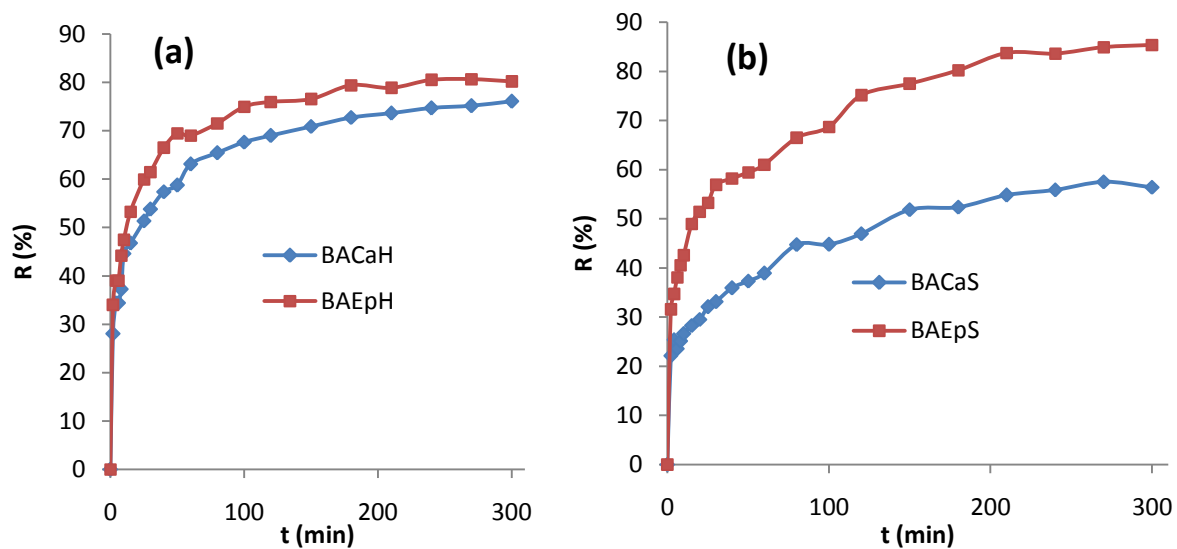


Figure IV.6 : Effet du mode de réticulation sur les cinétiques d'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate (a) : billes humides et (b) : billes sèches pour une concentration initiale de 10 mg/L

($V = 100$ ml, m (BACaH, BAEpH) = 5g, m (BACaS, BAEpS) = 2,5 g, $t = 5$ h, $V_{ag} = 300$ tr/min, $pH = 8$, $T = T_{amb}$).

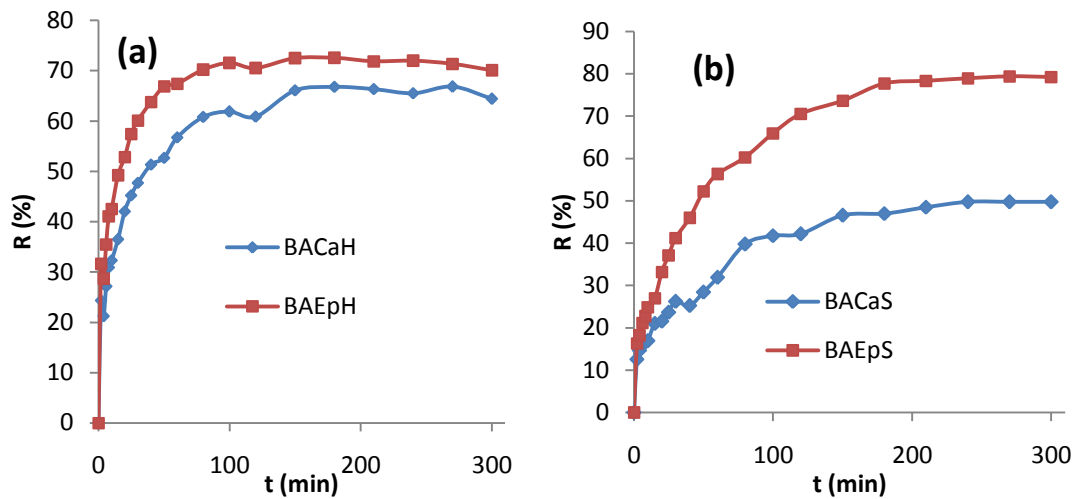


Figure IV.7 : Effet du mode de réticulation sur les cinétiques d’adsorption du violet de méthyle par les billes d’alginate (a) : billes humides et (b) : billes sèches pour une concentration initiale de 40 mg/L. ($V = 100 \text{ ml}$, $m(\text{BACaH}, \text{BAEpH}) = 5 \text{ g}$, $m(\text{BACaS}, \text{BAEpS}) = 2,5 \text{ g}$, $t = 5 \text{ h}$, $V_{\text{ag}} = 300 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 8$, $T = T_{\text{amb}}$).

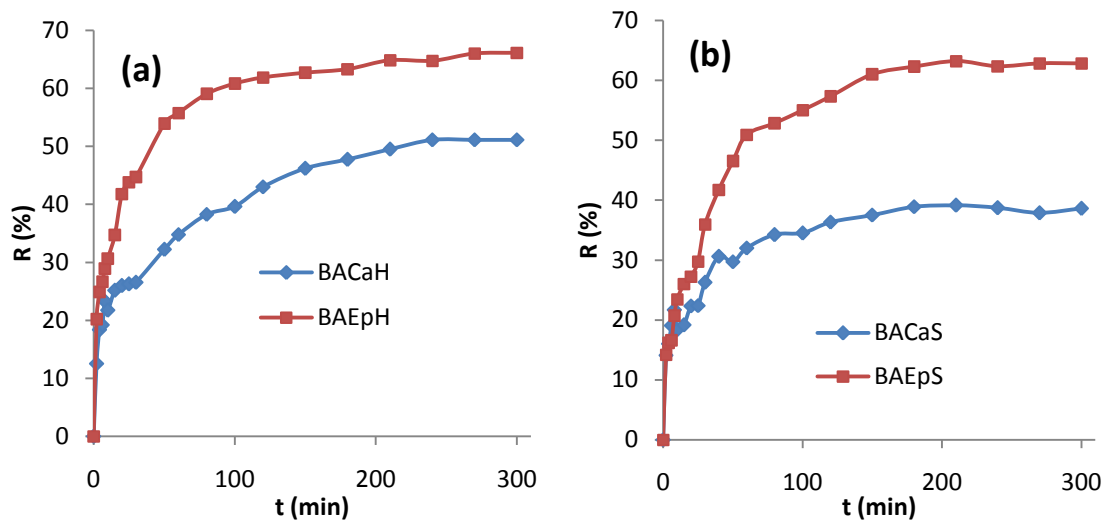


Figure IV.8 : Effet du mode de réticulation sur les cinétiques d’adsorption du violet de méthyle par les billes d’alginate (a) : billes humides et (b) : billes sèches pour une concentration initiale de 70 mg/L. ($V = 100 \text{ ml}$, $m(\text{BACaH}, \text{BAEpH}) = 5 \text{ g}$, $m(\text{BACaS}, \text{BAEpS}) = 2,5 \text{ g}$, $t = 5 \text{ h}$, $V_{\text{ag}} = 300 \text{ tr/min}$, $\text{pH} = 8$, $T = T_{\text{amb}}$).

La comparaison des différentes cinétiques du VM étudiées en fonction du mode de réticulation montre que les billes d’alginate humides et sèches réticulées chimiquement par l’épichlorohydrine sont les plus efficaces pour la rétention du colorant à différentes

concentrations initiales. Par contre, les billes d'alginate réticulées par les ions calcium humides ou sèches présentent les rendements d'élimination les plus faibles pour toutes les concentrations étudiées. Ceci est probablement dû à la modification des billes d'alginate réticulées par les ions calcium par les molécules d'épichlorohydrine.

En effet, après la réticulation chimique des billes d'alginate, l'approche des molécules de colorant vers les sites les moins réactifs du système est devenue plus facile dans le réseau d'alginate élastique des billes réticulées par l'épichlorohydrine par rapport au réseau rigide de l'alginate réticulé par les ions calcium. La réticulation par l'épichlorohydrine permet donc d'agir sur deux mécanismes limitant la vitesse d'adsorption. Tout d'abord, la capacité des billes réticulées par l'épichlorohydrine à regonfler en solution permet de rouvrir les pores des billes, facilitant la diffusion des colorants au sein des billes. Dans le même temps, l'élasticité de la matrice d'alginate elle-même facilite sa pénétration par le colorant vers les sites les moins réactifs par rapport à la matrice rigide des billes réticulées par les ions calcium [18, 19].

De l'autre côté, il est important de noter que le séchage des billes a également une influence sur l'adsorption du VM par les billes d'alginate. L'influence de l'état physique des billes d'alginate sur l'adsorption du VM est illustrée dans la figure IV.9 suivante.

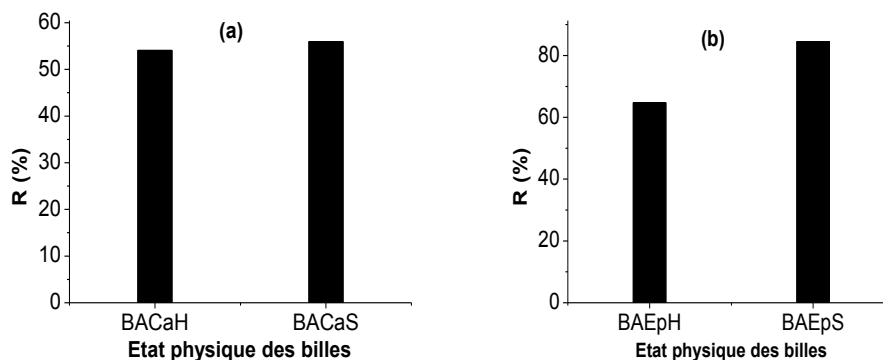


Figure IV.9 : Effet du séchage sur l'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate (a) : réticulées par les ions calcium et (b) : réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine.

($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ ml}$, $m_{\text{ads}} = 2,5 \text{ g}$, $t = 3\text{h}$, $\text{pH} = 8$, $V_{\text{ag}} = 300 \text{ tr/min}$, $T = T_{\text{amb}}$).

La différence observée entre les billes d'alginate réticulées par les ions calcium sèches et humides est due au séchage des billes. Séchées, les billes d'alginate (BACaS) ne présentent plus une porosité suffisante pour permettre au colorant d'atteindre les sites actifs.

En effet, dans l'étude de Vincent Rocher et al. [18], les mesures effectuées sur les billes CaMB séchées par la technique de BET montrent que celles-ci n'adsorbent qu'une faible quantité d'azote et sont donc très peu poreuses. Le séchage à l'étuve des billes CaMB s'accompagne de la fermeture du volume poreux, et la forte réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate [18]. Cette transformation est décrite comme irréversible, principalement en raison de la rigidité de la matrice réticulée par les ions calcium [20, 21] Ainsi, des billes CaMB séchées remises dans une solution ne regonflent pas et ne retrouvent pas la porosité des billes humides. De même, Rassis et al. [22] observent lors du séchage de gels d'alginate de calcium contenant de la bentonite une densification notable du matériau, avec des pores de petite taille.

Par contre, malgré leur séchage, les billes d'alginate sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (BAEpS) présentent les meilleurs rendements d'élimination du VM comparativement aux billes réticulées humides (BAEpH). Ceci est relié à la présence d'une très grande masse d'eau dans les billes humides, les alourdissent sans contribuer à l'adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans l'étude de Vincent Rocher et al. [19].

En conclusion, d'après cette étude comparative, le violet du méthyle s'adsorbe mieux sur les billes d'alginate sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine comme il est montré sur la figure IV.10 suivante.

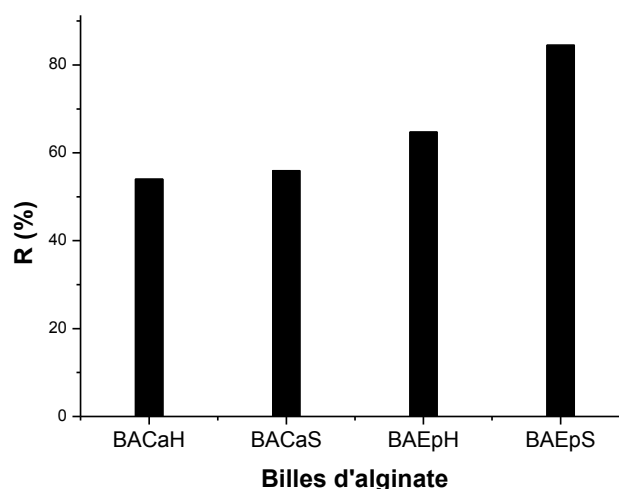


Figure IV.10 : Influence de la nature des billes sur l'adsorption du VM.
($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ ml}$, $m_{\text{ads}} = 2,5 \text{ g}$, $t = 3\text{h}$, $\text{pH} = 8$, $V_{\text{ag}} = 300 \text{ tr/min}$, $T = T_{\text{amb}}$).

IV.2.1.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption du violet de méthyle

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption du VM par les billes d'alginate et de spécifier le mécanisme d'adsorption mis en jeu, les résultats expérimentaux de l'étude cinétique ont été modélisés par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo second ordre et le modèle de diffusion intraparticules.

- **Modèle de pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre**

Le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps et le tracé des courbes linéaires de t/Q_t en fonction du temps pour les quatre catégories des billes d'alginate sont regroupés dans les figures IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14 suivantes.

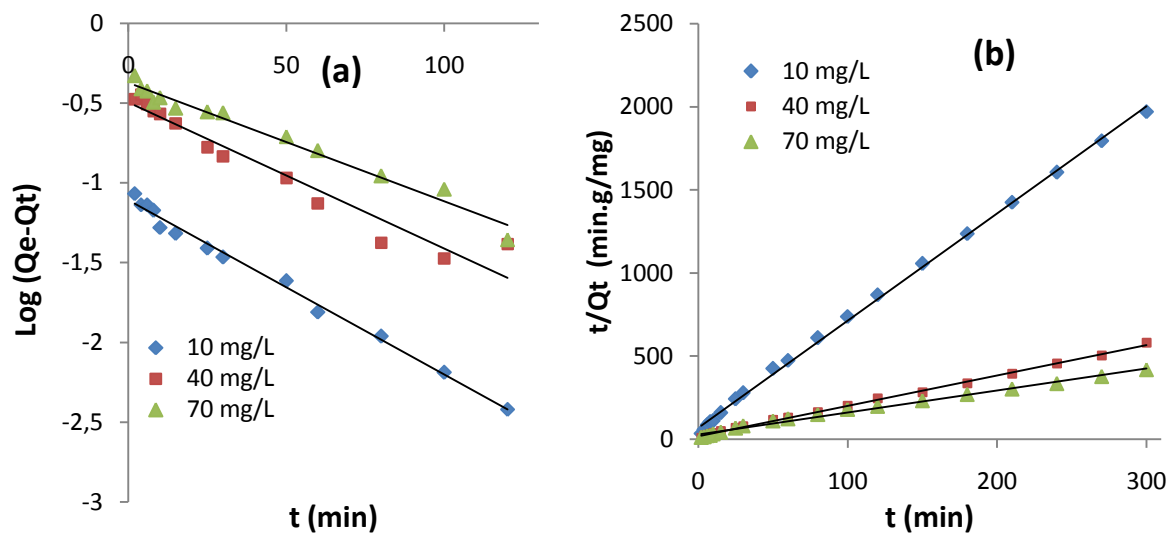


Figure IV.11 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo premier ordre et (b) pseudo second ordre pour l'adsorption du VM par les billes d'alginate humides réticulées par les ions calcium (BACaH).

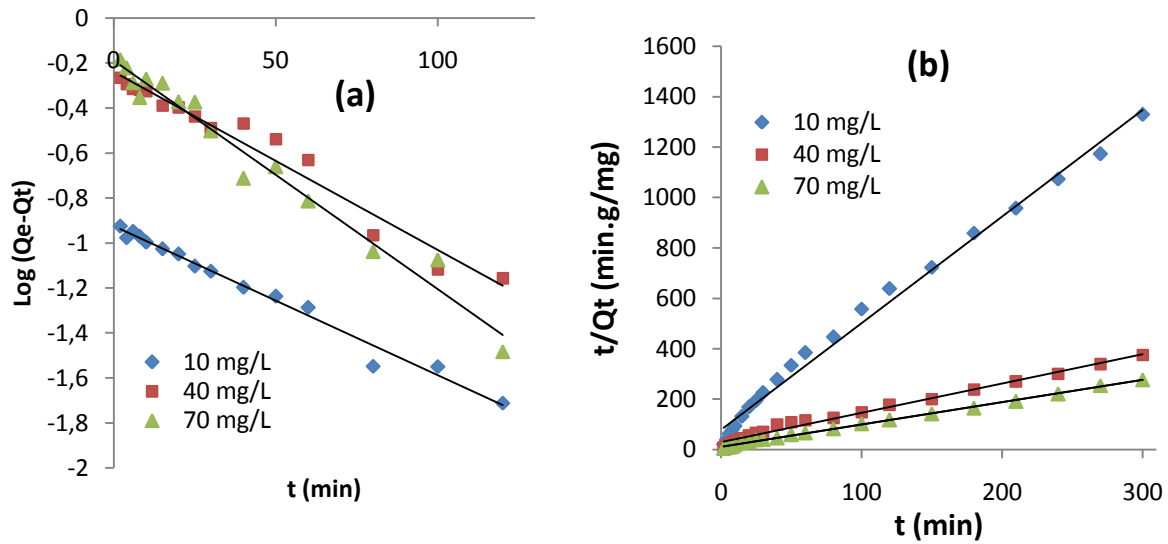


Figure IV.12 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo premier ordre et (b) pseudo second ordre pour l'adsorption du VM par les billes d'alginate sèches réticulées par les ions calcium (BACaS).

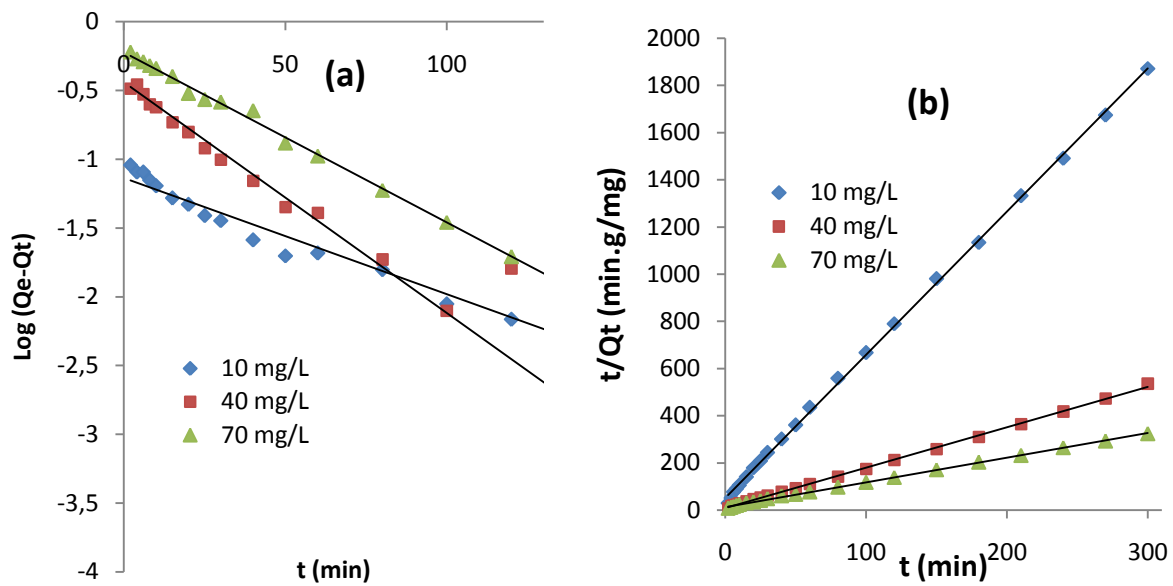


Figure IV.13 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo premier ordre et (b) pseudo second ordre pour l'adsorption du VM par les billes d'alginate humides réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (BAEpH).

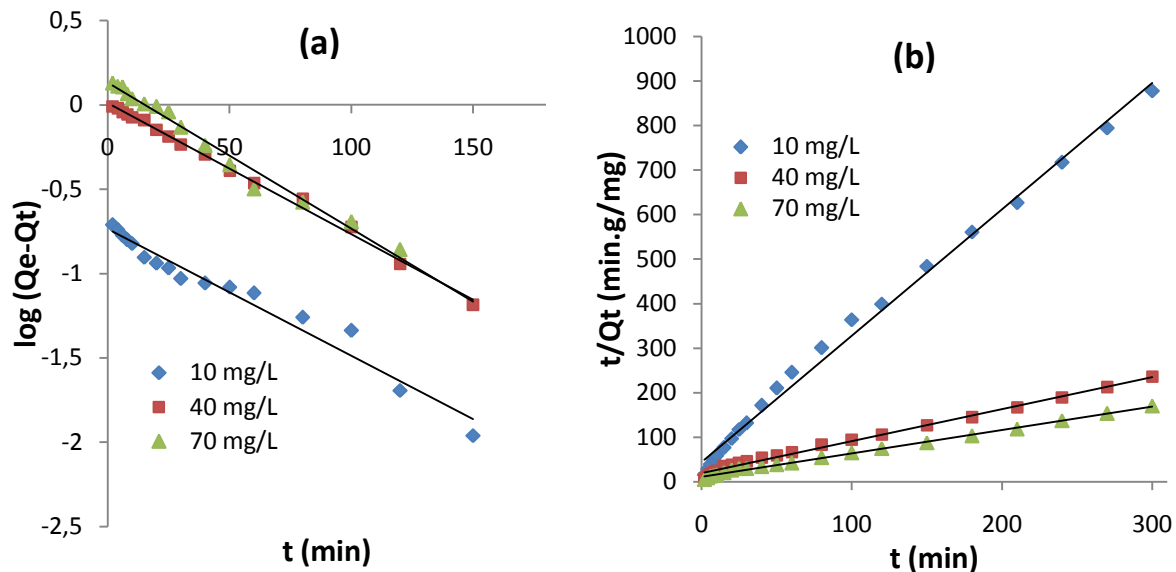


Figure IV.14 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo premier ordre et (b) pseudo second ordre pour l'adsorption du VM par les billes d'alginate sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (BAEpS).

Les paramètres cinétiques en terme de constantes de vitesse, de quantités adsorbées (théoriques) et de coefficients de corrélation R^2 sont déterminés graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites des figures (IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14) précédentes. Les résultats obtenus par les deux modèles cinétiques utilisés sont consignés dans le tableau IV.2.

Les résultats de la modélisation des données expérimentales montrent que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre ne décrit pas l'adsorption du colorant basique VM sur les billes d'alginate. En effet, la modélisation avec ce modèle ne présente pas une corrélation entre la capacité d'adsorption maximale expérimentale et celle calculée et les coefficients de détermination sont très loin de l'unité. Par conséquent, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ne peut pas être appliqué pour décrire les résultats expérimentaux.

Par contre, l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre montre que ce modèle décrit mieux les résultats expérimentaux. D'après les figures IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14, le modèle cinétique pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du VM par les billes d'alginate puisque les coefficients de corrélation trouvés sont les plus élevés et sont très proches de l'unité ce qui confirme la linéarité des

courbes moyennes. De même, et d'après le tableau IV.2, les quantités d'adsorption déterminées par ce modèle sont plus proches de celles trouvées expérimentalement pour les quatre supports étudiés.

Les résultats du tableau IV.2 ont mis en évidence que les capacités maximales d'adsorption du VM par les billes d'alginate sont relativement faibles, conséquence directe des quantités importants des billes utilisées et de la faible surface spécifique de ces adsorbants. L'analyse des résultats de la modélisation montre aussi que la quantité du colorant basique adsorbée par unité de masse d'adsorbant Q_e (mg/ g) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale C_i (mg/L). Cela peut être attribué à une augmentation du gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface adsorbantes [13]. Il est apparait aussi clairement que les constantes de vitesse k_2 diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce comportement peut être attribué éventuellement, à la saturation des sites actifs dès les premières minutes, ce qui ralentie le processus d'adsorption [23, 24].

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du VM par les billes d'alginate pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Billes d'alginate	C_i (mg/L)	Q_{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			Q_e	k_1 (min^{-1})	R^2	Q_e	k_2 (g/mg.min)	R^2
BACaH	10	0,1418	0,0781	0,0230	0,992	0,1549	0,6098	0,998
	40	0,5287	0,3206	0,0207	0,943	0,5476	0,1764	0,998
	70	0,6465	0,4246	0,0161	0,974	0,7535	0,0633	0,990
BACaS	10	0,2074	0,1188	0,0138	0,984	0,2364	0,2266	0,991
	40	0,7449	0,5767	0,0161	0,965	0,8628	0,0442	0,989
	70	1,0504	0,6486	0,0230	0,972	1,1286	0,0722	0,997
BAEpH	10	0,1588	0,0729	0,0184	0,954	0,1647	0,7287	0,999
	40	0,5803	0,3622	0,0368	0,921	0,5844	0,3259	0,999
	70	0,8862	0,5997	0,0276	0,997	0,9578	0,0854	0,999
BAEpS	10	0,3208	0,1836	0,0161	0,965	0,3521	0,1872	0,994
	40	1,2437	1,0256	0,0161	0,990	1,3908	0,0266	0,994
	70	1,7437	1,4354	0,0207	0,976	1,9047	0,0249	0,996

- **Modèle de diffusion intraparticulaire**

L'application du modèle de diffusion intraparticulaire établie par Weber et Morris [11] aux résultats expérimentaux, conduit aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion k_d qui est la pente de la droite représentative $Q_t = f(t^{1/2})$. Le tracé des courbes Q_t en fonction de $t^{1/2}$ (figures non mentionnées) pour différentes concentrations initiales et pour les quatre adsorbants ne présente pas des portions de droites dans l'intervalle de temps considéré. Cela signifie que la cinétique n'est pas régie par la diffusion intraparticulaire. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe des matériaux qui n'entrent pas dans la porosité du matériau. Ce qui corrobore l'hypothèse que le colorant s'adsorbe sur les sites d'adsorption présents à la surface du solide (mésopores).

En conclusion, des trois modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 2 permet la meilleure description de la totalité des résultats expérimentaux. La vitesse globale d'adsorption du VM par les billes est donc limitée par l'adsorption des molécules de colorant sur les sites actifs. Ceci est couramment observé pour des biosorbants [25]. Ainsi, Vilar et al. [26] observent que la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par des algues *Gelidium*, directement en solution ou encapsulées dans des billes de polyacrylonitrile, est décrite par une loi de type pseudo-ordre deux. Les sites actifs des algues sont des fonctions carboxylate et hydroxylate. De même, le modèle de pseudo-deuxième ordre s'applique parfaitement à la description des résultats expérimentaux de l'adsorption du bleu de méthylène par des billes d'alginate magnétiques étudiée par Vincent Rocher et al. [18].

IV.2.2. Adsorption du violet de méthyle par les billes du chitosane

En raison de la présence dans sa structure des fonctions amines, le chitosane (non modifié) a une forte affinité pour les colorants anioniques (direct, acide, réactifs) et non-ioniques tels que les colorants dispersés [27-29]. Au contraire, le chitosane n'a pas d'efficacité pour les colorants basiques ou cationiques à cause de sa polycationicité innée.

L'objectif de cette étude est de prouver la capacité du chitosane à adsorber les colorants cationiques. Pour y aboutir le chitosane a été modifié et réticulé pour former des billes (chapitre III). De ce fait, cette section sera consacrée à la présentation, l'interprétation et

la discussion des résultats relatifs à l'adsorption du violet de méthyle, le polluant choisi comme modèle de colorant cationique, par les billes du chitosane.

IV.2.2.1. Etude paramétrique

- **Influence de la nature des billes sur la cinétique d'adsorption du VM**

L'étude de l'influence de la nature des billes du chitosane sur l'adsorption du violet de méthyle a été effectuée en mode *batch* en introduisant 2,5 g de billes dans 100 ml de la solution du colorant (10 mg/L) à température ambiante, à une vitesse d'agitation de 300 tr/min et au pH de la solution.

Les résultats des cinétiques d'adsorption des différents systèmes étudiés (BChEpS, BChEpH, BChNRH) sont présentés dans la figure IV.15 suivante.

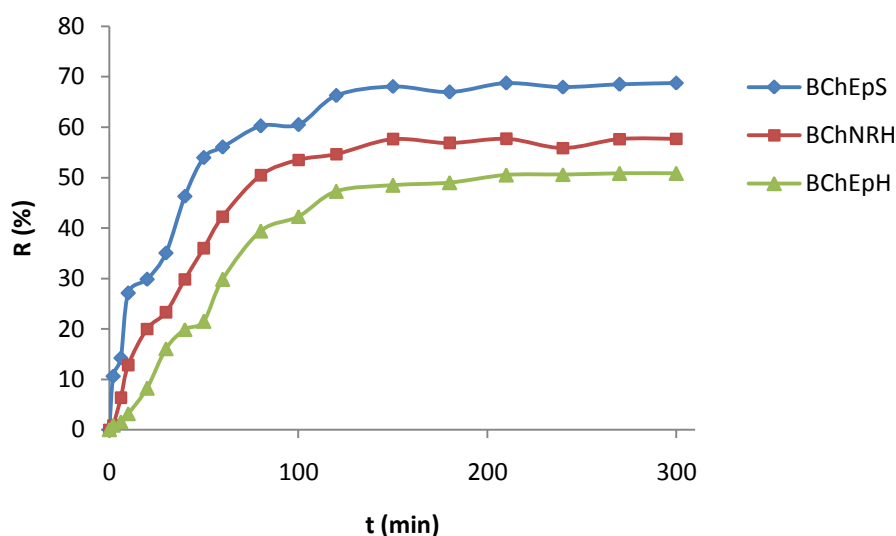


Figure IV.15 : Effet de la nature des billes du chitosane sur la cinétique d'adsorption du VM ($C_0 = 10$ mg/L, $V = 100$ ml, $pH = 8$, $m_{billes} = 2,5$ g, $V_{ag} = 300$ tr/min, $T = T_{amb}$).

D'après les cinétiques d'adsorption du VM tracées en fonction de la nature des billes (Figure IV.15), les billes du chitosane sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine s'avèrent les plus efficaces pour la rétention du VM. En effet, ces billes présentent les meilleurs rendements d'élimination de ce colorant dans tout l'intervalle de temps étudié.

Après leur séchage, les billes du chitosane modifiées subissent une élimination très importante d'eau induisant un rétrécissement du volume ce qui donne une surface d'adsorption plus grande.

Les résultats obtenus montrent aussi que le violet de méthyle se fixe mieux sur les billes non réticulées sous forme humides (BChNRH) que sur les billes du chitosane humides réticulées (BChEpH). En effet, l'absence de l'agent réticulant dans les billes non réticulées semble faciliter la migration des molécules de l'adsorbat vers les sites d'adsorption. Cependant l'utilisation des billes du chitosane non réticulées comme adsorbant est limitée par leur solubilité dans les milieux acides et par la perte de leur forme après un simple séchage par évaporation de l'eau. De plus, les billes du chitosane humides réticulées ou non réticulées sont fragiles et s'émiettent sous l'effet de l'agitation. Ainsi donc, les billes du chitosane sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (BChEpS) sont choisies comme adsorbant du VM et seront gardées pour la suite de l'étude.

- **Effet du temps de contact et de la concentration initiale**

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du VM par les billes du chitosane (BChEpS) a été effectué entre 0 et 300 min en utilisant trois concentrations initiales en colorant : 10, 40 et 70 mg/L. Suivant les indications de la figure IV.16, l'adsorption se fait rapidement pour les premières minutes de contact solution-support, suivi d'une augmentation jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 2 heures.

L'allure des trois courbes (Figure IV.16 (a)) montre qu'il y a une diminution dans les rendements d'élimination du VM par les billes du chitosane avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Par contre, les résultats de la figure IV.16 (b) montrent qu'il y a une forte augmentation de la quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration du colorant jusqu'à atteindre un palier, au-delà d'une certaine limite, la quantité d'adsorption devient constante, ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité du colorant fixé, les sites d'adsorption sont saturés.

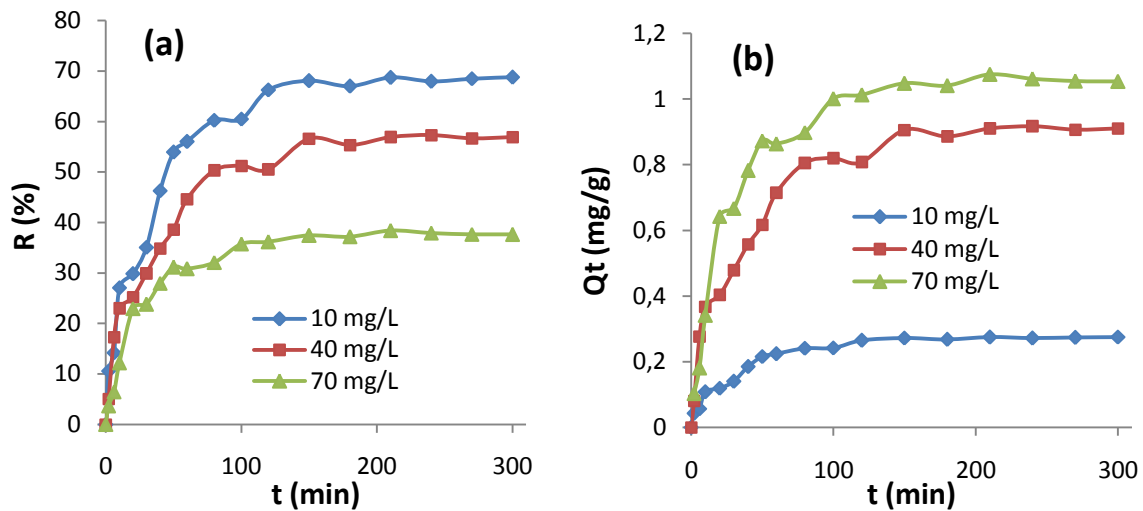


Figure IV.16 : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du VM par les billes du chitosane ; (a) : évolution des rendements d'élimination, (b) : évolution de la capacité d'adsorption. ($V= 100$ ml, $pH=8$, $m_{billes}=2,5$ g, $V_{ag}= 300$ tr/min, $T=T_{amb}$).

• Effet de la masse de l'adsorbant

Le rendement d'élimination du VM est tracé en fonction de la masse des billes du chitosane (BChEpS) comme il est montré sur la figure IV.17. Le rendement d'élimination de ce colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisée. Le maximum d'adsorption est trouvé pour une masse de 2,5 g de l'adsorbant.

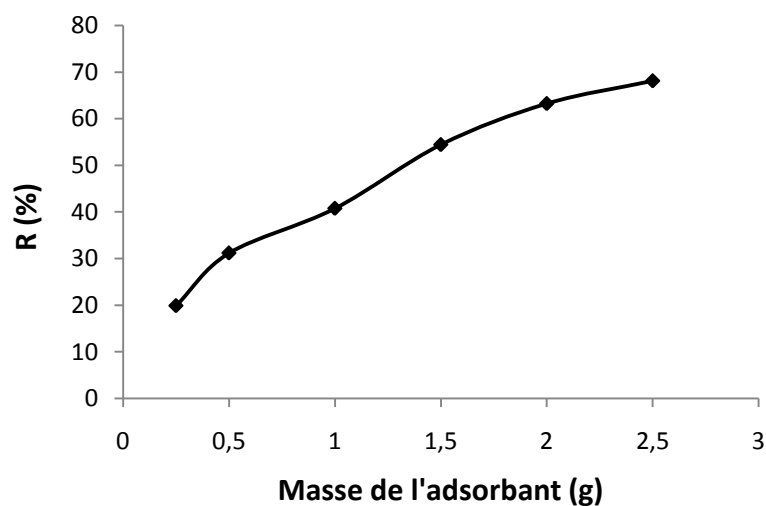


Figure IV.17 : Effet de la masse des billes sur l'adsorption du VM ($C_0= 10$ mg/L, $V= 100$ ml, $pH=8$, $V_{ag}= 300$ tr/min, $T=T_{amb}$).

- **Effet du pH de la solution**

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du VM par les billes du chitosane est représentée sur la figure IV.18 ci-après.

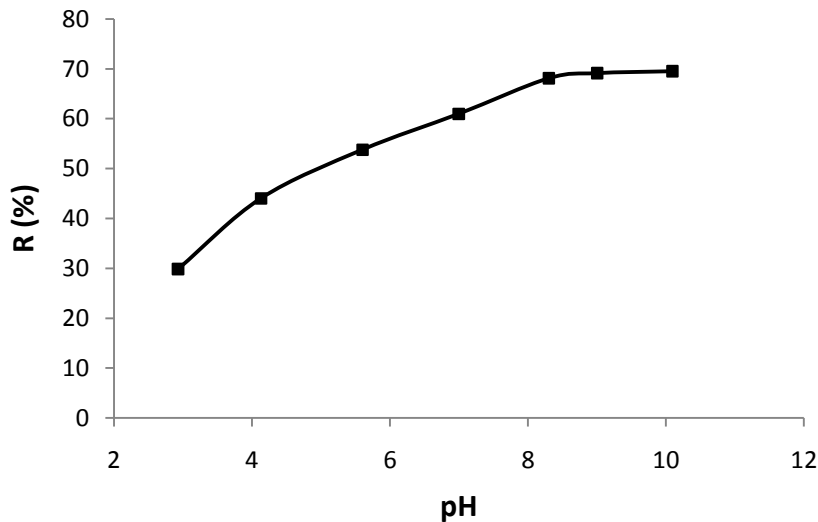


Figure IV.18 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du VM ($C_0= 10 \text{ mg/L}$, $V= 100 \text{ ml}$, $m_{\text{billes}} = 2,5 \text{ g}$, $V_{\text{ag}} = 300 \text{ tr/min}$, $T=T_{\text{amb}}$).

La figure IV.18 montre qu'il y a une forte élimination du colorant aux pH basiques, et une diminution du rendement d'élimination avec la diminution du pH. Le rendement d'élimination du VM est presque constant à partir du pH 8.

L'effet du pH sur l'adsorption du VM par les billes du chitosane est étroitement lié avec l'augmentation des forces d'attraction entre les sites superficielles des billes et les molécules en solution. La figure IV.19 représente la variation de la charge de surface des billes du chitosane en fonction du pH. On observe qu'à pH 7, la charge de surface est proche de zéro et elle devient de plus en plus négative avec l'augmentation du pH. Ces résultats justifient l'amélioration de l'adsorption de ce colorant cationique avec l'augmentation du pH et par conséquent la nature électrostatique de l'adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans l'étude de Bekci et *al.* [30] qui concerne l'adsorption du vert malachite (colorant cationique) par un support à base d'un chitosane modifié.

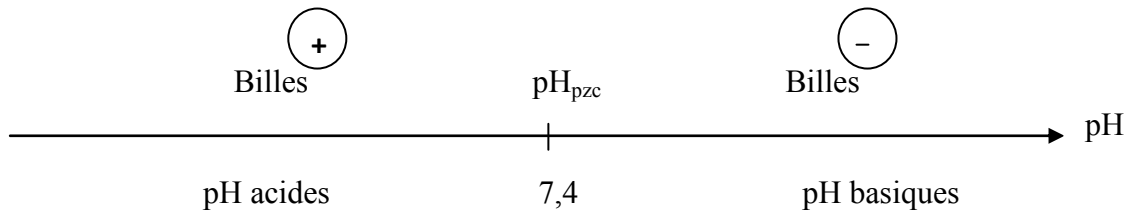


Figure IV.19 : Evolution de la charge des billes du chitosane en fonction du pH.

- **Effet de la vitesse d'agitation**

L'évolution du rendement d'élimination du VM en fonction de la vitesse d'agitation est présentée sur la figure IV.20 suivante.

L'analyse des résultats obtenus (figure IV.20) montre que le rendement d'élimination du VM par les billes du chitosane est presque indépendant de la vitesse d'agitation. Dans ce cas, une vitesse d'agitation de 300 tr/min est choisie et sera fixe pour la suite de l'étude.

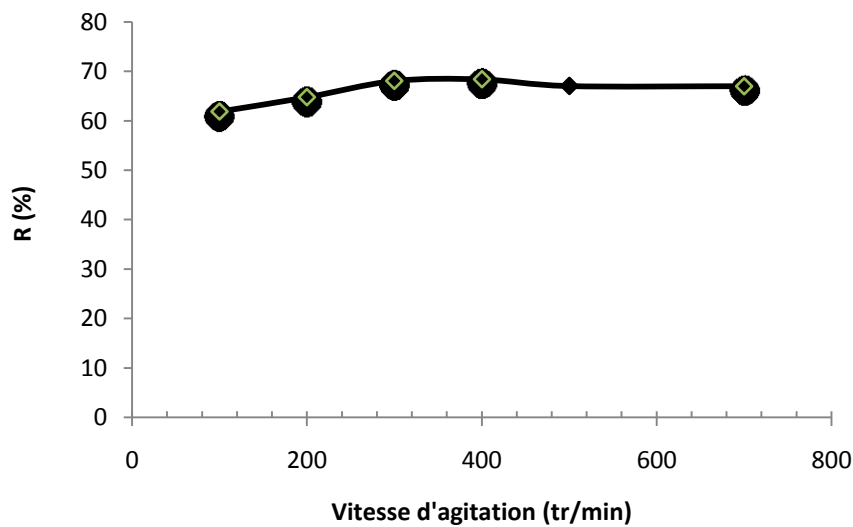


Figure IV.20 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du VM
($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ ml}$, $\text{pH} = 8$, $m_{\text{billes}} = 2,5 \text{ g}$, $T = T_{\text{amb}}$).

IV.2.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption du violet de méthyle

Les cinétiques d'adsorption du VM par les billes du chitosane effectuées à différentes concentrations (10, 40 et 70 mg/L) ont été modélisées en utilisant le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-deuxième ordre. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure

IV.21 et les valeurs des différents paramètres cinétiques correspondants sont données dans le tableau IV.3.

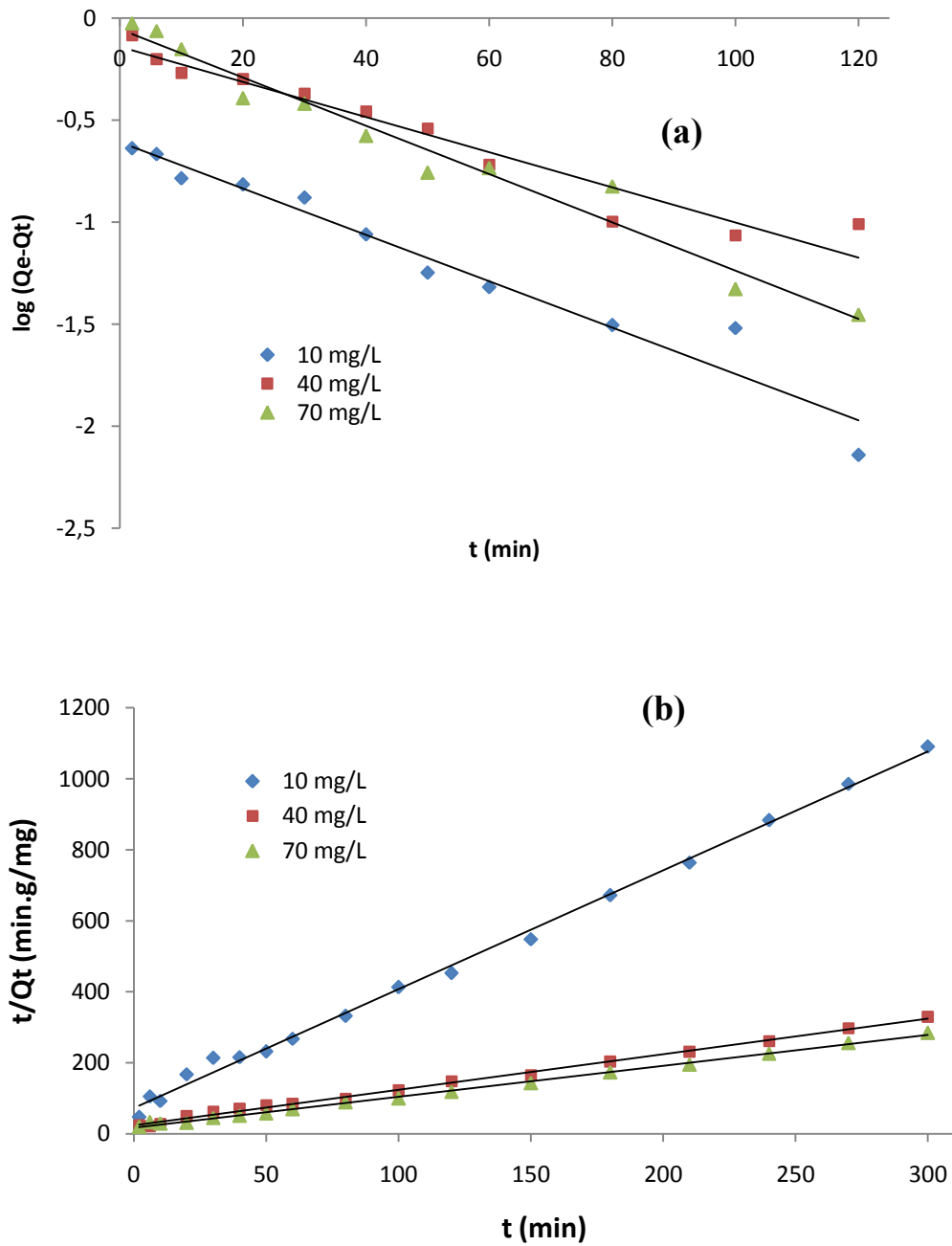


Figure IV.21 : Représentation du modèle cinétique : (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-second ordre pour l'adsorption du VM par les billes sèches du chitosane réticulées par l'épichlorohydrine (BChEpS).

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du VM par les billes du chitosane pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

C_i (mg/L)	Q_{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		Q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
10	0,2722	0,2466	0,0253	0,954	0,2985	0,1555	0,996
40	0,9058	0,7244	0,0184	0,940	0,9980	0,0417	0,996
70	1,0480	0,8830	0,0253	0,967	1,1494	0,0435	0,997

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau IV.3. Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,940 et 0,967. Le calcul de Q_e pour les trois concentrations montre que les quantités de colorant adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du violet de méthyle par les billes du chitosane n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren [9].

La figure IV.21(b) montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du violet de méthyle par les billes du chitosane. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression R^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau IV.3.

Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante k_2 diminue. Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre Q_e sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. De ce fait, le modèle de pseudo-second ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption du VM par les billes du chitosane et donc le procédé d'adsorption dans ce cas est de type chimique.

Par contre, l'application du modèle de diffusion intraparticulaire ($Q_t = f(t^{1/2})$) (figures non mentionnées) ne donne pas des segments de droites dans l'intervalle du temps étudié et pour toutes les concentrations initiales utilisées. Cela signifie que la cinétique n'est pas régie par la diffusion intraparticulaire.

Conclusion

Dans le premier volet de ce chapitre, l'adsorption du violet de méthyle par les différentes catégories des billes d'alginate a été étudiée afin de sélectionner l'adsorbant le plus efficace. Cette étude a été réalisée en fonction du temps de la mise en équilibre, de la concentration initiale du VM, du pH de la solution, de la masse de l'adsorbant et de la vitesse d'agitation. L'étude cinétique a été modalisée par trois modèles cinétiques largement utilisés pour des études similaires : modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre, le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les résultats obtenus ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre cinétique de l'adsorption du VM par les quatre adsorbants (BACaH, BACaS, BAEPH et BAEPs).

La comparaison des cinétiques d'adsorption du VM par les différentes billes d'alginate a révélé que les billes d'alginate réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine donnent les meilleures éliminations ce qui montre que la réticulation chimique a amélioré la capacité d'adsorption des billes d'alginate réticulées par les ions calcium. Cette étude a permis donc de dresser un classement de l'efficacité d'adsorption du VM par les différentes billes d'alginate étudiées selon l'ordre suivant :

$$\text{BAEPs} > \text{BAEPH} > \text{BACaH} \gg \text{BACaS}.$$

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée pour l'étude de l'adsorption du VM par les billes du chitosane. Les résultats obtenus ont montré que la modification du chitosane par réticulation a amélioré sa capacité d'adsorption vis-à-vis des colorants cationiques. L'étude de l'adsorption du violet de méthyle, un polluant choisi comme modèle de colorant cationique, par les différentes billes du chitosane a été menée en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption de ce colorant. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation des billes du chitosane non réticulées est limitée à cause de leur solubilité en milieu acide. Par contre, après réticulation chimique par

l'épichlorohydrine, les billes du chitosane sèches deviennent plus efficaces et donnent un meilleur résultat en termes d'adsorption du VM relativement aux autres systèmes. La modélisation des cinétiques a montré que la vitesse d'adsorption du VM sur les billes réticulées du chitosane est régie par un modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Références bibliographiques

- [1] KhairudDahri M, RaziqRahimiKooch M, Lim L.B.L. (2016) Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using Artocarpusheterophyllum (Jackfruit) Seed as an Adsorbent. American Chemical Science Journal. 15:1-12.
- [2] Horakova H, Vyskocil V, Barek J (2016) Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions. Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. 147:119–126.
- [3] RahimiKooch M.R, Lim L.B.L, KhairudDahri M, Hoon L, Lim J.M.R., Sarath Bandara, Azollapinnata (2015) An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method. Waste and Biomass Valorization. 6:547–559.
- [4] Crini G and Badot P M (2008) Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature. Progress in Polymer Science. 33:399-447.
- [5] Guibal E (2004) Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: A Review. Separation and Purification Technology. 38(1):43-74.
- [6] Gupta V.K, Jain R, Varshney S and Saini V.K (2007) Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solution using adsorption techniques. Colloidal Interface Science. 307: 326-332.
- [7] Meenakshi Sundaram M, Sivakumar S (2012) Use of Indian almond shell waste and groundnut shell waste for the removal of azure A dye from aqueous solution. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 4: 2047 - 2054.
- [8] David D, Caplain R (1988) Méthodes usuels de caractérisation des surfaces. Edition Eyrolles.

- [9] Lagergren S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *KSvenska Vetenskapsakad Handl.* 24:1-39.
- [10] Ho Y S, McKay G (1998) Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process safety and environmental protection* 76:183 – 191.
- [11] Weber J R, Morris J C(1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution », *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE.* 89:31 – 59.
- [12] Lian L, Guo L, Guo C(2009)Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Cabentonite. *Journal of Hazardous Materials.* 161:126 – 131.
- [13] Hameed B H (2009) Spent tea leaves: A new non conventional and low cost adsorbent forremoval of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials.* 161:753 – 759.
- [14] Gök Ö, Özcan A S, Özcan A (2010) Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science* 256:5439 – 5443.
- [15] Bulut Y, Aydın H(2006)A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalin.* 194:259–267.
- [16] Lva L, Hea J, Weia M, Evansa D G, Duan X (2006) Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides; Equilibrium and kinetic studies. *Water Research.* 40 : 735 – 743.
- [17] Elbariji S, Elamine M, Eljazouli H, Kabli H, LacheraiA et Albourine A (2006) Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C.R. Chimie.* 9 :1314-1321.
- [18] Vincent Rocher, Jean-Michel Siaugue, Valérie Cabuil, Agnès Bee (2008) Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research.* 42:1290 – 1298
- [19] Vincent Rocher, Agnès Bee, Jean-Michel Siaugue, Valérie Cabuil (2010) Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials.* 178:434–439
- [20] Peric L, Pereira C S, Hunenberger P H (2008) Conformation, dynamics and ion-binding properties of single-chain polyuronates: a molecular dynamics study. *Mol. Simul.* 34:421–446.
- [21] Fundueanu G, Nastruzzi C, Carpov A, Desbrieres J etRinaudo M (1999)Physico chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials* 20(15): 1427-1435.

- [22] Rassis D K, Saguy I S, et Nussinovitch A (2002) Collapse, shrinkage and structural changes in dried alginate gels containing fillers. *Food Hydrocolloids* 16(2):139-151.
- [23] Tsai W T, Chang Y M, Lai C W, Lo C C (2005) Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Applied Clay Science*. 29:149 – 154.
- [24] Ho Y S, Chiang C C, Hsu Y C (2001) The kinetics of basic red 18 and acid blue 9 sorption onto activated clay. *Journal of Separation Science and Technology*. 36: 2473 – 2488.
- [25] Ho Y S et McKay G (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*. 70(2): 115-124.
- [26] Vilar V J P, Botelho C M et Boaventura R A R (2007) Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour. *Journal of Hazardous Materials*. 147(1-2): 120-132.
- [27] Blackburn S R (2004) Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environ. Sci. Technol.* 38:4905–4909.
- [28] Gibbs G, Tobin J, Guibal E (2004) Influence of Chitosan Preprotonation on Reactive Black 5 Sorption Isotherms and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43:1-11.
- [29] Chiou M, Li H (2003) Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads *Chemosphere* 50:1095-1105.
- [30] Zehra Bekci, Cosan Ozveri, Yoldas, Seki, Kadir Yurdakoc (2008) Sorption of malachite green on chitosan bead. *Journal of Hazardous Materials*. 154:254–261

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était l'utilisation des biopolymères modifiés d'origine végétale et animale dans le traitement des eaux comme adsorbants. Les polymères utilisés sont des polysaccharides de type alginate et chitosane.

L'utilisation de biopolymères non toxiques et naturels s'inscrit dans une démarche d'écoconception et est en accord avec les exigences de la chimie pour le développement durable. L'alginate est un polysaccharide extrait d'algues brunes. L'alginate est un copolymère binaire linéaire dont les monomères mannuronate et guluronate sont organisés en blocs. Les fonctions carboxylates portées par ces monomères confèrent à l'alginate la capacité de former un gel en présence de cations divalents tels que les ions calcium. Le chitosane est un aminopolysaccharide polycationique qui peut être facilement modifié à cause de la présence de groupements fonctionnels tels que les fonctions amino et hydroxyle sur ses chaînes macromoléculaires.

Ainsi, le présent travail avait trois parties principales. La première s'est focalisée sur la synthèse des billes d'alginate par la méthode d'extrusion décrite en littérature en utilisant deux agents réticulants, les ions calcium et l'épichlorohydrine. La deuxième partie concerne la valorisation des sous-produits marins, les carapaces de crevettes, pour former un biopolymère, le chitosane. Ce dernier, une fois obtenu et caractérisé, est modifié par voie physique et par voie chimique pour former des billes du chitosane. Les billes d'alginate et du chitosane préalablement formées et caractérisées sont utilisées par suite dans l'adsorption d'un polluant organique, le violet de méthyle.

En utilisant deux agents réticulants, quatre catégories de billes d'alginate ont été obtenues à savoir les billes d'alginate humides et sèches réticulées par les ions calcium (BACaH, BACaS) et les billes d'alginate réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine sous les deux formes humide et sèche (BAEpH, BAEpS). Ces différentes billes ont été soigneusement caractérisées par des méthodes physicochimiques, spectroscopiques et microscopiques. Les billes d'alginate obtenues sont sphériques et relativement homogènes en taille, de diamètre d'environ 4 mm pour les billes humides et environ de 1,5 mm pour les billes sèches. L'observation par microscopie optique et microscopie électronique à balayage

montre une structure lisse et un système poreux très peu visible. A l'état sec, les billes ont une structure lisse avec des ondulations et comportent plusieurs stries qui sont dues au collapse partiel des billes durant le séchage. L'analyse spectroscopique par IRTF a montré la présence des différents groupements fonctionnels caractéristiques de l'alginate dans les billes et confirme la modification de l'alginate et sa réticulation. Enfin, l'étude par la technique de fluorescence X (XRF) a confirmé la réticulation chimique par l'épichlorohydrine des billes d'alginate réticulées préalablement par les ions calcium.

Le chitosane, extrait de carapaces de crevette, a été caractérisé par différentes techniques pour déterminer ces principales caractéristiques. Ce biopolymère obtenu est caractérisé par un degré de désacétylation d'environ de 72 % et un poids moléculaire de 133,853 kDa. La chitine extraite des carapaces de crevettes qui est insoluble dans le milieu acide devient soluble après sa désacétylation ce qui confirme sa conversion en chitosane. La comparaison des spectres IRTF de la chitine extraite et le chitosane obtenu a également montré la transformation chimique de la chitine en chitosane. L'étude par diffraction des rayons X a montré que le chitosane synthétisé est de forme cristalline I et l'analyse par la microscopie électronique à balayage a montré clairement la structure fibreuse du chitosane synthétisé.

Afin d'améliorer ses propriétés, le chitosane obtenu a été modifié physiquement et chimiquement par réticulation pour former des billes. Par voie physique, les billes du chitosane obtenues (BChNRH) sont sphériques et caractérisées par un diamètre moyen d'environ de 4 mm et sont solubles dans un milieu acide. Après séchage, ces billes perdent complètement leur forme. Cependant, après réticulation chimique par l'épichlorohydrine, les propriétés de ces billes ont été améliorées. Les billes du chitosane réticulée chimiquement sont alors sphériques et gardent leur sphéricité après séchage et ont un diamètre d'environ 4 mm pour les billes humides et d'environ de 1,2 mm pour les billes sèches. L'analyse par la spectroscopie IRTF a montré clairement la modification du chitosane par les deux voies utilisées et l'étude par la diffraction des rayons X a montré la diminution de la cristallinité du chitosane après modification. Les micrographies obtenues par MEB ont révélé que les billes du chitosane réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine ont une surface rugueuse et microporeuse ce qui peut améliorer les propriétés d'adsorption.

L'efficacité de diverses billes de biopolymères élaborées dans l'élimination du violet de méthyle, un colorant cationique choisi comme modèle de polluant organique par adsorption a été étudiée en système *batch* en optimisant plusieurs paramètres à savoir, le temps de contact, la concentration initiale en polluant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la nature des billes. Les différentes cinétiques d'adsorption étudiées à différentes concentrations initiales ont été modalisées par trois modèles cinétique, le modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre, le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire afin de comprendre le mécanisme d'adsorption.

Dans le cas de l'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate, les résultats montrent que l'équilibre d'adsorption est atteint en environ de 2 heures pour les différentes billes. La quantité du colorant adsorbée sur les quatre adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en soluté en raison de la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide. Le pH affecte la capacité d'adsorption du violet de méthyle. En effet, une augmentation du pH favorise leur adsorption. Cet effet est dû à la diminution de la charge superficielle confirmée par la détermination du point de charge nulles de chaque adsorbant. A pH acide, la charge de surface devient moins négative ce qui réduit la rétention de colorant cationique. A pH basique, la charge superficielle devient plus négative ce qui conduit à l'augmentation de la capacité d'adsorption. La vitesse d'agitation a un effet peu significatif sur l'adsorption du violet de méthyle.

A la lumière des résultats, il est apparait que les propriétés d'adsorption des billes d'alginate sont sensiblement affectées par l'état physique des billes et le type de réticulation. En effet, les billes d'alginate réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine sous forme sèche donnent les meilleurs rendements d'élimination du violet de méthyle. Ainsi cette étude a permis d'établir le classement suivant du pouvoir d'adsorption du violet de méthyle par les billes d'alginate : BAEpS > BAEpH > BACaH >> BACaS. Les billes d'alginate sèches réticulées par les ions calcium sont les moins efficaces et ceci est la conséquence de la fermeture non réversible des pores de la matrice d'alginate suite au départ de l'eau qu'ils contenaient. Par contre une réticulation de l'alginate par l'épichlorohydrine permet d'améliorer les propriétés d'adsorption des billes. A l'état sec, ce réticulant rend la matrice plus élastique, ce qui permet la réouverture des pores au contact de la solution et les billes

regonflent. Dans tous les cas étudiés, les courbes cinétiques expérimentales sont globalement bien décrites par une équation de pseudo second-ordre.

L'étude de l'adsorption du violet de méthyle par les billes du chitosane a été réalisée en mode *batch* en fonction de plusieurs paramètres tels que la nature des billes, le temps de contact, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la vitesse d'agitation. Les résultats obtenus montrent que les billes du chitosane réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine sous forme sèche sont les plus efficaces pour éliminer le violet de méthyle. A l'état humide, les billes du chitosane non réticulées adsorbent mieux le violet de méthyle comparativement aux billes réticulées. Cependant l'utilisation de ces billes comme adsorbants est limitée à cause de leur solubilité en milieu acide. L'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption des billes du chitosane sèches réticulées a été bien illustrée dans cette partie. Une alcalinisation du milieu provoque une amélioration significative sur le rendement d'élimination du violet de méthyle. La cinétique de la mise en équilibre pour le colorant étudié a été corrélée avec le modèle du pseudo-second ordre. En conclusion, la réticulation chimique des billes du chitosane par l'épichlorohydrine a effectivement amélioré les propriétés du chitosane. En effet, le chitosane, le polycationique incapable d'adsorber les colorants cationiques devient capable de les adsorber après sa modification par réticulation chimique.

Enfin, cette étude a mis en évidence la possibilité d'utiliser des biopolymères modifiés tels que les billes d'alginate et les billes du chitosane comme adsorbants des polluants organiques. Cependant, certaines améliorations ou études complémentaires doivent être réalisées.

Il sera judicieux de faire une étude thermodynamique de l'adsorption de ce colorant par les différentes billes élaborées afin de déterminer les différentes grandeurs thermodynamiques et de mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Il serait aussi important d'étudier la désorption de ce colorant car l'étude de régénération est une étape particulièrement importante dans le design d'un système d'adsorption.

Les expériences d'adsorption ont été réalisées seulement sur un seul modèle de polluant organique qui est un colorant cationique. Il serait possible maintenant d'envisager d'autres applications avec d'autres polluants tels que par exemple les métaux lourds. De plus

toutes ces expériences d'adsorption ont été réalisées en mode *batch*, donc il serait très intéressant d'étudier l'adsorption de ce polluant ou d'autres polluant en mode dynamique en utilisant surtout les billes réticulées chimiquement sous forme sèche comme adsorbant qui présentent des propriétés plus intéressantes.

Résumé : L'application des matériaux à base de biopolymères en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux a suscité une attention considérable ces dernières années. L'objectif de ce travail porte sur la synthèse des billes à base de deux biopolymères l'alginate et le chitosane pour des fins environnementales. Dans une première parties, des billes d'alginate ont été préparées par gélification ionotropique de l'alginate de sodium en utilisant deux agents réticulants, les ions calcium et l'épichlorohydrine. Les billes ainsi synthétisées ont été caractérisées par différents techniques afin de déterminer leurs propriétés.

Dans un deuxième volet, la chitine a été extraite des carapaces de crevettes puis transformée en chitosane par désacétylation. Le chitosane ainsi synthétisé a été caractérisé et ses principales caractéristiques tel que le DDA, le poids moléculaire ont été déterminées. Après synthèse et caractérisation, le chitosane a été modifié en formant des billes non réticulées et des billes réticulées par l'épichlorohydrine. Une fois formées et caractérisées, les billes d'alginate et les billes du chitosane ont été utilisées comme adsorbants.

Le processus d'adsorption a été réalisé en mode batch à température ambiante en utilisant comme polluant le violet de méthyle (un colorant cationique). L'étude des effets de quelques paramètres (temps de contact, pH, masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant, la nature des billes et la vitesse d'agitation) a montré que les billes d'alginate sèches réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine sont les plus efficaces pour la rétention du colorant par rapport aux autres billes d'alginate réticulées par les ions calcium. Dans le cas des billes du chitosane, la réticulation chimique par l'épichlorohydrine a amélioré les propriétés d'adsorption du chitosane vis-à-vis les colorants cationiques. La modélisation des cinétiques a montré que la vitesse d'adsorption du VM sur les différents systèmes étudiés (billes d'alginate et les billes du chitosane) est régie par un modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Mots clés : Biopolymères, alginate, chitosane, réticulation, épichlorohydrine, billes, adsorption, violet de méthyle

Abstract: The application of biopolymer materials as adsorbents in water treatment has received considerable attention in recent years. The aim of this work is the synthesis of biopolymer-based beads alginate and chitosan for environmental purposes. In a first part, alginate beads were prepared by ionotropic gelation of sodium alginate using two crosslinking agents, calcium ions and epichlorohydrin. The thus synthesized beads have been characterized by different techniques to determine their properties. In a second part, chitin was extracted from shrimp shells and then converted into chitosan by deacetylation. The chitosan thus synthesized was characterized and its main characteristics such as DDA and molecular weight were determined. After synthesis and characterization, chitosan was modified to form un-crosslinked beads and epichlorohydrin crosslinked beads. Once formed and characterized the alginate beads and the chitosan beads were used as adsorbents.

The adsorption process was performed in batch mode at room temperature using methyl violet (a cationic dye) as pollutant. The study of the effects of some parameters (contact time, pH, mass of the adsorbent, the initial dye concentration, the nature of the beads and the stirring speed) showed that the dry alginate beads chemically crosslinked by epichlorohydrin are the most effective for dye retention compared to other alginate beads crosslinked by calcium ions. In the case of chitosan beads, chemical cross-linking with epichlorohydrin has improved the adsorption properties of chitosan for cationic dyes. Kinetic modeling has shown that the adsorption rate of VM on the different studied systems (alginate beads and chitosan beads) is governed by a pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: Biopolymers, alginate, chitosan, crosslinking, epichlorohydrin, beads, adsorption, methyl violet



Cross-linking and modification of sodium alginate biopolymer for dye removal in aqueous solution

Akila Merakchi^{1,2} · Souhila Bettayeb^{2,3} · Nadjib Drouiche⁴ · Lydia Adour⁵ · Hakim Lounici^{2,6}

Received: 30 July 2018 / Revised: 26 September 2018 / Accepted: 6 October 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

In this study, spherical beads have been prepared by ionotropic gelation of sodium alginate using two types of cross-linking, physical cross-linking in the presence of Ca^{2+} ions and chemical cross-linking which was made with epichlorohydrin for environmental applications. The different beads of alginate were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffractometry to provide evidence of successful cross-linking. The physicochemical properties of the beads such as the average diameter, water content, the zero charge point, and the density were also determined. The efficiency of the beads as biosorbent for the removal of dyes is assessed using methyl violet (MV) as a model molecule. A comparative adsorption performance of wet calcium alginate beads (WCaAB), dry calcium alginate beads (DCaAB), wet epichlorohydrin cross-linked alginate beads (WEpAB), and dry epichlorohydrin cross-linked alginate beads (DEpAB) was made. The adsorption of methyl violet MV on cross-linked alginate beads was found to be comparatively higher than that of WCaAB, DCaAB, and WEpAB. The extent of adsorption of methyl violet MV onto cross-linked alginate beads (DEpAB) was found to be a function of the pH of the solution, contact time, sorbate concentration, amount of beads and stirring speed. The kinetics adsorption of MV onto cross-linked alginate beads (DEpAB) was investigated using the pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion kinetic models. The results showed that the pseudo-second-order kinetic model adequately describes the experimental data.

Keywords Biopolymer · Sodium alginate · Cross-linking · Epichlorohydrin · Alginate beads · Adsorption · Methyl violet

✉ Hakim Lounici
hakim_lounici@yahoo.ca; najibdrouiche@yahoo.fr

Extended author information available on the last page of the article

Introduction

Human health, water quality, and aquatic life are directly or indirectly affected by industrial effluents when these effluents are released into aquatic environments [1, 2]. This pollution has adverse effects on living organisms, on the self-cleaning power of water, and leads to the accumulation of certain harmful elements in the food chain.

Textile and dyeing industries contribute significantly to environmental contamination. It is widely accepted that dyes are currently widely used in the textile, paper, food, beverage, pharmacy and leather industries [3–5]. Dyes are synthetic organic compounds capable of producing or generating active substances that are often non-biodegradable [6]. It is also known that a small amount of even tiny dye present in the water can generate color in the bulk and make it unusable. Various treatment technologies like adsorption [7–11], photodegradation [12–16], coagulation–flocculation [17], chemical oxidation [18, 19], electrochemical techniques [20, 21], biological process [22], precipitation [23], membrane filtration [24] exist and therefore available for the treatment of colored wastewater. Among these approaches, adsorption is regarded as an easy, economical, and desirable process, due to efficiency and ability to eliminate a wide range of pollutants from industrial effluents [25].

Recently, many natural biopolymer adsorbents, such as sodium alginate, chitosan, and guar gum, have been attractive as they are efficient, inexpensive, non-toxic, biodegradable, and environmental friendly [26–28]. Among the polymers of biological origin, alginate is one of the most studied biomaterials for the removal of pollutants from aqueous solutions. It is a natural product; it is now recognized as an unbranched anionic copolymer composed of two monomers units (1–4) linked β -D-mannuronic acid (M) and α -L-guluronic acid (G) and is extracted from brown algae constitutes. The sodium alginate is water soluble and less stable, and hence it cannot be used for adsorption process directly. In order to overcome this difficulty, one of the attempts used is the cross-linking to increase its stability and sorption capacity.

Therefore, various physical and chemical modifications have been developed to increase the chemical stability sodium alginate for use as cleaning agent for depollution, but these beads present defects such as crumbling or non-stability that would pose problems when used in water treatment.

In the present work, sodium alginate was cross-linked physically with calcium ions and chemically using epichlorohydrin as a cross-linking agent, to prepare an innate adsorbent, alginate beads, which have been used for removal of the methyl violet dye of an aqueous solution under various operating conditions. The insertion of epichlorohydrin as a cross-linking agent is already used to obtain beads in other uses but to our knowledge not yet used as a cleaning agent.

In addition, we were interested in the use of beads in wet and dry form; the latter form would have certain advantages in their use and conditioning and will give some potential in their use in dynamic mode.

Experimental

Materials

- Sodium alginate powder low viscosity (viscosity of 1% w/v solution at 25 °C: 5.5 ± 2.0 Cps) was purchased from Biochem Chemopharma and used as received.
- Calcium solutions were prepared by dissolving a known quantity of calcium chloride dihydrate (Fluka) in distilled water.
- Epichlorohydrin (3-chloro-1,2-epoxypropane) with a purity of 99% was purchased from Biochem Chemopharma.
- The dye methyl violet (noted VM) was purchased from Biochem Chemopharma.

Methods

Preparation of calcium alginate beads

Four grams of sodium alginate powder was dissolved in 100 mL of distilled water with stirring until the solution become homogenous. For the preparation of the beads, the polymer solution was added dropwise in a calcium bath ($400 \text{ mL}/0.3 \text{ mol L}^{-1}$) using a 5-mL hypodermic syringe under constant stirring at room temperature. The beads, thus formed, were cured in the calcium bath for 24 h, so this time is necessary to ensure that the gelling reaction has proceeded entirely throughout the volume of the beads. After the curing period, the beads were washed several times with distilled water bath to remove the maximum amount of unbound calcium. The weight of wet beads for a typical preparation is 200 ± 5 g. After their synthesis, the calcium alginate beads can be used directly, and they are then called wet calcium alginate beads (WCaAB), or were dried by exchanging the water in the gel with ethanol followed by drying in an air stream and dried in an oven at 60 °C for 24 h and become dry (DCaAB) [29–31]. Figure 1 shows photographs of the products obtained.

Preparation of epichlorohydrin cross-linked alginate beads

Epichlorohydrin-reticulated alginate beads (EpAB) were prepared starting from calcium alginate beads (method described in the section “[Preparation of calcium alginate beads](#)”). Chemically cross-linked alginate beads were obtained following a procedure adapted from [32–34]. First, 186 ± 2 g of WCaAB was immersed into three consecutive ethanol/water baths (60% v/v in ethanol, 400 mL each) during 2 h each to exchange the water contained in the beads with ethanol. The beads were then put into 400 mL of an ethanol/water solution (60% v/v of ethanol) containing epichlorohydrin (6109 g), to reach $\text{pH} \approx 13$; NaOH solution (1 M) was then slowly added. The cross-linking reaction was allowed to proceed for 4 h. The beads were then washed in three repeated distilled water baths (600 mL each for 2 h). The concentrated HNO_3 solution was added to the last bath to neutralize the mixture

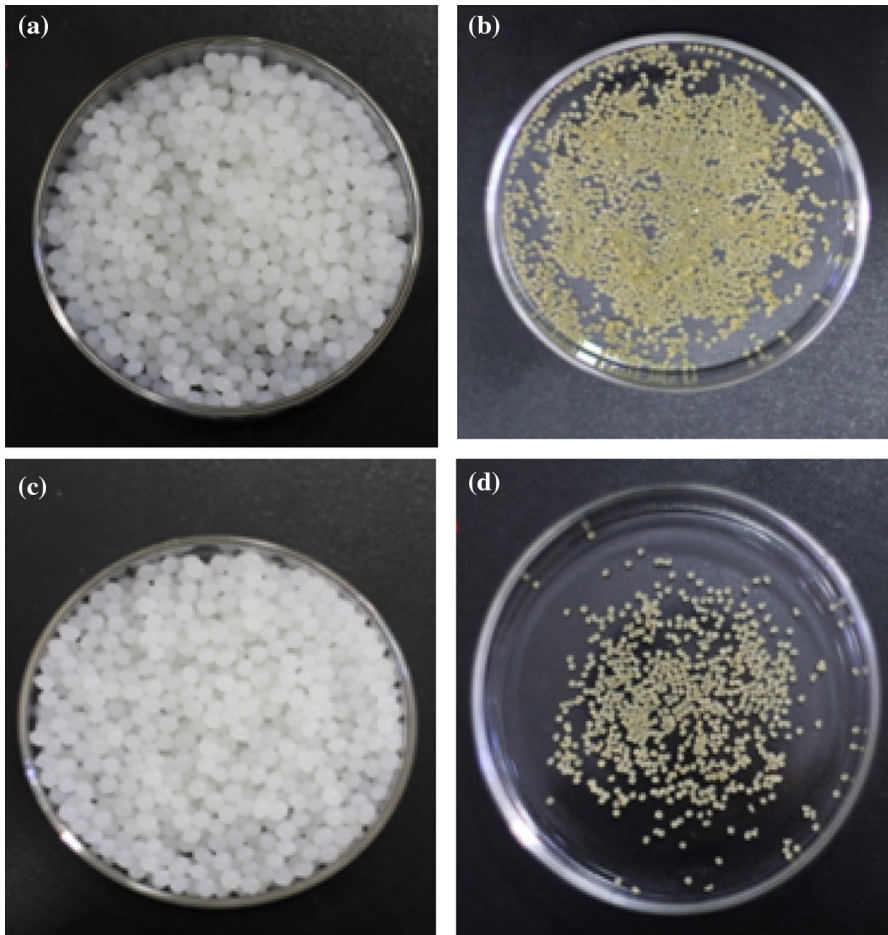


Fig. 1 Photographs of beads. **a** Wet calcium alginate beads (WCaAB). **b** Dried alginate beads (DCaAB). **c** Wet epichlorohydrin cross-linked alginate beads (WEpAB) and **d** dried epichlorohydrin cross-linked alginate beads (DEpAB)

($\text{pH} \approx 7$). The beads were collected afterward and were used either wet (WEpAB) or dry (DEpAB).

Characterization of beads

The average diameter of beads was obtained using a digital caliper device. For accurate results, diameter measurement was performed for more than 440 wet alginate beads and 250 dry alginate beads.

The apparent density of different beads was determined according to the gravimetric method.

All beads were dried at 105 °C until constant mass, and water content could be calculated using the following formula:

$$W (\%) = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100 \quad (1)$$

where W_w and W_d represent the mass (g) of the wet and dried samples, respectively.

The pH of the point of zero charge (pH_{pzc}) of beads was measured using the pH drift method [35]. To a series of bottles of 100 mL, 50 mL of distilled water was added and initial pH_i was adjusted from 2 to 12 with 0.1 M HCl OR 0.1 M NaOH solutions. To the adjusted pH solution, 0.15 g of beads was added and the suspensions were shaken manually and allowed to equilibrate for 48 h. After 48 h, the suspensions were separated by filtration, and the pH_f values of supernatant liquid were noted. The figure of pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{initial}}$ was used to determine the point at which $\text{pH}_{\text{initial}}$ and pH_{final} values were equal. This point was taken as pH_{pzc} .

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to confirm the presence of functional groups in samples, and the FTIR spectra of different beads were recorded in an FTIR spectrometer (JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S) over the wave range 4000–400 cm^{-1} , at spectral resolution of 4 cm^{-1} . All the samples were crushed with potassium bromide to get pellets at 600 kg cm^{-2} .

The morphology and surface structure of the beads was examined by scanning microscope (Quanta 650) and optical microscope (Leica). The beads were also subjected to characterization using X-ray fluorescence (PANalytical Epsilon 3-XL).

Batch-mode adsorption studies

Batch adsorption experiments were conducted at room temperature. The effects of the experimental parameters such as the nature of the beads (WCaAB, WEpAB, DCaAB, and DEpAB), the contact time (0–5 h), initial dye concentration (10–70 mg L^{-1}), amount of adsorbent (DEpAB) 0.25–2.5 g, solution pH (3–10), and stirring speed (100–700 rpm) is studied in batch mode for a specific period of contact time. The experiments were conducted at 22 °C (room temperature).

A series of 400-mL Erlenmeyer flasks were filled with exactly 100 mL of dye (VM) solution of known initial concentration and stirred at a known speed. After reaching equilibrium, the residue concentrations of dye were determined by spectrophotometer (JENWY 6850) at a maximum wavelength of 582 nm. Percentage removal ($R (\%)$) and the adsorption capacities (Q_t) of MV at any time were calculated according to the following equations:

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{w} \quad (3)$$

where Q_t is the adsorption capacity (mg g^{-1}), R (%) the percentage dye removal, C_0 and C_t the initial and residual dye concentrations in the solution (mg L^{-1}), V the solution volume (L), and W the amount of adsorbent (g).

Adsorption kinetics

The kinetic study is important for the adsorption process because it describes the uptake rate of adsorbate and controls the residual time of the whole process. The adsorption of MV onto beads was analyzed using both pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic models. The pseudo-first-order equation can be expressed as:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (4)$$

where Q_e represent the amount of MV adsorbed at equilibrium (mg g^{-1}), Q_t the amount of MV adsorbed at time t (mg g^{-1}), k_1 the rate constant for pseudo-first order adsorption (min^{-1}).

After integration and application of boundary conditions using initial conditions, such as $(Q_e - Q_t) = 0$ at $t = 0$, the equation becomes:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (5)$$

The formula for pseudo-second-order kinetics is generally employed in the form proposed by Ho and Mckay [36] as:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (6)$$

In which k_2 is the pseudo-second order kinetic rate constant ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

The following linear form for a pseudo-second-order reaction equation can be expressed as follows:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} \quad (7)$$

The experimental data were also analyzed by running the intraparticle diffusion kinetic model, in order to identify the steps involved during adsorption. The kinetic model (according to the Weber–Morris model) is described by both external mass transfer and intraparticle diffusion, thus yielding Q versus the square root of time $t^{1/2}$. The linear form of this intraparticle diffusion model equation can be expressed as follows [37]:

$$Q = k_d t^{1/2} + L \quad (8)$$

where k_d ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) is the intraparticle diffusion rate constant, the values of L (mg g^{-1}) provide an idea about the initial portion of MV that attaches onto the beads surface.

Results and discussion

Beads formation and characterization

The formation of beads takes place due to ionotropic gelation of spherical drops Ca^{2+} ions in the case of the calcium alginate beads. The polyguluronate units in the alginate molecules form a chelate structure with metal ions, called an “egg-box” junction with interstices in which the cations may pack and be coordinated. The junctions between the chains formed in this way are kinetically stable toward dissociation, while the polymannuronate units show the normal polyelectrolyte characteristics of cations binding [38]. The two interactions as represented in Fig. 2 thus resulting in the formation of spherical beads.

When epichlorohydrin is used as a cross-linking agent, the formation of the gel alginate is slower than with calcium ions, so we cannot directly form beads. This difficulty is usually circumvented by preparing in firstly calcium alginate beads and then cross-linking with epichlorohydrine in a second time [39]. The cross-linking reaction of alginate by a molecule of epichlorohydrin from calcium alginate is shown in Fig. 3.

The size distribution curves of different alginate beads tend to fit the Gaussian distribution (Fig. 4), and also the average size and the polydispersity factor of

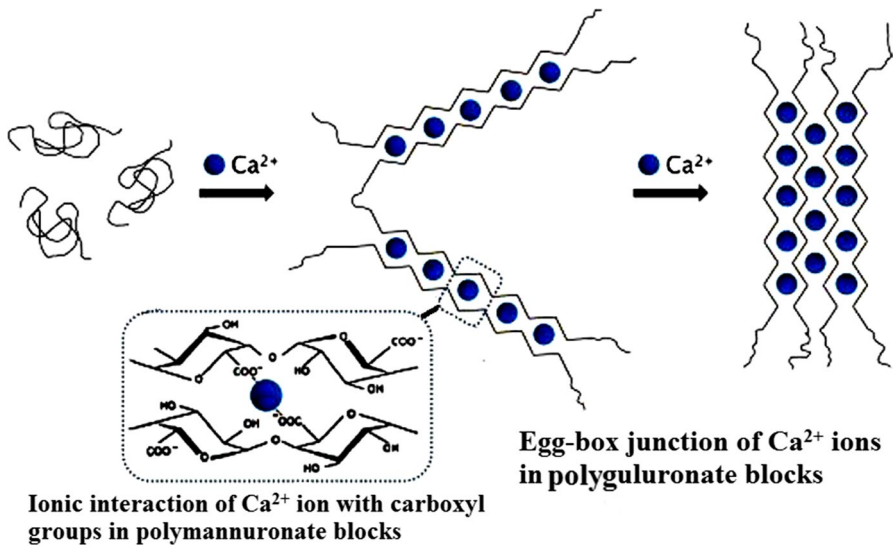


Fig. 2 Bonding interactions between Ca^{2+} ions and $-\text{COO}^-$ group in the calcium alginate beads

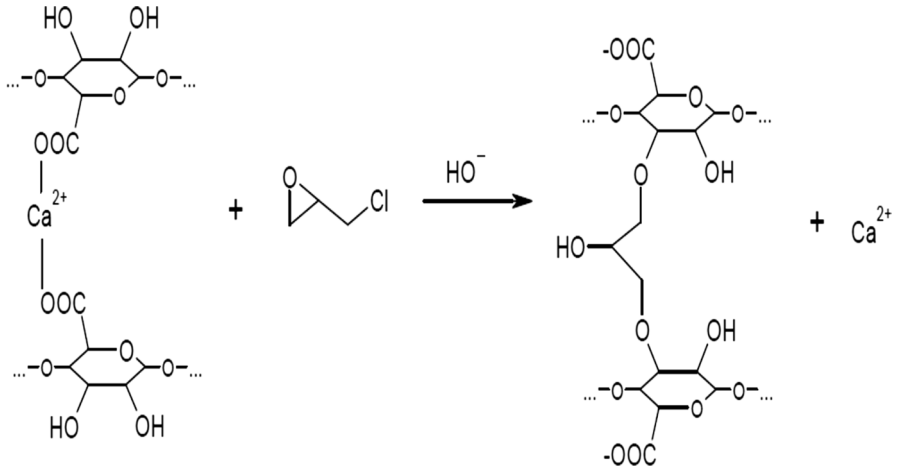


Fig. 3 Alginate cross-linking reaction by epichlorohydrin Reproduced with permission from [39]

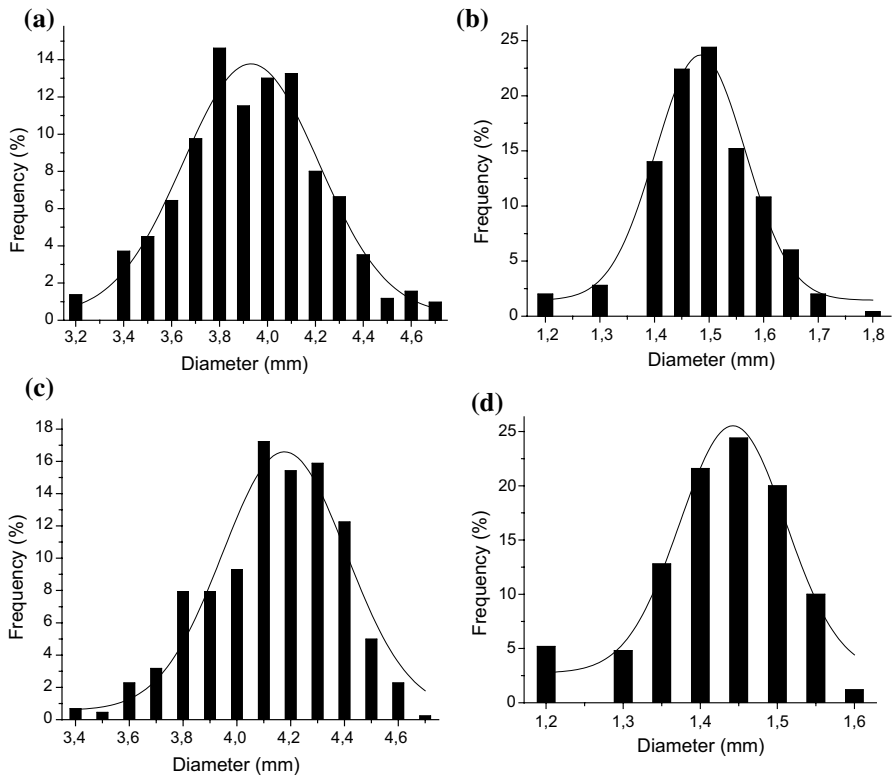


Fig. 4 Size distribution of different beads. **a** WCaAB, **b** DCaAB, **c** WEpAB and **d** DEpAB

Table 1 Average size and the polydispersity factor of different alginate beads

Beads	WCaAB	DCaAB	WEpAB	DEpAB
d_0 (mm)	3.93	1.48	4.17	1.44
σ	0.56	0.16	0.46	0.13

Table 2 Physico-chemical properties of the different beads

Beads	WCaAB	DCaAB	WEpAB	DEpAB
pH_{pzc}	7.91	7.99	7.84	7.66
Density (g mL^{-1})	1.0175	2.2285	1.0039	1.9334
W (%)	95 ± 0.2	–	–	–

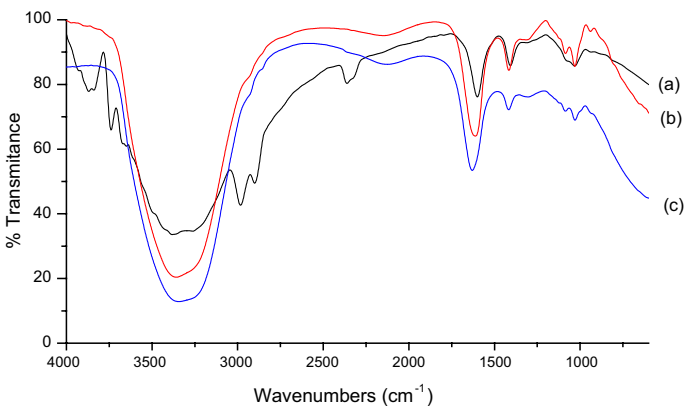


Fig. 5 FTIR spectra of **a** sodium alginate, **b** WCaAB and **c** WEpAB

different alginate beads are shown in Table 1. It should be noted that good reproducibility is obtained for the various syntheses as the results obtained demonstrate.

The physicochemical properties found for the different beads are summarized in Table 2 which indicates that the humidity ratio of the alginate beads cross-linked with epichlorohydrin is slightly higher than that of the calcium alginate beads, and this result is confirmed by the density values found. The pH_{pzc} values are approximately equal to 8 and less than 8 for calcium alginate beads and epichlorohydrin cross-linked alginate beads, respectively. So the adsorptive surface bead sites were positively charged under this pH_{pzc} and negatively charged over this pH level.

FTIR spectra of sodium alginate, WCaAB, and WEpAB are shown in Fig. 5. In the FTIR spectra of sodium alginate, the two bands at around 3382.53 cm^{-1} and 1031.73 cm^{-1} were assigned to $-\text{OH}$ and $\text{C}-\text{O}$ stretching vibrations, respectively, which indicates the presence of hydroxyl groups. The bands at 1600.63 cm^{-1} and 1407.78 cm^{-1} corresponding to $\text{C}=\text{O}$ asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxyl groups. The FTIR spectra of wet calcium alginate beads shows these two bands get shifted to 1612.2 cm^{-1} and 1415.49 cm^{-1} ,

respectively, revealing the occurrence of cross-linking between calcium ions and carboxyl group of sodium alginate, and in the FTIR spectra of wet epichlorohydrin cross-linked alginate beads, these same bands are shifted to 1629.55 cm^{-1} and 1417.42 cm^{-1} , respectively.

The surface morphology of calcium alginate beads and epichlorohydrin cross-linked alginate beads was studied by optical microscopy and SEM technique.

For the SEM technique, the micrographs of samples were recorded in the dried state. The SEM images of the surface of DCaAB and DEpAB are shown in Fig. 6 which displays a smooth structure on the surface with a large surface area. An examination of the SEM micrographs indicates the presence of ripples and also some cracks on the surface of beads probably caused by partial collapsing of the polymer network during drying.

The optical microscope was used to investigate the surface morphology of different beads before and after drying. The photographs of calcium alginate beads and epichlorohydrin cross-linked alginate beads in both wet and dry states are shown in Fig. 7a–d. After adsorption, the photograph of wet epichlorohydrin

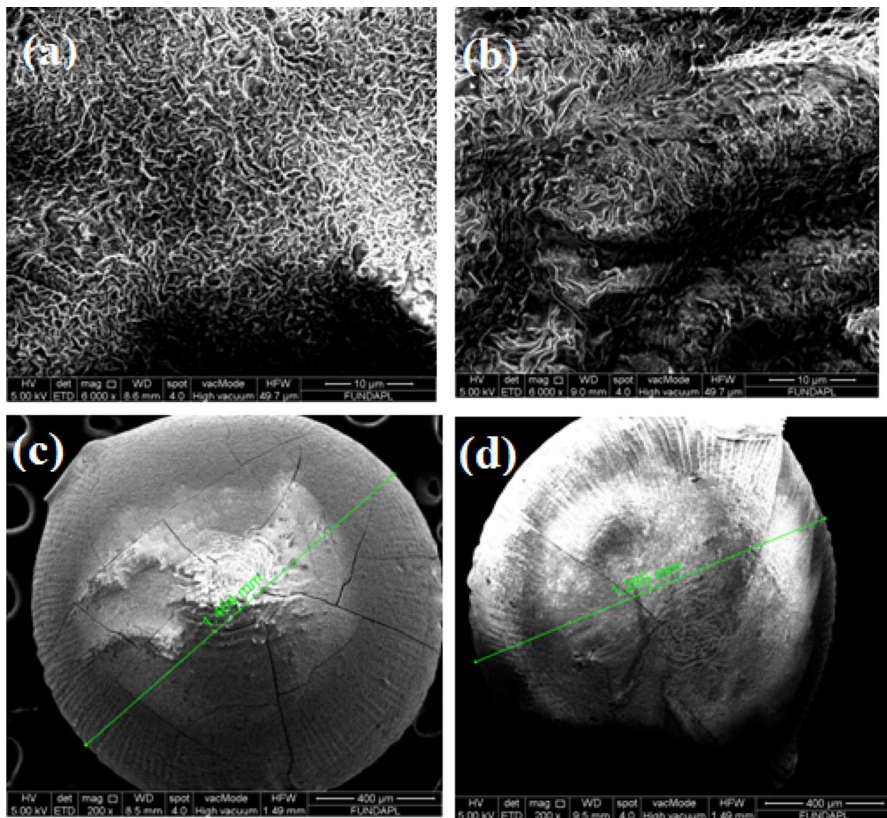


Fig. 6 SEM images of **a, c** DCaAB and **b, d** DEpAB

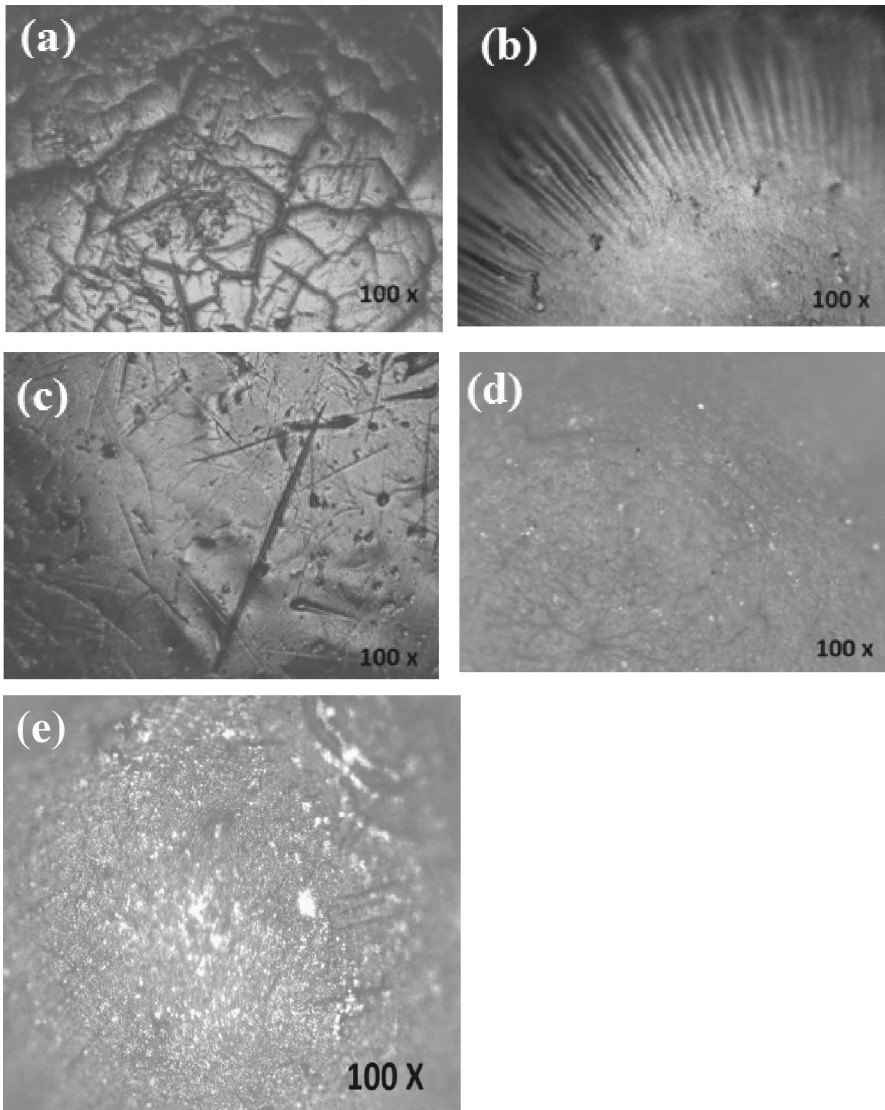


Fig. 7 Optical microscope photographs of **a** WCaAB, **b** DCaAB, **c** WEpAB and **d** DEpAB and DEpAB after adsorption

cross-linked alginate beads presented in Fig. 7e shows brightness on the surface of beads which is due to the presence and adsorption of methyl violet.

To confirm the cross-linking of alginate beads with epichlorohydrin, X-ray spectrometry analysis of the samples before and after chemical cross-linking was carried out. The spectra obtained are shown in Fig. 8. Analysis of the X-ray fluorescence spectrometry of calcium alginate beads and epichlorohydrin cross-linked alginate beads showed that the characteristic peak of calcium decreased after chemical

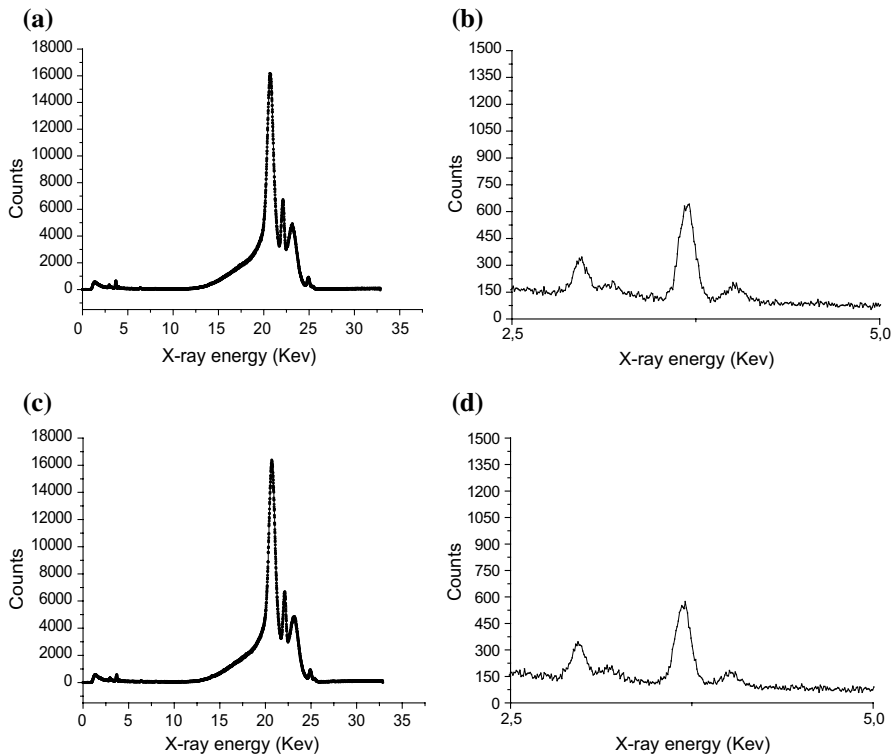


Fig. 8 **a, b** X-ray fluorescence spectrum of the calcium alginate beads (WCaAB). **c, d** X-ray fluorescence spectrum of epichlorohydrin cross-linked alginate beads (WEpAB)

cross-linking, and at the same time, the characteristic peak of C, H and O were increased. These results have demonstrated that the calcium ions were replaced by the epichlorohydrin molecules during the chemical cross-linking.

Adsorption studies

Effect of the nature of beads

Figure 9 shows the yields of removal of methyl violet depending on the nature of the pearls used.

Using the same conditions, the maximum percentages of MV elimination recorded for the different formulations of wet beads (WCaAB, WEpAB) are lower by a few orders magnitude (20–30%) to the elimination percentages of the same dye using the dried beads. This is related to the presence of a very large mass of water in the wet beads, weighing them down without contributing to the adsorption.

When compared with other alginate beads, the dry calcium alginate beads show a low adsorption capacity and a slowing of the adsorption kinetics. Indeed, after

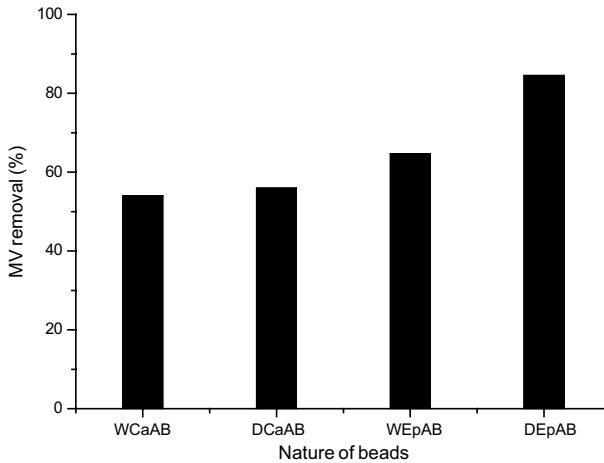


Fig. 9 Effect of the nature of beads on the MV percentage removal

drying, these beads (DCaAB) showed a significant loss of porosity leaving fears of a loss adsorption capacity.

Altering the cross-linking of the alginate matrix using epichlorohydrin makes the alginate gel elastic which allows dry beads to partially reinflate when placed in the solution. The dried alginate beads cross-linked with epichlorohydrin thus showed the best adsorption capacity, and they were kept and used for the further study of the adsorption.

Effect of contact time and initial MV concentration

The effect of contact time and initial dye concentration on MV removal was realized by varying the contact time from 0 to 5 h and varying the concentration of dye from 10 to 70 mg L⁻¹ at pH 8. For this experiment, 2.5 g of dried beads (DEpAB) was employed with 100 ml of the dye solution and agitated at 300 rpm. The result is shown in Fig. 10, which indicates that from 0 to 180 min, the initial rate of dye uptake rapidly increased, due to the high availability of adsorption sites, and after this time, it leveled off. On the other hand, the % uptake shows a decreasing trend as the initial concentration of the dye is increased. At lower concentrations, all sorbate ions present in the adsorption medium could interact with the binding sites, hence resulting in higher % uptake. At higher concentrations, because of the saturation of the adsorption sites, the % uptake of the MV by the beads shows a decreasing trend.

Effect of amount of adsorbent (DEpAB)

In order to study the effect of the amount of adsorbent on MV removal, various amounts of alginate beads (DEpAB) were contacted with a fixed initial dye of 10 mg L⁻¹. The % uptake of MV after a contact time of 3 h versus the quantity of alginate beads used is shown in Fig. 11a. It could be observed from the figure

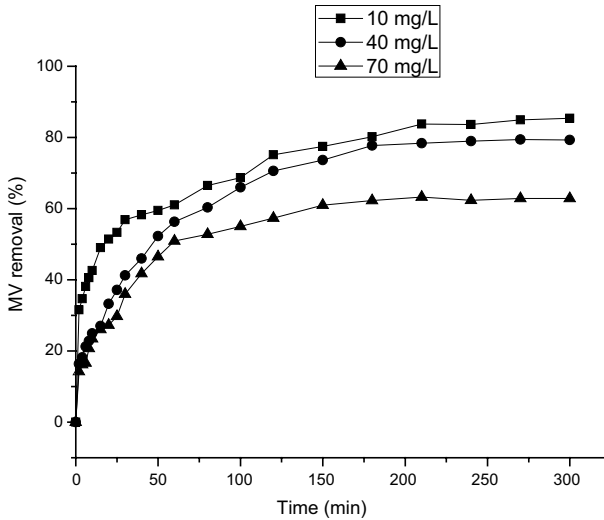


Fig. 10 Effect of contact time and initial MV concentration on the MV percentage removal

that the % uptake increased from 56.32 to 84.54% when the amount of beads was increased from 0.5 to 2.5 g respectively. Thus % uptake was maximum at the higher adsorbent amount. This could be attributed to the fact that as the adsorbent amount is increased, more adsorption sites are available for dye, thus enhancing the uptake. Also, with increasing adsorbent load, the quantity of dye adsorbed on to the unit weight of the adsorbent gets reduced, thus causing a decrease in Q_e value with increasing alginate loading.

Effect of stirring speed

The effect of the agitation removal of MV was studied with 100, 200, 300, 400, 500, and 700 stirrer rpm. The experiments were conducted with 10 mg L⁻¹ initial concentration, 2.5 g of beads, initial pH 8 at room temperature. The effect of the stirring rate on the dye removal percentage is shown in Fig. 11b. As shown, the percentage removal of MV increases as the stirring rate of the system increases, indicating the occurrence of a stronger interaction between the beads and the dye. Furthermore, a higher removal percentage occurs when the stirring rate is equivalent to 300 rpm. For higher values, the percentage removal begins to decrease; the associated high rate of turbulence, in this case, might promote the entrainment of the MV particles before they can interact with the adsorbent.

Effect of pH

The pH of the aqueous solution is an important controlling parameter in adsorption because it influences not only the surface charge and the degree of ionization of the functional groups of the adsorbent, but also the dye chemistry [40, 41]. The

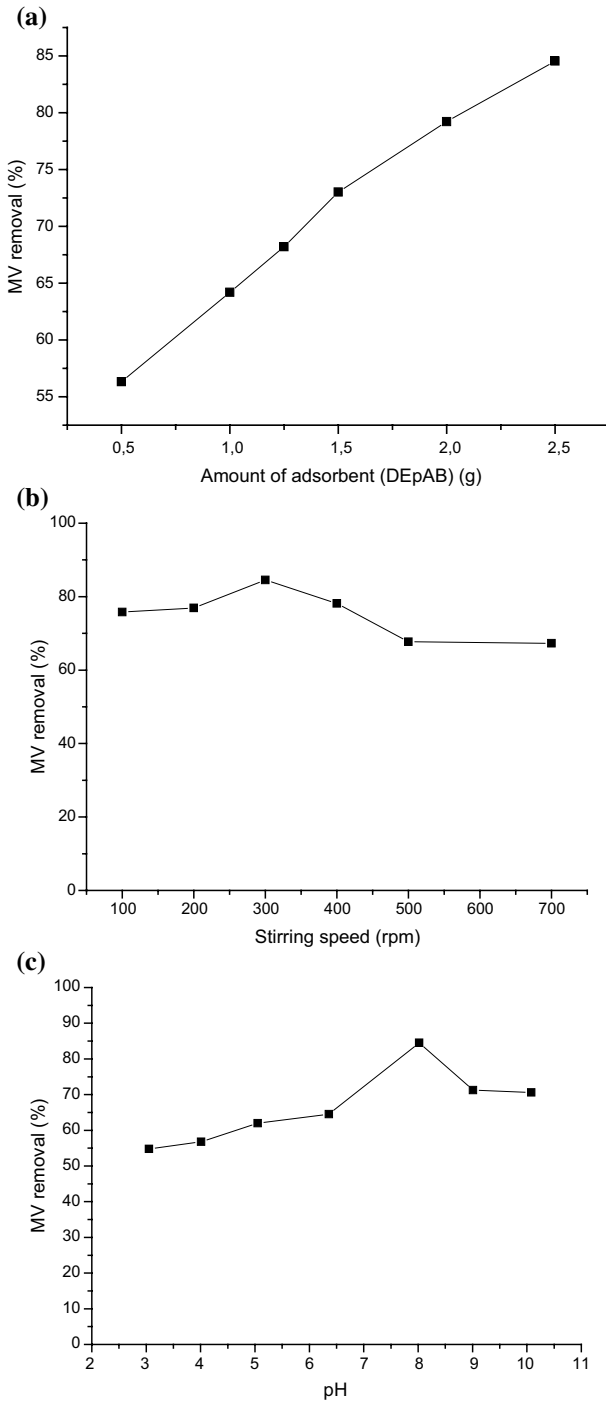
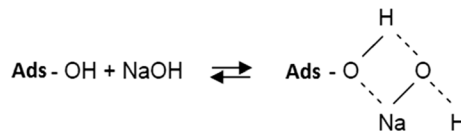


Fig. 11 Effects of amount of beads (DEpAB) (a), of stirring speed (b) and of pH (c) on the MV percentage removal

effect of pH on the dye (10 mg L^{-1}) removal was studied at the pH range from 3 to 10. The experiments were carried out at room temperature and 2.5 g of alginate beads (DEpAB). The acidity of the solution was adjusted using 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solutions. The effect of initial pH on dye removal is illustrated in Fig. 11c. It can be seen that adsorption was found to increase with the increase in pH dye solution up to pH 8 and decreased with further increase in pH of the dye solution. To determine the adsorption mechanism, measurement of zero point charge (pzc) of the adsorbent is crucial, since it is well known that adsorption of a cation is favorable at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ and for an anion, the favorable adsorption condition is $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$. Here we observed that the pH_{pzc} of alginate beads (DEpAB) is 7.66. Therefore, in an acidic environment ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), a lower adsorption efficiency is expected because of the repulsive forces between the adsorbent and adsorbate. Additionally, an acidic pH and the increased surface excess of H^+ ions on the adsorbent imply completion of the H^+ ions with cationic dye molecules [42]. However, under alkaline conditions, the electrostatic attraction force increases, resulting in a higher % of adsorption of the cationic dye (MV) due to an increase in the amount of negatively charged sites. It explains that retention is more remarkable when the pH exceeds the value of 7.66; however, this loss of efficiency, at as the pH increases, shows that the reaction is rather complex and far from being a mere attraction electrostatic charge between opposite charge species. Elbariji et al. [43] reported that the primary alcohol functions of the cellulose and lignin, in the presence of NaOH, are transformed into alcoholic functions according to the following scheme.



This hypothesis suggests that in the event that the medium becomes very basic, a competition is likely between the Na^+ cations of NaOH, smaller and more mobile than those of the dye (MV), thus preventing them from accessing the surface of the adsorbent.

Batch adsorption kinetic modeling

In this part, we will conduct investigations on the mechanism and on the rate controlling step in the overall adsorption process; for that, three kinetic models, pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intra-particle diffusion models, are adopted to investigate the adsorption process. The pseudo-first-order and pseudo-second-order rate constants and correlation coefficients were calculated and are listed in Table 3.

For the pseudo-first-order, the values of the correlation coefficients R^2 obtained at all the studied concentrations are low. This suggests that this model is not suitable to describe the adsorption process.

The application of the intraparticle diffusion model does not give a straight line for all the concentration studied. Therefore, this model is not limiting the process of adsorption of MV on dry alginate beads (DAEpB).

Table 3 Kinetic constants for MV adsorption on dry alginate beads (DAEpB)

C_0 (mg L ⁻¹)	Experimental result Q_e (mg g ⁻¹)	Pseudo-first-order model			
		Equation	k_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2
10	0.3208	$y = -0.007x - 0.736$	0.0161	0.1836	0.965
40	1.2437	$y = -0.007x + 0.011$	0.0161	1.0256	0.990
70	1.7437	$y = -0.009x + 0.157$	0.0207	1.4354	0.976
		Pseudo-second-order model			
		Equation	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2
10	0.3208	$y = 2.840x + 43.56$	0.187	0.35	0.994
40	1.2437	$y = 0.719x + 19.41$	0.026	1.39	0.994
70	1.7437	$y = 0.525x + 11.08$	0.025	1.90	0.996

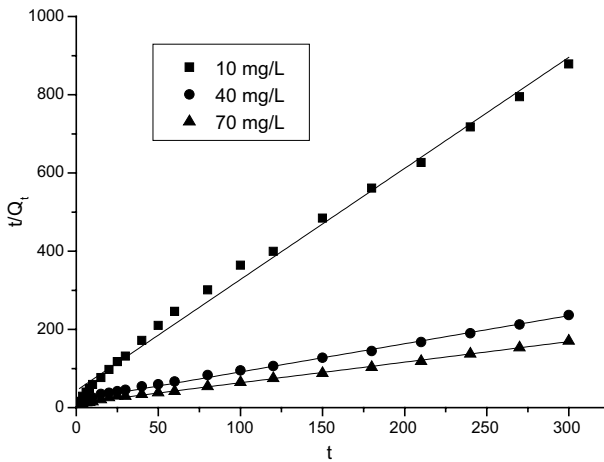


Fig. 12 Pseudo-second order model for batch adsorption of MV on dry alginate beads (DAEpB)

On the other hand, the good linear plots of t/Q_t versus t (Fig. 12) at different concentrations with the correlation coefficients R^2 higher than 0.99 suggest that adsorption of MV onto the dry alginate beads (DAEpB) predominantly follow the pseudo-second-order kinetic model. Moreover, with this model, the equilibrium sorption capacities show a good agreement with the experimental values.

Conclusion

In this study, alginate beads were prepared by an extrusion dripping method using physical and chemical cross-linking and characterized by FTIR, optical microscopy, SEM, and X-ray fluorescence. These beads were developed in an attempt to

selectively remove organic compounds from wastewater. Sorption experiments were performed using methyl violet as a model of pollutant. Comparative study of adsorption was conducted with alginate beads cross-linked by Ca^{2+} ions or epichlorohydrin in a dry or wet state to evaluate the adsorption capacity. It has been shown that the use of epichlorohydrin in a dry state gives the best removal of methyl violet. The effect of different parameters such as pH, sorbent amount, contact time, sorbate concentration, and the stirring speed was studied. The pseudo-second-order kinetic model adequately describes the experimental data. Results showed that alginate beads can be effectively used as a low-cost and eco-friendly adsorbent for removal of dye in aqueous solution.

References

1. Ya-Fen L, Hua-Wei C, Poh-Sun C, Chyow-San C, Cheng-Chung L (2011) Application of bifunctional magnetic adsorbent to adsorb metal cations and anionic dyes in aqueous solution. *J Hazard Mater* 185:1124–1130
2. Ting L, Tao X, Xue-Lian H, Cheng L, Wei-Feng Z, Qian Z, Chang-Sheng Z (2015) Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals. *Carbohydr. Polym.* 133:587–595
3. Crini G (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Biores Technol.* 97:1061–1085
4. Pearce CI, Lloyd JR, Guthrie JT (2003) The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments* 58:179–196
5. Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL (2007) Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.* 127:111–119
6. Raffainer II, Rudolf von Rohr P (2001) Promoted wet oxidation of the azo dye Orange II under mild conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40:1083–1089
7. Elwakeel KZ, El-Bindary AA, El-Sonbati AZ, Hawas AR (2017) Magnetic alginate beads with high basic dye removal potential and excellent regeneration ability. *Rev. Can. Chim.* 95(8):807–815
8. Shojaat R, Saadatjoo N, Karimi A, Aber S (2016) Simultaneous adsorption–degradation of organic dyes using MnFe_2O_4 /calcium alginate nano-composites coupled with GOx and laccase. *J. Environ. Chem. Eng.* 4:1722
9. Ali I, Gupta VK (2007) Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat. Protoc.* 1:2661
10. Subbaiah MV, Kim DS (2016) Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 128:109
11. Lakshminpathy R, Sarada NC (2016) Methylene blue adsorption onto native watermelon rind: batch and fixed bed column studies. *Desalin. Water. Treat.* 57:10632
12. Al-Kahtani AA, Abou Taleb MF (2016) Photocatalytic degradation of Maxilon CI basic dye using $\text{CS}/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GONCs}$ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst prepared by gamma irradiation. *J. Hazard. Mater.* 309:10–19
13. Vaiano V, Iervolino G, Sannino D, Murcia JJ, Hidalgo MC, Ciambelli P, Navío JA (2016) Photocatalytic removal of patent blue V dye on Au– TiO_2 and Pt– TiO_2 catalysts. *Appl. Catal. B* 188:134–146
14. Thangavel S, Thangavel S, Raghavan N, Krishnamoorthy K, Venugopal G (2016) Visible-light driven photocatalytic degradation of methylene-violet by $\text{rGO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ ternary nanohybrid structures. *J. Alloys Compd.* 665:107
15. Aravind P, Subramanian V, Ferro S, Gopalakrishnan R (2016) Eco-friendly, and facile integrated biological-cum-photo assisted electrooxidation process for degradation of textile wastewater. *Water Res.* 93:230
16. Benjwal P, Kar KK (2015) Removal of methylene blue from waste water under low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO_2 photocatalyst. *RSC Adv.* 5:98166
17. Papić S, Koprivanac N, Božić AL, Metes A (2004) Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes Pigments* 62:291
18. Bouras HD, Benturki O, Bouras N, Attou M, Donnot A, Merlin A, Addoun F, Holtz MD (2015) The use of an agricultural waste material from *Ziziphus jujuba* as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 211:1039–1046

19. Baban A, Yediler A, Lienert D, Kemerdere N, Kettrup A (2003) Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant. *Dyes Pigments* 58:93
20. Xu L, Sun Y, Zhang L, Zhang J, Wang F (2015) Electrochemical oxidation of C.I. Acid Red 73 wastewater using Ti/SnO₂-Sb electrodes modified by carbon nanotube. *Desalin. Water. Treat.* 57:8815–8825
21. Edip B, Erol A (2010) Electrochemically enhanced removal of polycyclic aromatic basic dyes from dilute aqueous solutions by activated carbon cloth electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 44:6331–6336
22. Ledakowicz S, Solecka M, Zylla R (2001) Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *J. Biotechnol.* 89:175
23. Tan BH, Teng TT, Mohd Omar AKM (2000) Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. *Water Res.* 34:597–601
24. Koyuncu I, Topacik D, Yuksel E (2004) Reuse of reactive dye house wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications. *Sep. Purif. Technol.* 36:77–85
25. Slejko FL (1985) *Adsorption Technology: A Step-by-step Approach to Process Evaluation and Application*. Marcel Dekker, New York
26. Hasan S, Krishnaiah A, Ghosh TK, Viswanath DS (2006) Adsorption of divalent cadmium (Cd(II)) from aqueous solutions onto chitosan-coated perlite beads. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:5066–5077
27. Huang GL, Zhang HY, Shi JX, Langrish TAG (2009) Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions using cross-linked magnetic chitosan beads. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48:2646–2651
28. Kumar NS, Suguna M, Subbiah MV, Reddy AS, Kumar NP, Krishnaiah A (2010) Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49:9238–9247
29. Rocher V, Siaugue J-M, Cabuil V, Bee A (2008) Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Res.* 42:1290–1298
30. Fundeuanu G, Nastruzzi C, Carpov A, Desbrieres J, Rinaudo M (1999) Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials* 20:1427–1435
31. Blandino A, Macias M, Cantero D (1999) Formation of calcium alginate gel capsules: influence of sodium alginate and CaCl₂ concentration on gelation kinetics. *J. Biosci. Bioeng.* 88(6):686–689
32. Rocher V, Bee A, Siaugue J-M, Cabuil VE (2010) Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin. *J. Hazard. Mater.* 178:434–439
33. Zhao W, Wahyu R, Nugroho N, Odellius K, Edlund U, Zhao C, Albertsson AC (2015) In situ cross-linking of stimuli-responsive hemicellulose microgels during spray drying. *CS Appl. Mater. Interfaces* 7(7):4202–4215. <https://doi.org/10.1021/am5084732>
34. Zhao W, Odellius K, Edlund U, Zhao C, Albertsson AC (2015) In situ synthesis of magnetic field-responsive hemicellulose hydrogels for drug delivery. *Biomacromolecules* 16(8):2522–2528. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00801>
35. Vijayakumar G, Dharmendirakumar M, Renganathan S, Sivanesan S, Baskar G, Elango KP (2009) Removal of congo red from aqueous solutions by perlite. *Clean-Soil Air Water* 37:355–364
36. Ho Y, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34:451–465
37. Weber WJ, Morris JC (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Eng.* 89:31–60
38. Smidsrod O (1974) Molecular basis for some physical properties of alginate in gel state. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57:263
39. Bhattarai N, Zhang MQ (2007) Controlled synthesis and structural stability of alginate-based nanofibers. *Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/45/455601>
40. Gupta VK, Jain R, Varshney S, Saini VK (2007) Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solution using adsorption techniques. *Colloid. Interface Sci.* 307:326–332
41. Meenakshi Sundaram M, Sivakumar S (2012) Use of Indian almond shell waste and groundnut shell waste for the removal of azure A dye from aqueous solution. *J. Chem. Pharm. Res.* 4:2047–2054
42. Crini G, Peindy HN, Gimbert F, Robert C (2007) Removal of CIBasic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.* 53:97–110
43. Elbariji S, Elamine M, Eljazouli H, Kabli H, Lacherai A, Albourine A (2006) Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C.R. Chimie* 9:1314–1321

Affiliations

Akila Merakchi^{1,2} · **Souhila Bettayeb**^{2,3} · **Nadjib Drouiche**⁴ · **Lydia Adour**⁵ · **Hakim Lounici**^{2,6}

¹ Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algeria

² MDD Lab, Université Akli Mohand Oulhadj, Bouira, 10000 Bouira, Algeria

³ Ecole Nationale Polytechnique, 10 Hassen Badi, El Harrach, 16200 Alger, Algeria

⁴ CRSTE, Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, 2, Boulevard Frantz Fanon, Alger BP 140 Alger-7 Merveilles, 16038 Alger, Algeria

⁵ Université d'Alger1, 2 Rue Didouche Mourad, Alger Centre, 16000 Algiers, Algeria

⁶ CRAPC, Centre de Recherche en Analyses Physico-Chimiques, BP 384, Z.I. Bou-Ismaïl CP, 42004 Tipaza, Algeria