



Traitement des Eaux Usées par des Adsorbants à Base du Chitosane (Wastewater Treatment using Chitosan-based Adsorbents)

A. Arroussi¹, S. Kara Slimane², A. Benosman¹, S. Bensaha¹

¹ Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie.

² Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie.

Received 14 September, Revised 14 October 2014, Accepted 23 October 2014

*Corresponding Author. E-mail: karamu_48@yahoo.fr; Tel: (+213555859503)

Résumé

L'application des matériaux à base de chitosane en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux résiduaires a suscité une attention considérable ces dernières années. Le but de ce travail est de synthétiser des billes à base de chitosane pour des fins environnementales : l'adsorption des colorants. Dans ce travail deux étapes ont été réalisées : la première consistait à l'élaboration des billes à base de chitosane seul et à base de chitosane modifié par, l'épichlorhydrine (ECH), le Glutaraldéhyde (GLA) et l'éthylènediamine (EDA). Les billes ainsi obtenues ont été caractérisées par, la spectroscopie IR et par la microscopie électronique à balayage (MEB). La seconde étape concernait à l'application de ces matériaux à la décontamination d'eaux usées synthétiques. L'étude de l'influence de divers paramètres liés, au milieu réactionnel, au colorant et à l'adsorbant ont été considérés et les paramètres optimaux ont été adoptés pour éliminer le colorant qui est dans notre cas le rouge télon lumière. Les résultats obtenus ont montré d'une part que la quantité adsorbée à l'équilibre par le chitosane modifié est supérieure à celle par le chitosane seul et d'autre part que le mélange chitosane-Epichlorhydrine a une grande efficacité dans l'élimination du rouge télon lumière par rapport aux mélanges, chitosane-Ethylènediamine et chitosane-Glutaraldéhyde.

Mots clés : eau usée, chitosane, éthylènediamine, épichlorhydrine, glutaraldéhyde.

Abstract

Application of chitosan-based materials as adsorbents in the wastewater treatment has attracted considerable attention in recent years. The aim of this work is to synthesize chitosan beads for environmental purposes: the adsorption of dyes. In this work, two steps were performed: the first was the preparation of beads based chitosan alone and chitosan modified with, epichlorohydrin (ECH), glutaraldehyde (GLA) and ethylene diamine (EDA). The beads thus obtained were characterized by IR spectroscopy and by scanning electron microscopy (SEM). The second step concerned the application of these materials to the decontamination of synthetic wastewater. The study of the influence of various parameters related to the reaction mixture, the dye and the adsorbent were considered and the optimal parameters were adopted to remove the dye that is in our case the red light Telon. The results obtained showed both that the adsorbed amount at equilibrium with the modified chitosan is higher than the chitosan alone and by other hand the mixture chitosan-Epichlorohydrin has great efficiency in the removal of red Telon light compared to mixtures, chitosan-Ethylenediamine and chitosan-Glutaraldehyde.

Introduction

Les eaux usées industrielles et les effluents contenant des métaux et des colorants sont devenues une préoccupation environnementale majeure. La principale raison à cela est la toxicité reconnue de certains produits chimiques que peuvent contenir ces eaux usées.

Afin de respecter la législation en vigueur, la décantation des eaux usées est en général composée de trois étapes : prétraitement suivi d'un procédé de traitement physico-chimique ou procédé biologique et terminé par traitement des boues. En dépit de cela, l'eau de décharge contient encore une charge polluante importante, qui se termine dans l'environnement [Sancey et al., 2011].

Il est donc nécessaire pour l'industrie de mettre ne place des procédés de décontamination qui sont de plus en plus spécifique et efficace avec l'objectif de tendre vers zéro pollution à la sortie. En outre, les techniques utilisées doivent être, dans un contexte de développement durable et une meilleure gestion de l'eau, de

permettre la réutilisation de l'eau traitée et offrent également la possibilité de recyclage et / ou de récupération des décontaminants.

L'objectif donc de ce travail est donc l'élaboration et l'application de nouveaux matériaux à base d'un biopolymère qui est le chitosane dans la décontamination d'eaux usées synthétiques.

Dans ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation des supports solides naturelle a base du chitosane dans le domaine de traitement des eaux usées.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

Les produits utilisés dans ce travail sont:

Le chitosane (fig1) commercial fourni par Sigma-Aldrich comme un support naturel pour l'adsorption des colorants;

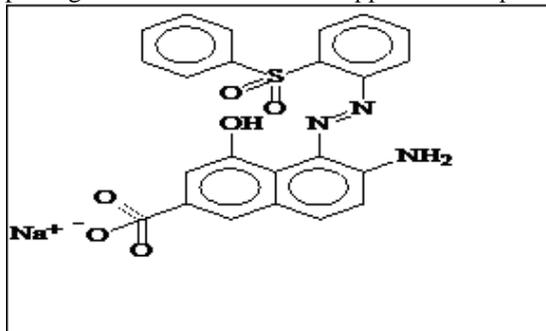


Figure 1: formule développée du rouge télon lumière.

Le sel acide 2-naphthalene sulfonique,-6-amino 4-hydroxy -5-((2-phényl sulfonyl) phényl) azo de sodium appelé usuellement le rouge télon lumière qui est un le colorant à éliminer ; c'est un colorant acide sous forme solide appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau et destiné à la teinture des textiles, de formule moléculaire $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$, de masse moléculaire 505,4 g/l et de solubilité dans l'eau : 20,00 g/l à 20 °C.

Les produits chimiques utilisés pour la modification et la solubilisation tels que l'épichlorhydrine, l'éthylènediamine, le glutaraldéhyde, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique concentré et l'hydroxyde de sodium ont été fournis par Sigma-Aldrich.

2.2 Préparation de billes de chitosane

Les billes de chitosane ont été préparées en dissolvant 3 g de chitosane poudre dans 100 ml d'une solution d'acide acétique de 2% (v/v). Le mélange est ensuite versé goutte à goutte dans 500 ml d'une solution de NaOH (0.5M) sous agitation moyenne et continue, les billes ainsi obtenues sont filtrées et lavées de l'eau distillée.

2.3 Préparation de billes de chitosane modifié

Les billes humides de chitosane préparées sont mises en suspension dans des solutions, d'épichlorhydrine ECH dans un rapport molaire chitosane-ECH 1:1 (mole d'ECH : mole de CH_2OH) pour former Cs- ECH billes, de glutaraldéhyde pour former des billes Cs-GLA et dans un mélange éthanol/eau (1 :1 v/v) et d'éthylène diamine pour former Cs-EDA billes.

3. Résultats et discussions

3.1 Caractérisation par IR

La bande large observée à 3356 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration de l'étirement axial -OH superposée à la bande-NH₂.Le spectre présente également des bandes d'absorption distinctifs de chitosane à 2872 cm^{-1} (C-H stretch), 1653 cm^{-1} (CO stretch), 1585 cm^{-1} (NH₂ déformation), 1374 cm^{-1} (C-N stretch), 1420 cm^{-1} et 1317 cm^{-1} (C-H déformation), 1259 cm^{-1} (pont C-O-C stretch), 1150 cm^{-1} (C-N stretch) et 1062 cm^{-1} (C-OH stretch)

Sur le spectre du mélange Cs-ECH, le pic qui apparaît à 1457 cm^{-1} , correspond à la déformation de CH₂. Le pic à 3353 cm^{-1} est plus intense que celui qui apparaît dans le spectre du du chitosane bille seul, ce qui peut suggérer une diminution de la cristallinité après modification du chitosane par l'ECH.

En outre, l'intensité du pic à 1200 cm^{-1} relatif à l'élongation du C-N diminue, ce qui montre l'introduction d'ECH sur la position de NH₂ du chitosane.

Le pic qui apparaît à 1373 cm^{-1} sur le spectre de EDA-Cs correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-N est plus intense que celui qui apparaît dans le spectre de chitosane seul.

Le pic qui apparaît à 1259 cm^{-1} et qui correspond à la vibration d'élongation de C-N est décalé à 1261 cm^{-1} peut être attribué au greffage de l'EDA sur le chitosane.

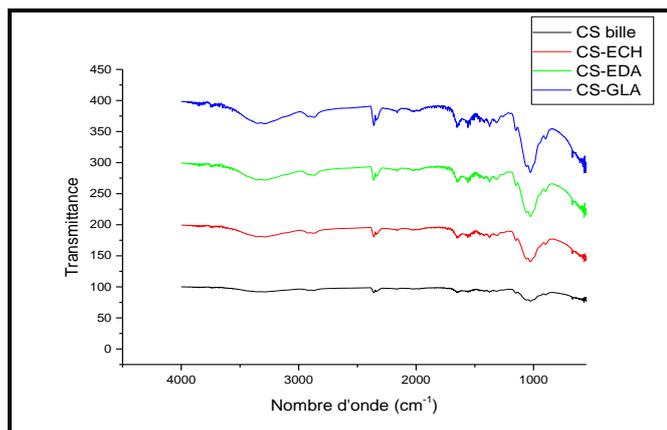


Figure 2: Spectre IR des billes de chitosane modifié

3.2 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage MEB

Les différents mélanges ont été observés au microscope électronique à balayage, La figure 3 montre : La présence de trous sur la surface spécifique qui correspondent aux pores présents sur les quatre échantillons (a), (b), (c) et (d).

Les surfaces des billes (b), (c) et (d) montrent une structure de surface microporeuse et rugueuse, par contre la surface de chitosane bille (a) présente une surface relativement lisse et donc moins poreuse. Ces illustrations peuvent nous montrer qu'effectivement les billes de chitosane ont été chimiquement modifiées par les trois réticulants utilisés.

Nous remarquons que les pores présents sur la surface du chitosane-épichlorhydrine billes sont plus nombreuses et plus profondes que ceux qui se trouvent sur la surface des billes de chitosane- glutaraldéhyde et chitosane-ethylènediamine, ceci permet de déduire que les billes de chitosane-épichlorhydrine est plus poreux.

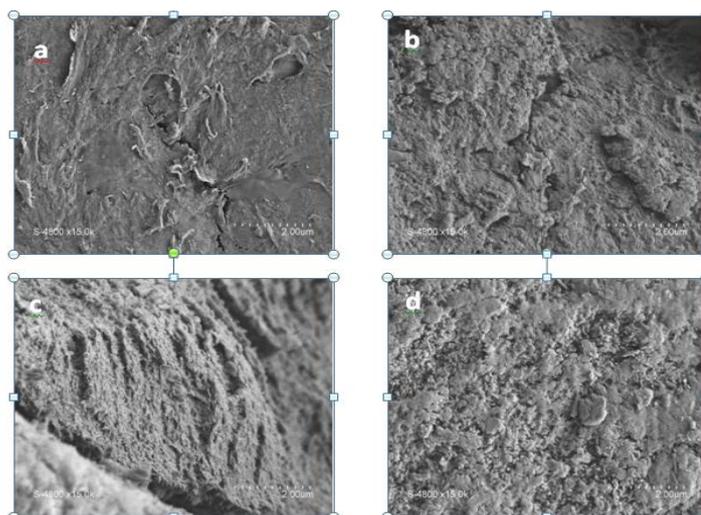


Figure 3: micrographie MEB de Chitosane bille(a), Cs-GLA bille (b), Cs-ECH bille(c), Cs-EDA bille (d).

3.3 Caractérisation par UV-Visible

3.3.1 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière par chitosane-ECH, chitosane-EDA et chitosane-GLA bille est effectué entre 10-600 minutes. Suivant les indications de figure 4, l'adsorption se fait rapidement pour les premières minutes de contact solution-support, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 5 heures, cela peut être expliqué par : qu' a partir d'équilibre la surface spécifique d'adsorbant est saturée.[4,5]

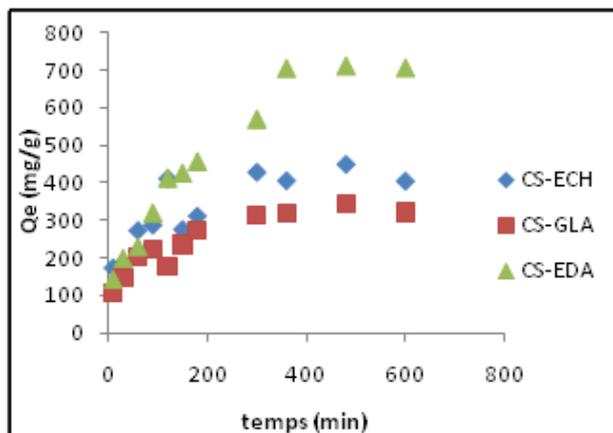


Figure 4 : effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge télon lumière.

3.3.2 Effet de la concentration initiale

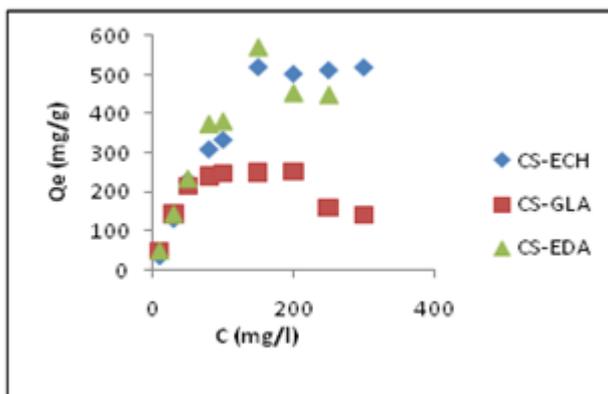


Figure. 5 : effet de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge télon lumière.

La figure 5 montre l'effet de la concentration initiale du rouge télon lumière sur la quantité adsorbée par les mélanges chitosane-ECH, chitosane-EDA et chitosane-GLA billes. L'allure des trois courbes montre qu'il y a une forte augmentation de la quantité du colorant adsorbée 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. La concentration optimale du colorant est obtenue à partir des concentrations de 150 mg/l pour les mélanges CS-ECH et CS-EDA et 100 mg/l pour CS-GLA. [3,7].

3.3.3 Effet du pH de la solution

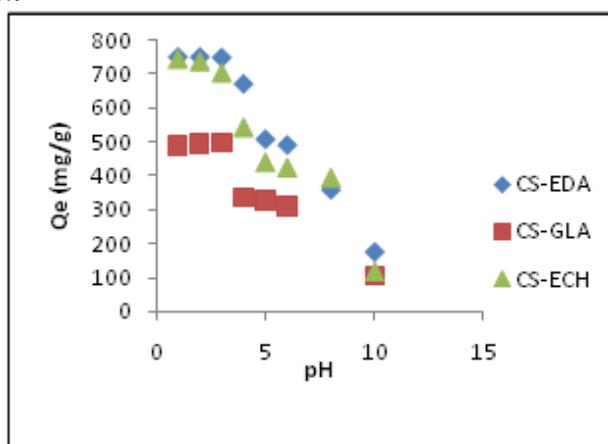


Figure. 6 : effet du pH sur l'adsorption du Rouge Téton Lumière

La figure 6 montre qu'il y a une forte adsorption à pH très acide, et une diminution de la quantité d'adsorption avec l'augmentation du PH. La quantité d'adsorption de colorant est constante à pH=1,2 et 3.celle-ci est diminuée à pH 10.ceci peut être expliqué par le fait que à pH acide le procédé d'adsorption de colorant par les billes du chitosane est une interaction électrostatique, où les groupes amines du chitosane protonés agissent l'un sur l'autre avec les groupes anioniques du colorant. Tandis qu'à pH élevé, plus des ions (OH⁻) présentent et concurrencent les groupes anioniques pour les sites d'adsorption des billes, ainsi les sites d'adsorption disponibles pour le rouge télon lumière diminuent. [6,7]

3.3.4 Effet de la masse d'adsorbant

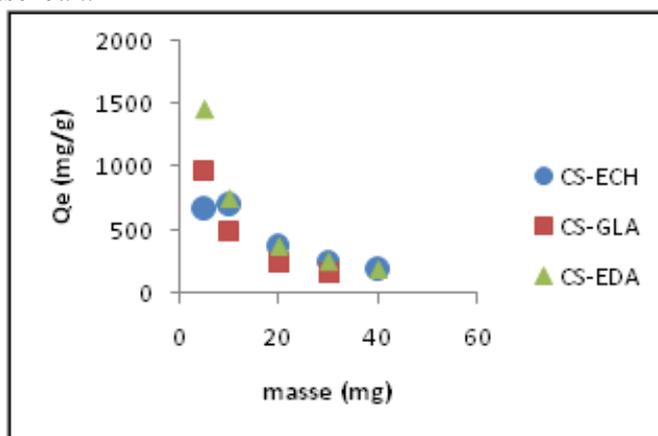


Figure 7 : effet de la masse d'adsorbant.

La quantité d'adsorption du colorant est tracée en fonction de la masse d'adsorbant comme il est montré sur la figure 7. La quantité d'adsorption diminue lorsque la masse d'adsorbant augmente. La quantité adsorbée du rouge télon lumière est maximale et est de 707 mg/g lorsque la quantité d'adsorbant (Cs-ECH) est de 10 mg, mais pour Cs-EDA et Cs-GLA elles sont respectivement 1455 et 974 mg/g lorsque la masse d'adsorbant est de 5mg. Ceci peut être attribué au recouvrement des sites d'adsorption, qui mènent à une diminution de superficie adsorbante totale disponible et à une augmentation de longueur de trajet de diffusion. [4,8]

3.4 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Dans cette partie, nous avons modélisé les résultats expérimentaux obtenus pour les trois mélanges Cs-ECH, Cs-EDA et Cs-GLA selon les modèles de Langmuir fig (8) et de Freundlich fig (9).

Les valeurs du coefficient de corrélation R² calculées à partir de ces courbes montrent que le modèle de Langmuir est celui qui modélise le mieux et ceci pour les trois mélanges, effectivement R² est supérieur à 0.99 dans le cas du modèle de Langmuir tab (1) et inférieur à 0.85 dans le cas du modèle de Freundlich tab (2).

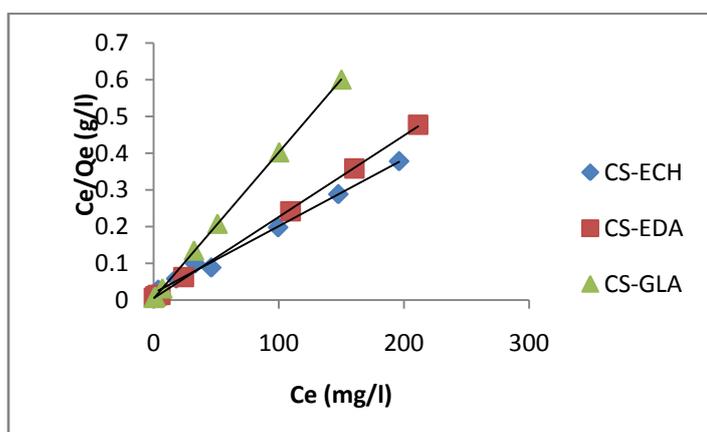


Figure 8 : modélisation de l'isotherme selon le modèle de Langmuir

Tableau 1: paramètres de Langmuir.

L'adsorbant	q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2
CS-ECH	1000	0.05	0.993
CS-EDA	500	0.4	0.999
CS-GLA	250	0.8	0.999

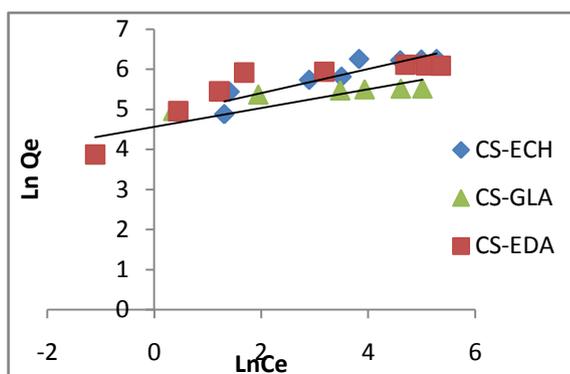


Figure. 9 : modélisation de l'isotherme de Freundlich

Tableau 2: paramètres de Freundlich.

L'adsorbant	N	K	R^2
CS-ECH	0.301	121.875	0.848
CS-EDA	0.292	122.242	0.771
CS-GLA	0.233	96.159	0.782

Conclusion

A partir des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons préconiser que le mélange chitosane-épichlorhydrine billes Cs ECH présente une plus grande aptitude à fixer les colorants. Les courbes des isothermes d'adsorption du rouge télon lumière pour les 3 supports sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, alors que le modèle de Freundlich ne peut décrire nos résultats expérimentaux sur tout le domaine de concentration étudié.

Références

1. Xiao-Yi Huang, Jian-Ping Binb, Huai-Tian Buc, Gang-Biao Jianga, Ming-Hua Zengd, Carbohydrate Polymers 84, (2011) 1350–1356
2. Grégorio Crini_, Pierre-Marie Badot Prog. Polym. Sci. 33, (2008) 399–447
3. Park RD, Cho YY, Kim KY, Bom HS, Oh CS, Lee HC. *Agric Chem Biotechnol.* 38, (1995) 447–52
4. Crini G, Robert C, Gimbert F, Martel B, Adam O, De Giorgi F, et al. *J Hazard Mater* doi (2007).
5. Dutta PK, Durga Bhavani K, Sharma N. *Asian Textile J*;10, (2001) 57–63
6. Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee BP, Das AR, Guha AK. *J Colloid Int Sci.* 288, (2005) 305
7. Guibal E, Touraud E, Roussy J. *World J Microbiol Biotechnol.* 21, (2005) 913–20
8. Crini G, Martel B, Torri G. *Int J Environ Pollut.* (2008) 331–4

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>