

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
**UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



Faculté des Sciences

**Thèse de Doctorat**

Présenté par

**BENAMER-OUDIH SAMAH**

Filière : Sciences Chimiques

Option : Chimie et Environnement

---

Développement d'un nano matériau radio-formé à base de polymère  
et son application dans la protection de l'environnement.

---

Soutenu le 03 Octobre 2023

**Devant le jury composé de :**

Mme GHEMMIT	Naima	Prof	UMBB	Présidente
Mr Lounici	Hakim	Prof	UNIV Bouira	Examineur
Mr Ziati	Mounir	MCA	UMBB	Examineur
Mr Ahmed Zaid	Toudert	Prof	ENP (Alger)	Examineur
Mr Guittoum	Abd-Errahim	Chercheur Expert	CRNA	Co-Directeur
Mme Kebbouche-Gana	Salima	Prof	UMBB	Directrice
Mr.Tahtat	Djamel	Chercheur Confirmé	CRNA	Invité

## *Dédicaces*

*À la mémoire de mon père,*

*À ma mère chérie, qui a illuminé mon parcours avec sa tendresse et sa force, cette thèse est le témoignage de ma gratitude éternelle envers toi,*

*À mon âme sœur Réda qui m'a tant encouragé, aidé et sans lui ce travail n'aurait jamais vu le jour,*

*À mes enfants : M<sup>rd</sup> Hani, Aïmen, Houssam et Nour,*

*À mes frères et sœurs,*

*À ma nièce et fille Soumeïya,*

*À tous mes neveux et nièces,*

*À mes Amies et sœurs : Assia, Lila, Meriem, Malika, Hadjera, Khalida, Hinda et Lila Abib.*

## **Remerciements**

*Avant de présenter les travaux de recherche effectués, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse.*

*Tout d'abord, je souhaite exprimer mes remerciements les plus sincères au Professeur **Kebbouche Gana Salima**, qui a supervisé cette thèse, pour son engagement, ses conseils éclairés, son esprit critique et sa patience tout au long de ce travail. Sa confiance en moi m'a permis de mener à bien cette thèse avec une certaine autonomie.*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers Monsieur **Guittoum Abd-Errahim**, Chercheur Expert et co-directeur de cette thèse, pour m'avoir encadré tout au long de ce travail, m'avoir guidé et m'avoir fait bénéficier de son expérience, ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée et ses conseils avisés.*

*Je voudrais marquer une reconnaissance particulière à Madame **Nacer khodja Assia**, Monsieur **Tahtat Djamel** et Monsieur **Mahlous Mohamed** pour leur investissement, leur dévouement et leur patience, ainsi que pour leur contribution à la correction du manuscrit.*

*Je remercie également Madame le professeur **Ghemmit Naima** d'avoir accepté de présider le jury, jouant ainsi un rôle essentiel dans l'évaluation de cette thèse.*

*Mes remerciements les plus vifs vont au Professeur **Lounici Hakim**, qui a accepté d'évaluer ce travail et m'a honoré par sa présence dans le jury.*

*Je remercie également le Professeur **Ahmed Zaid Toudert**, qui a accepté de faire partie des membres du jury, apportant ainsi une expertise précieuse.*

*Je suis également reconnaissante envers Dr. **Ziati Mounir**, qui a accepté de siéger dans ce jury de thèse et d'examiner ce travail avec attention.*

*Je tiens à remercier chaleureusement le Professeur **Saadi Adel** pour son aide précieuse dans l'élaboration du schéma des mécanismes d'adsorption possibles. Mes remerciements vont également à Monsieur **Nacim Douffen** pour son assistance dans la partie : plan d'expérience.*

*Je n'oublierai pas de remercier Monsieur **Mansouri Belkacem** pour ses efforts considérables afin de mener à bien toutes mes expériences auprès de l'irradiateur.*

*Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Messieurs **Moula Adnane Soufi**, **Souami Nacim** et **Rahal Badis**, pour leur assistance dans les différentes techniques de caractérisation.*

*Mes remerciements vont à Mme la Directrice Générale du Centre de Recherche Nucléaire D'Alger (CRNA), Dr. **Lounis Zahra**, pour ses encouragements qui ont été d'une grande aide tout au long de ce travail.*

*Enfin, je tiens à remercier chaleureusement toutes l'équipe du CRNA et surtout de l'ex-division des applications Nucléaire Mme L. Aberkane, Mme M. Arabi, Mme K. Ouallouche, Mme M. Mezaguer, Mme H. Hamai, Mme A. Djefal, Mme H, Negueche, Mme S. Gais, Mme. R, Cheriguene, Mme K. Aouragh, Mme S. Allali, Mme H.Meguini, Mme. S. Souilah, Mr. O. Djerad, Mr. K. Bachtobdji, Mr. H.Oufek.*

*Je suis reconnaissante envers toutes ces personnes qui ont contribué de différentes manières à la réalisation de cette thèse, et je leur exprime ma plus profonde gratitude.*

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I Rappels bibliographiques</b> .....	<b>5</b>
I.1 Les colorants.....	5
I.1.1 Classification des colorants .....	5
I.1.2 Effet sur l'environnement et toxicité .....	9
I.1.3 Bleu de méthylène et méthyl orange.....	11
I.1.4 Méthodes de traitement .....	13
I.2 Adsorption.....	15
I.2.1 Définition .....	15
I.2.2 Les types d'adsorption .....	15
I.2.3 Le mécanisme d'adsorption .....	16
I.2.4 Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	17
I.2.5 Isothermes d'adsorption .....	18
I.2.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	25
I.2.7 Etude Thermodynamique.....	26
I.2.8 Matériaux adsorbants utilisés pour l'élimination des colorants .....	28
I.3 Les nanoparticules de chitosane .....	29
I.3.1 Chitine et chitosane.....	30
I.3.2 Propriétés physicochimiques .....	32
I.3.3 Modification du chitosane.....	33
I.3.4 Les Méthodes de synthèse des nanoparticules de chitosane .....	37
I.3.5 Caractérisation des nanoparticules de chitosane .....	40
I.3.6 Applications des nanoparticules de chitosane .....	42
I.4 Méthodologie des plans d'expériences.....	45
I.4.1 Principaux avantages des plans d'expériences .....	45
I.4.2 Les plans d'expériences.....	45
I.4.3 Notion d'espace expérimental .....	46
I.4.4 Les plans de criblage.....	47
<b>Chapitre II Matériels et méthodes</b> .....	<b>50</b>
II.1 Optimisation des conditions de synthèse des ChNs. ....	50
II.1.1 Préparation du CS à différents poids moléculaires .....	50

II.1.2	Détermination de la masse moléculaire du chitosane.....	50
II.1.3	Application des plans d'expériences.....	52
II.1.4	Préparation des nanoparticules de chitosane.....	60
II.1.5	Caractérisation des nanoparticules synthétisées.....	61
II.2	Application des ChNs à l'adsorption simple et simultanée d'un colorant cationique et anionique.....	62
II.2.1	Nanoparticules utilisées.....	62
II.2.2	Colorants étudiés.....	62
II.2.3	Tests d'adsorption.....	62
II.2.4	Caractérisation des ChNs avant et après adsorption.....	67
<b>Chapitre III Résultats et Discussion.....</b>		<b>70</b>
III.1	Optimisation des conditions de synthèse des nanoparticules et leur caractérisation.....	70
III.1.1	Détermination de la masse moléculaire du CS.....	70
III.1.2	Préparation des nanoparticules de CS.....	72
III.1.3	Application du plan d'expérience.....	75
III.1.4	Caractérisation des nanoparticules synthétisées.....	86
III.2	Etude de la biosorption du BM et MO sur les ChNs.....	95
III.2.1	Détermination du point de charge zéro (pHPCZ) des ChNs.....	95
III.2.2	Effet du pH.....	95
III.2.3	Effet de la concentration de l'adsorbant.....	97
III.2.4	Effet de la concentration initiale du colorant.....	98
III.2.5	Cinétique d'adsorption.....	99
III.2.6	Etude thermodynamique.....	102
III.2.7	Isothermes d'adsorption.....	103
III.2.8	Tests de régénération de l'adsorbant.....	112
<b>Conclusion.....</b>		<b>114</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>		<b>117</b>
<b>Annexes.....</b>		<b>134</b>
Annexe 1 : Table de Cochran, Fisher et de Student.....		134
Annexe 2 : Conditions de mesure DRX.....		137
Annexe 3 : Longueurs d'onde d'absorption des colorants et exemples de courbes d'étalonnage.....		138
Annexe 4 : Analyse des erreurs de l'équilibre d'adsorption.....		141
<b>Valorisation.....</b>		<b>142</b>

## Liste des figures

Figure I-1 Les différentes catégories de colorants et leurs possibles utilisations industrielles. ....	7
Figure I-2 Impacts des colorants toxiques sur l'environnement, la vie aquatique et la santé humaine .	10
Figure I-3 Modèle et structure chimique de la molécule du BM.....	11
Figure I-4 Modèle et structure chimique du MO.....	13
Figure I-5 Méthodes d'élimination des colorants et leurs avantages/inconvénients.....	14
Figure I-6 Exemples de teneur en chitine provenant de différentes sources .....	30
Figure I-7 Structure chimique de la chitine (a), du chitosane (b) et du chitosane idéale (c).....	31
Figure I-8 Méthodes appliquées pour la détermination du degré de désacétylation et du poids moléculaire moyen du CS .....	33
Figure I-9 Présentation des différentes formes de CS. ....	34
Figure I-10 Applications du CS ayant différents poids moléculaires dans divers domaines. ....	36
Figure I-11 Représentation schématique des différents modes de synthèse des ChNs et leurs différentes applications.....	38
Figure I-12 Représentation schématique de la préparation de nanoparticules de CS par la méthode de gélification ionique.....	39
Figure I-13 Schéma de la double couche et du potentiel Zêta.....	41
Figure I-14 Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1. ....	47
Figure II-1 Viscosimètre capillaire de type UBBELOHDE.....	51
Figure II-2 Zétasizer Nano ZS (MALVERN) .....	61
Figure III-1 Détermination de la viscosité intrinsèque du CS par exploration de viscosité réduite. ....	71
Figure III-2 Masse moléculaire du CS en fonction de la dose d'irradiation .....	72
Figure III-3 Formation des nanoparticules de chitosane. ....	73
Figure III-4 Représentation schématique de la formation des ChNs.....	73

Figure III-5 Distribution de taille des nanoparticules pour les 8 expériences du plan factoriel (un seul essai). .....	76
Figure III-6 Potentiel Zeta des nanoparticules obtenues pour les 8 expériences du plan factoriel.....	77
Figure III-7 Diagramme à barre des contrastes du modèle : taille des particules (a) et potentiel zêta (b). .....	79
Figure III-8 Graphiques des effets principaux des cinq facteurs étudiés sur la taille moyenne des ChNs. .....	80
Figure III-9 Graphiques des effets principaux des cinq facteurs étudiés sur le potentiel zêta des ChNs. .....	82
Figure III-10 Corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées par le modèle mathématique prédictif pour les deux réponses $Y_{AS}$ et $Y_{ZP}$ . .....	85
Figure III-11 Distribution de taille (a) et potentiel zêta des nanoparticules utilisées dans la biosorption (b). .....	86
Figure III-12 SEM micrographe des ChNs préparées .....	87
Figure III-13 Isothermes d'adsorption- désorption de l'azote (a), courbe de distribution de la taille des pores pour les ChNs (b).....	88
Figure III-14 Spectre FTIR du CS, TPP et des ChNs dans la gamme spectrale comprise entre 4000 à 400 $\text{cm}^{-1}$ . .....	89
Figure III-15 Spectre FTIR du TPP, CS et des ChNs dans la gamme spectrale comprise entre 1800 à 400 $\text{cm}^{-1}$ . .....	90
Figure III-16 Spectre FTIR des ChNs avant et après adsorption simultanée du BM et du MO.....	91
Figure III-17 Diagrammes DRX du CS et des ChNs. ....	92
Figure III-18 Diagrammes DRX des ChNs avant et après adsorption de MB et MO. ....	93
Figure III-19 Courbes DSC du CS, TPP et différentes tailles de ChNs. ....	94
Figure III-20 Le point de charge zéro des ChNs .....	95
Figure III-21 Effet du pH sur l'efficacité d'adsorption de MB et MO dans le système d'adsorption simple (a) ( $C_0$ BM=50mg/L, $C_0$ MO=50mg/L) et le système d'adsorption binaire (b) par ChNs ( $C_0$ BM=30mg/L, $C_0$ MO=30mg/L, température ambiante, 200 tpm). .....	96
Figure III-22 Effet de la concentration de l'adsorbant sur les ChNs ( $C_0$ BM=30mg/L, $C_0$ MO=30mg/L, température ambiante, 200 tpm). ....	98

---

Figure III-23 Effet de la concentration des colorants sur l'efficacité d'adsorption dans le système d'adsorption simple (a) et (b) binaire par ChNs (1g/L d'adsorbant, température ambiante, 200 tpm)..	99
Figure III-24 Effet du temps de contact sur capacité d'adsorption du BM et du MO dans le système d'adsorption simple (a) ( $C_0$ BM=50mg/L, $C_0$ MO=50mg/L) et le système d'adsorption binaire (b) par ChNs ( $C_0$ BM=30mg/L, $C_0$ MO=30mg/L, température ambiante, 200 tpm).	100
Figure III-25 Modèle de pseudo-premier ordre (a) adsorption simple (b) adsorption binaire de BM, modèle du pseudo-second ordre (c) adsorption simple (d) adsorption binaire du BM et MO sur les ChNs.	101
Figure III-26. Capacité d'adsorption en fonction de la température (a). Variation de $\ln(pKc)$ en fonction de $(1/T)$ (b) pour l'adsorption simple et binaire du BM et du MO par les ChNs.	102
Figure III-27 Isothermes d'adsorption (a) du BM et (b) du MO sur ChNs dans un système d'adsorption simple.	104
Figure III-28 Modèles de Langmuir non modifié et Freudlich étendu pour (a) BM et (b) MO dans un système d'adsorption binaire sur ChNs.	108
Figure III-29 Illustration schématique des mécanismes d'adsorption possibles du BM et du MO sur les ChNs.	109
Figure III-30 Taux de désorption des ChNs avec différents agents de désorption	112
Figure III-31 Performance des ChNs après 3 cycles d'adsorption-désorption pour l'élimination simple (a) et binaire (b) du BM et du MO.	113

# Liste des tableaux

<i>Tableau I-1</i> Principales différences entre les deux types d'adsorption ( <i>Rápó &amp; Tonk, 2021</i> ) .....	16
<i>Tableau I-2</i> : Catégorisation des isothermes d'adsorption ( <i>Al-Ghouti &amp; Daana, 2020</i> ).....	19
<i>Tableau I-3</i> : Méthodes couramment utilisées pour caractériser les ChNs ( <i>Benettayeb, et al., 2023</i> )..	40
<i>Tableau I-4</i> : Nombre maximal de facteurs étudiés sur un plan de base donné ( <i>Goupy, 2017</i> ).....	48
<i>Tableau II-1</i> Domaine d'étude du plan d'expérience.....	53
<i>Tableau II-2</i> Matrice du plan en valeurs codées.....	53
<i>Tableau II-3</i> Matrice du plan en valeurs réelles. ....	54
<i>Tableau II-4</i> Propriétés physico-chimiques du BM et du MO .....	62
<i>Tableau III-1</i> Variation de la masse molaire viscosimétrique du CS en fonction de la dose d'irradiation. ....	72
<i>Tableau III-2</i> Réponses mesurées pour la taille des particules et le potentiel zêta par l'application d'un plan factoriel fractionnaire $2^{(5-2)}$ . ....	75
<i>Tableau III-3</i> Les valeurs de contrastes des réponses $Y_{TM}$ et $Y_{PZ}$ .....	78
<i>Tableau III-4</i> Porosités et paramètres structuraux du CS et des ChNs.....	88
<i>Tableau III-5</i> Caractéristiques Thermiques du CS, TPP et des ChNs de différentes Taille.....	94
<i>Tableau III-6</i> Paramètres cinétiques de l'adsorption simple et binaire du BM et du MO sur les ChNs. ....	100
<i>Tableau III-7</i> Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption simple et binaire du BM et du MO sur les ChNs.....	103
<i>Tableau III-8</i> Paramètres des isothermes d'adsorption du BM et du MO dans le système à colorant unique. ....	105
<i>Tableau III-9</i> Paramètres des isothermes d'adsorption simultanée du BM et du MO. ....	106
<i>Tableau III-10</i> Constantes de compétition et effet interactif entre le BM et le MO dans un système d'adsorption binaire.....	110
<i>Tableau III-11</i> : Comparaison des capacités d'adsorption simple et binaire du BM et du MO sur plusieurs types d'adsorbants.....	111

## *Liste des abréviations*

ADN : Acide désoxyribonucléique

AFM : Microscopie à force atomique

a.q : aqueux

As : Arsenic

BM : bleue de méthylène

CAR/PP : Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre.

ChNs : Nanoparticules de chitosane

CI : Indice de couleur

Co : Cobalt

CS : Chitosane

Cu : Cuivre

CV : cristal violet

DD : Degré de désacetylation

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

ELS : Electrophorèse laser Doppler

Fe : Fer

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GI : Gélification ionique

GlcN : Glucosamine

GlcNac : N acetyl glucosamine

GT : Thé vert

HE : Huiles essentiels

KBr : Bromure de potassium

kGy : kilo-Grey

MCNP : nanoparticules de chitosane magnétiques

Mn : Manganèse

MO : méthyl orange

Ni : Nickel

PCZ : Point de charge zéro

PDI : Indice de polydispersité

PE : Plan d'expérience

PFC : Plan factoriel complet

PFF : Plan factoriel fractionnaire

ppm : Particules par millions

Pt : Platine

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SD : Déviation standard

SCER : Somme des carrés de l'erreur résiduelle

SCR : Somme des carrés de la régression

SCT : Somme totale des carrés

AD : Dose d'adsorbant

TM : Taille moyenne

TPP : Tri polyphosphate de sodium.

TEM : Microscopie électronique à transmission

tpm : Tour par minute.

UICPA : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

ZP : potentiel zêta

XRD : Diffraction aux rayons X

# Introduction

La croissance considérable des activités industrielles entraîne inévitablement une augmentation significative de la production de polluants, notamment les différents colorants. La production de colorants représente actuellement un secteur important de l'industrie chimique, avec une production mondiale estimée à plus de 800 000 tonnes par an. Malheureusement, sur ce total, environ 60 000 tonnes sont rejetées dans les eaux usées au cours des différentes étapes de leur fabrication et de leurs applications (*Liu, 2020*).

En Algérie, très peu de données statistiques concernant la contamination des eaux résiduaires par les colorants sont disponibles. Selon le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, le secteur de l'industrie textile consomme à lui seul 42.12 t de pigments et de colorants par an, ce qui génère des rejets volumineux et très chargés (*CAP/PR, 2002*). D'après le rapport publié en 2002 par le Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAP/PR), 30% des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalisent le rejet sans épuration préalable (*CAP/PR, 2002*).

La majorité de ces colorants n'est pas biodégradable et par conséquent représente un danger pour l'homme et l'environnement (*Sharma, Dangi, & Shukla, 2018*). Les eaux usées colorées rejetées par les industries sont particulièrement visibles et inacceptables, même à faible concentration de colorants. Certains colorants sont très toxiques et potentiellement cancérigènes. Les maladies causées par les colorants vont de la dermatite aux troubles du système nerveux central (*Khan & Malik, 2018*) (*Al-Tohamy, et al., 2022*). Le traitement des déchets industriels contenant ces polluants revêt donc une importance considérable.

L'adsorption a été reconnue comme une technologie viable et largement utilisée pour le traitement des eaux usées, des eaux souterraines et des effluents industriels. Cette méthode de traitement présente plusieurs avantages pour la purification de l'eau, notamment en termes de facilité d'utilisation, de flexibilité, de conception polyvalente, de faible consommation d'énergie et de rapport coût-efficacité (*Kafeel Ahmad, 2023*). L'adsorption sur des polymères naturels ou des biopolymères est apparue comme une approche intéressante pour l'élimination des colorants et autres polluants dans les eaux usées.

Le chitosane (CS) est un biopolymère largement connu pour ses excellentes propriétés biologiques, telles que la biocompatibilité, la non-toxicité et la biodégradabilité. Il possède également des propriétés physico-chimiques remarquables qui en font un matériau très

polyvalent en termes de formes (film, hydrogel, aérogel, nanoparticules, etc.) et d'applications. Ces dernières sont très variées, allant de l'administration de médicaments (*Tahtat, et al., 2013*) à l'ingénierie tissulaire en passant par les pansements (*Nacer Khodja, et al., 2013*), les films alimentaires (*Yanat & Schroen, 2021*) ou encore la dépollution des eaux (*Benamer, et al., 2011*), pour ne citer que quelques exemples.

Le CS est riche en groupements amine (-NH<sub>2</sub>) et hydroxyle (-OH), ce qui lui confère une grande capacité d'adsorption et une réactivité face à la plupart des polluants (*Benettayeb, et al., 2023*). Ainsi, le CS est un excellent adsorbant naturel qui peut être modifié pour augmenter son efficacité et améliorer ses propriétés de base (*Hamza, Wei, Benettayeb, Wang, & Guibal, 2019*) (*Pap, et al., 2020*) (*Benettayeb, Morsli, Elwakeel, Hamza, & Guibal, 2021*).

Cependant, le principal obstacle à l'utilisation du CS sous sa forme naturelle est sa haute viscosité, sa faible stabilité en milieu acide et sa capacité d'adsorption limitée, qui peuvent être améliorées par des modifications physiques ou chimiques. Les propriétés du CS varient en fonction de son poids moléculaire et de son degré de désacétylation (*Morin-Crini, Lichtfouse, Torri, & Crini, 2019*). Afin d'élargir son champ d'application, il est impératif de réduire son poids moléculaire. La dégradation du CS peut être réalisée par un traitement acide/alcalin ou encore par rayonnements ionisants tels que les rayonnements gamma. Cette dernière méthode est la plus prometteuse car elle est simple, s'effectue à température ambiante et ne nécessite aucune purification du produit après le traitement.

Différents types d'adsorbants à base de CS ou de CS modifié ont été développés et utilisés avec succès pour l'élimination des colorants. Les nanoparticules de chitosane (ChNs) constituent l'un des meilleurs nano-adsorbants en raison de leur capacité d'adsorption élevée, leur stabilité en milieu acide et de leur caractère respectueux de l'environnement. Les ChNs peuvent être classées comme des nano-adsorbants qui remplissent les critères essentiels pour être utilisées dans le traitement des eaux usées. Elles peuvent être chimiquement inertes et leur morphologie peut résister à diverses conditions complexes. La préparation de ChNs permet non seulement d'améliorer la stabilité et la capacité d'adsorption, mais la présence de groupes fonctionnels les rend également sélectives (*Yu, et al., 2021*). Le CS étant biodégradable, il n'entraîne pas de pollution supplémentaire de l'environnement. En outre, il possède des propriétés antibactériennes qui renforcent son utilisation en tant qu'adsorbant pour le traitement de l'eau.

Différentes approches ont été utilisées pour produire des ChNs, telles que l'émulsification/évaporation de solvant, le séchage par pulvérisation, la réticulation par émulsion,

la précipitation par coacervation (*Divya & Jisha, 2018*) et la méthode de gélification ionotropique (*Calvo, Remunan-Lopez, Vila-Jata, & Alonso, 1997*). Parmi les méthodes de préparation de ChNs, la gélification ionique est la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité et de sa souplesse, qui permettent d'éviter l'utilisation de solvants organiques et de températures élevées (*Zareie, Najafpour, & Sharifzadeh baei, 2013*). Le tripolyphosphate de sodium (TPP) est fréquemment utilisé dans la préparation de nanoparticules par la méthode de gélification ionique. Le TPP est considéré comme un agent prometteur en raison de sa non-toxicité, de sa capacité de gélification (*Pedroso-Santana & Fleitas-Salazar, 2020*) et du nombre de groupes phosphates (anioniques) dans sa molécule ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) qui permettent, par des forces électrostatiques, l'attraction de nombreuses molécules cationiques.

Les applications des ChNs sont multiples, chacune nécessitant des nanoparticules présentant des propriétés spécifiques telles que la taille, la charge de surface et la tendance à l'aggrégation. Pour maîtriser ces paramètres, il est nécessaire de contrôler tous les facteurs influant sur la synthèse du nanomatériau, notamment les concentrations de CS et de TPP, le poids moléculaire du CS, le rapport CS/TPP, la vitesse et le temps d'agitation, le pH de la solution, etc. Étant donné le grand nombre de facteurs impliqués, la sélection des plus déterminants est une étape cruciale dans la synthèse des ChNs. Les plans d'expérience permettent de maîtriser simultanément tous ces facteurs et de prédire un modèle mathématique pour préparer des nanoparticules ayant une taille et une charge préétablies.

Les objectifs de la présente étude sont les suivants :

- Elaboration et caractérisation de nanoparticules de chitosane (ChNs) en vue de leur utilisation dans l'élimination des colorants.
- Etude et détermination de l'effet des principaux facteurs et de leurs interactions sur les propriétés physico-chimiques des nanoparticules à savoir la taille et la charge de surface (potentiel zêta).
- Etablissement d'une formulation optimale reliant les réponses (taille des particules, potentiel zêta) aux facteurs étudiés en appliquant un plan factoriel fractionnaire.
- Estimation de la capacité de ce biopolymère à adsorber des colorants cationiques (BM) et anioniques (MO) à partir de solutions aqueuses simples et binaires.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, un rappel bibliographique résumera :

- La problématique de la pollution des eaux par les colorants, leur classification, leurs effets sur l'homme et l'environnement et aussi les différents procédés déjà utilisés pour l'élimination des colorants.
- Les différents aspects relatifs à la technique séparative choisie, qui est l'adsorption, il s'agit de la cinétique, des isothermes d'équilibre, de la thermodynamique.
- Des généralités sur le matériau adsorbant choisi, le CS, sa modification en nanoparticules, les différentes méthodes de synthèses de ces nanoparticules, leurs applications surtout dans l'environnement ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour sa caractérisation.
- La méthodologie utilisée pour modéliser la préparation des nanoparticules, à savoir les plans d'expériences.

Le second chapitre est consacré à la présentation de différents équipements et matériels utilisés, et aussi à la description des différents protocoles expérimentaux utilisés dans la préparation des nanoparticules ainsi que leurs applications en tant que biosorbants pour l'élimination d'un colorant cationique (BM) et anionique (MO).

Le troisième chapitre, est divisé en deux parties :

- Dans la première partie sont présentés et discutés les résultats de l'étude de la modélisation et de l'optimisation de la préparation des nanoparticules de chitosane ainsi que leur caractérisation.
- La deuxième partie présente les résultats de l'étude de biosorption des deux colorants choisis à partir de solutions aqueuses simples et binaires du point de vue cinétique, équilibre, thermodynamique et aussi l'effet interactif et les constantes de compétition entre le colorant cationique et anionique.

La thèse se termine par une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus durant cette étude et trace les perspectives qui pourront être envisagées pour le futur.

# Chapitre I

## Rappels bibliographiques

### I.1 Les colorants

Le secteur des colorants constitue une véritable industrie qui est impliquée dans un grand éventail de domaines : industrie textile, imprimerie, industrie pharmaceutique, cosmétique et agro-alimentaire. Selon le "Color Index" des États-Unis, les colorants de base se comptent par dizaines de milliers dont environ 60 000 tonnes de colorants sont rejetées dans l'environnement sous forme d'effluents chaque année dans le monde (Liu, 2020).

En Algérie, et d'après le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement plus de 100 millions de m<sup>3</sup> d'eaux usées contenant des colorants sont rejetés chaque année (*CAP/PR, 2002*).

L'Algérie possède une législation sur l'environnement concernant le contrôle des rejets d'effluents liquides industriels et définissant les valeurs limites de ces rejets (Décret exécutif n°06-141), mais il convient de noter que les données publiées dans ces normes ne précisent aucune teneur des colorants (*Journal officiel de la République Algérienne N°26 23, 2006*).

Les eaux usées contenant des colorants sont un polluant non négligeable de l'environnement qui affecte également la santé humaine. Ces eaux usées colorées rejetées par les industries sont très visibles et indésirables, même à de faibles concentrations de colorants.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères.

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

#### I.1.1 Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés.

Certains auteurs regroupent ces colorants suivant leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine, (*Tkaczyk, Mitrowska, & Posyniak, 2020*) d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (*Yeow, Wong, & Hadibarata, 2020*). Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents.

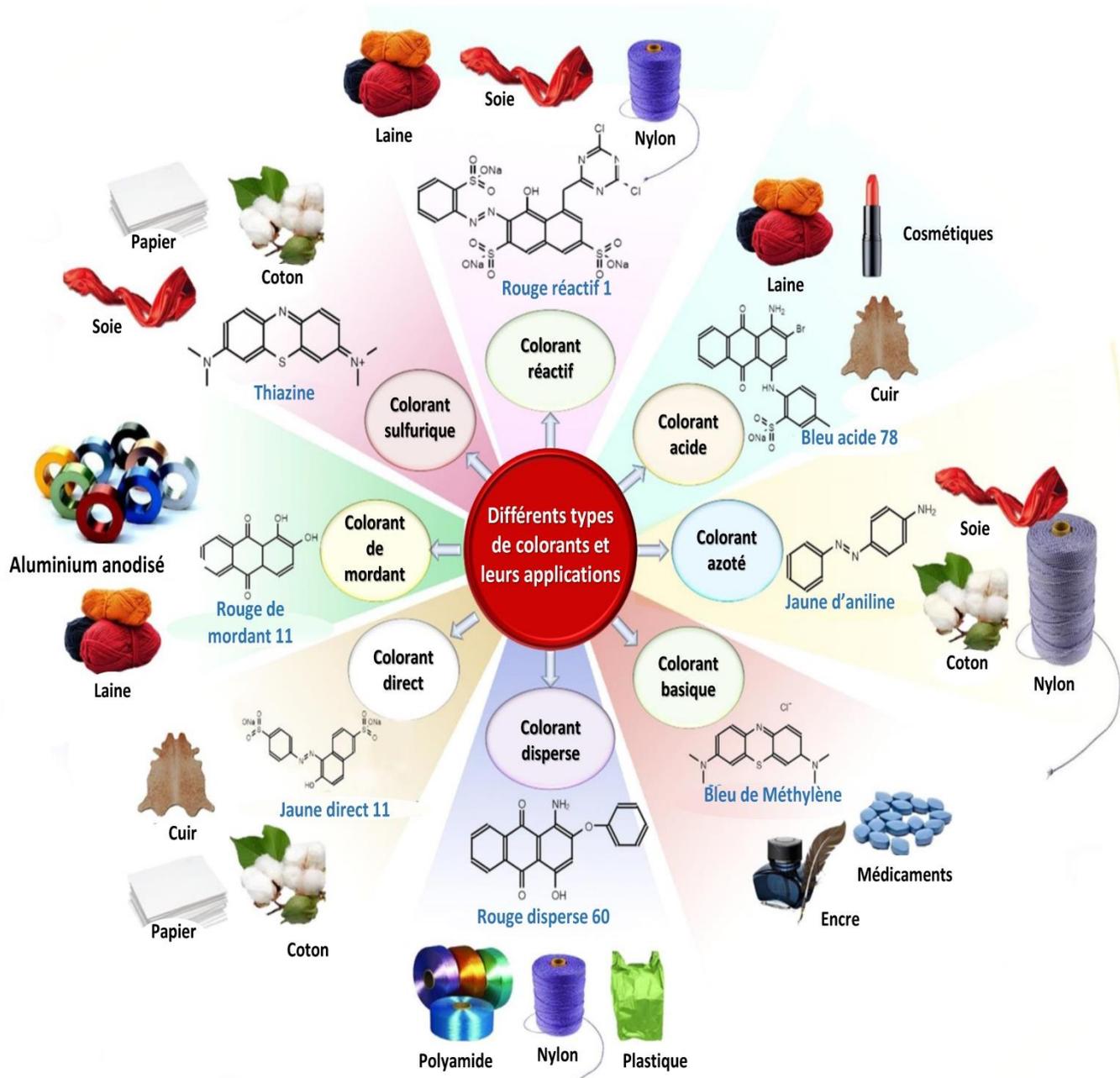
#### *1.1.1.1 Classification chimique*

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (*Handbook, 2018*) (*Tkaczyk, Mitrowska, & Posyniak, 2020*).

- Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.
- Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.
- Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.
- Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).
- Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

### 1.1.1.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation (*Al-Tohamy, et al., 2022*). On distingue alors différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes. Les différentes catégories de colorants et leurs possibles applications industrielles sont illustrées dans la figure I-1.



**Figure I-1** Les différentes catégories de colorants et leurs possibles utilisations industrielles.

(*Al-Tohamy, et al., 2022*)

- Les colorants basiques ou cationiques : Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible.
- Les colorants acides ou anioniques : Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide (*Handbook, 2018*).
- Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques.
- Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.
- Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (*Holkar, Jadhav, Pinjari, Mahamuni, & Pandit, 2016*). On peut distinguer deux types :
  - ✓ Colorants à complexe métallifère type 1 :1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique
  - ✓ Colorants à complexe métallifère type 1 :2 : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome.
- Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.
- Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule

suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

- Les colorants dispersés appelés aussi plasto-solubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture (*Gurses, Acikyildiz, Gunes, & Gurses, 2016*). Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.
- Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite ré-oxydés à leur état insoluble dans la fibre.

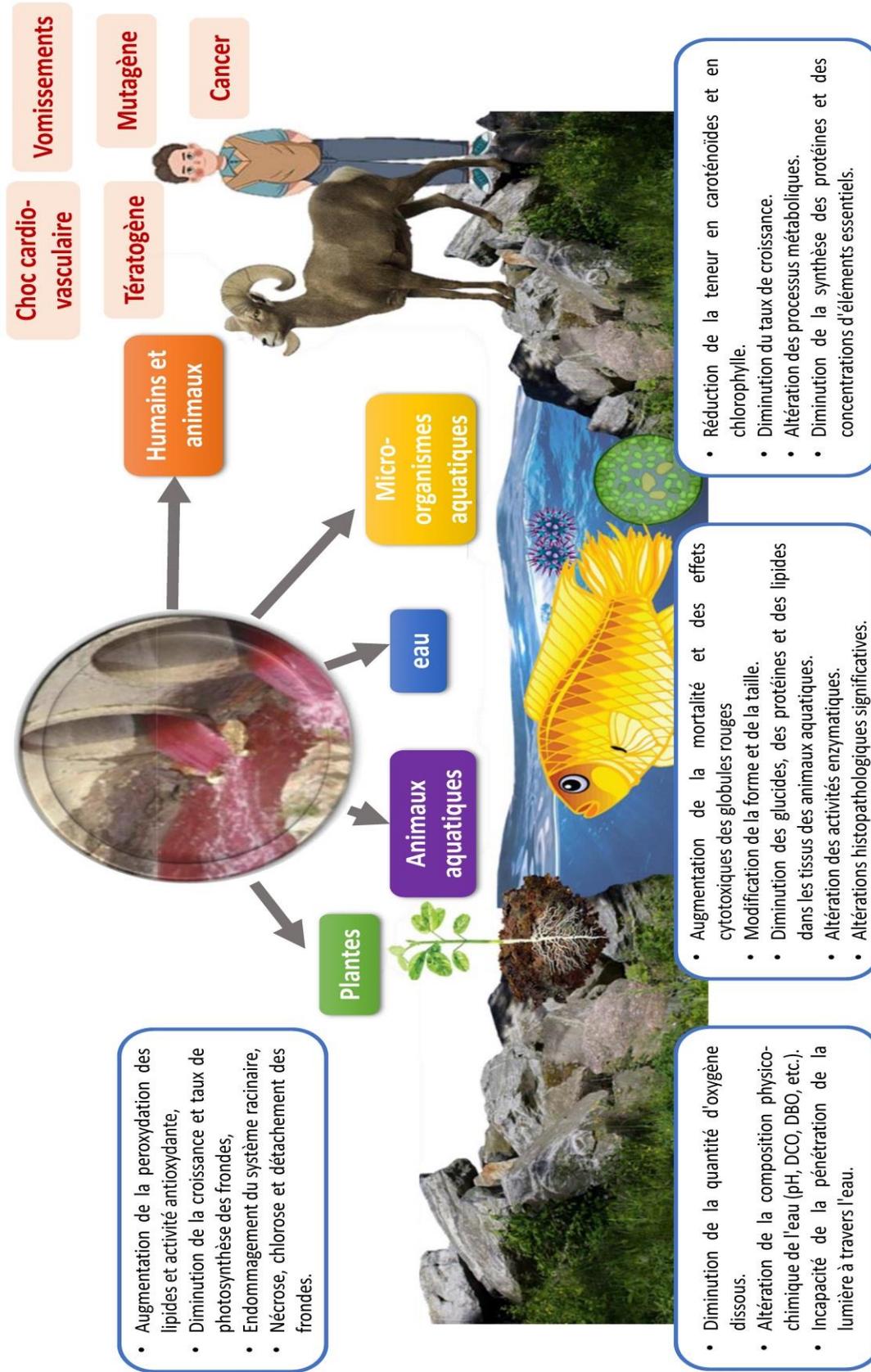
### 1.1.2 Effet sur l'environnement et toxicité

La couleur est généralement le premier contaminant à être reconnu dans une eau usée car une très petite quantité de colorants synthétiques dans l'eau (< 1 ppm) est très visible, ce qui affecte la valeur esthétique, la transparence et la solubilité dans les plans d'eau (*Lellis, Fávaro-Polonio, Pamphile, & Polonio, 2019*).

Les effluents industriels contenant des colorants synthétiques réduisent la pénétration de la lumière dans les rivières et affectent donc les activités photosynthétiques de la flore aquatique, affectant ainsi gravement la source alimentaire des organismes aquatiques. La fine couche de colorants rejetés qui peut se former à la surface des eaux réceptrices diminue également la quantité d'oxygène dissous, ce qui affecte la faune aquatique.

La toxicité des rejets directs non traités n'affecte pas seulement l'aquaculture mais aussi les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes qui sont en contact avec les colorants (figure I-2).

En outre, ils peuvent avoir des effets aigus et/ou chroniques sur les organismes en fonction de leur concentration et de la durée d'exposition. Certains colorants, ainsi qu'un grand nombre de polluants industriels, sont très toxiques et potentiellement cancérigènes (*Sharma, Dangi, & Shukla, 2018*).



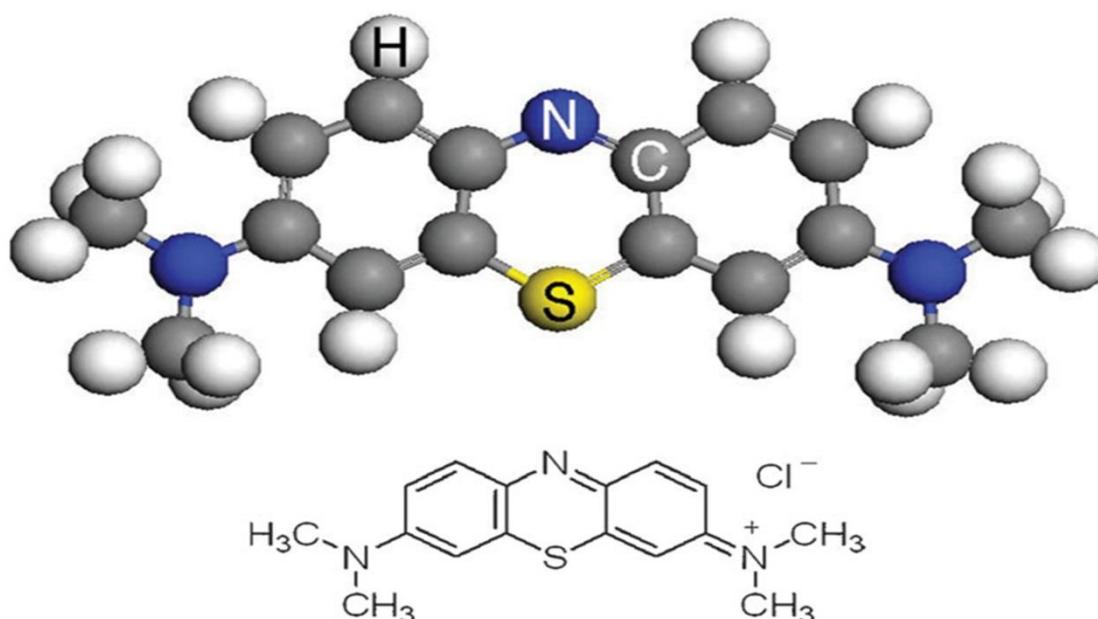
**Figure I-2** Impacts des colorants toxiques sur l'environnement, la vie aquatique et la santé humaine (El Messaoudi, et al., 2022) (Al-Tohamy, et al., 2022)

### I.1.3 Bleu de méthylène et méthyl orange

#### I.1.3.1 Le bleu de méthylène

Le BM est un colorant basique hétérocyclique aromatique. Il appartient à la classe des colorants polyméthiniques (*Anushree & Philip, 2019*). Son nom chimique, selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), est [3,7-bis (diméthylamino) phénothiazine chloride tetra methylthionine chloride] avec un indice de couleur (CI) 52015 (*Albayati, Sabri, & Alazawi, 2016*). Le modèle et la structure de la molécule BM sont présentés dans la figure I-3.

Le BM est une molécule attrayante possédant diverses propriétés utiles pour les applications biomédicales. Elle a été principalement utilisée en médecine humaine et vétérinaire pour plusieurs procédures diagnostiques et thérapeutiques (*Hou, Hu, & Zhu, 2018*).



**Figure I-3** Modèle et structure chimique de la molécule du BM (*Khan, et al., 2022*).

Le colorant BM a de multiples applications potentielles dans les industries textile, pharmaceutique, alimentaire, papetière, de la teinture, de l'impression et de la peinture (*Koyuncu & Kul, 2020*) (*Balarak, Bazzi, Shehu, & Chandrika, 2020*). C'est le colorant le plus couramment utilisé dans l'industrie textile et il est considéré comme l'un des colorants de vêtements les plus prisés (*Siddeeg, Tahooun, Mnif, & Ben Rebah, 2019*).

Les industries textiles rejettent généralement une grande quantité de BM dans les sources d'eau naturelles, ce qui constitue une menace pour la santé des êtres humains et des micro-

organismes (*Pang, Tong, Tang, Liu, & Luo, 2018*). Le BM est dangereux pour la santé humaine au-delà d'une certaine concentration en raison de sa toxicité importante (*Cheng, et al., 2020*). Il peut provoquer plusieurs symptômes tels que la détresse respiratoire, les troubles abdominaux, la cécité, les troubles digestifs et mentaux. Il provoque également des nausées, des diarrhées, des vomissements, des cyanoses, des chocs, des gastrites, des jaunisses, des méthémoglobinémies, des nécroses tissulaires et une accélération du rythme cardiaque, entraînant la mort de cellules prématurées dans les tissus et des irritations de la peau et des yeux (*Khan, et al., 2022*). Le BM est toxique, cancérigène et non biodégradable et peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine et avoir des effets destructeurs sur l'environnement (*Sun, Hu, Zhang, & Deng, 2019*) (*Contreras, Grande-Tovar, Vallejo, & Chaves-López, 2019*).

Le rejet du BM dans l'environnement constitue une menace importante pour des raisons esthétiques et toxicologiques. Il réduit également la pénétration de la lumière et constitue un apport toxique pour les organismes dans les chaînes alimentaires (*Ebi, Falilat Taiwo, & Tunde Folorunsho, 2018*). La présence de BM dans les cours d'eau, même à une très faible concentration, donne lieu à des sous-produits très colorés. En raison de son coefficient d'absorption molaire élevé ( $\sim 8,4 \times 10^4$  L/mol cm à 664 nm), qui réduit la transmission de la lumière solaire, il diminue la solubilité de l'oxygène, affecte l'activité photosynthétique de la vie aquatique et réduit la diversité et l'esthétique de la communauté biologique (*Zhou, et al., 2019*).

### 1.1.3.2 Le méthyl orange

Le MO est un colorant azoïque synthétique, qui est l'un des colorants importants généralement utilisé comme colorant dans les industries du textile et du cuir (*Znad, Abbas, Hena, & Awual, 2018*). Il est largement utilisé dans l'imprimerie, la fabrication du papier, l'industrie pharmaceutique, l'industrie alimentaire et dans les laboratoires de recherche (*Bhowmik, Deb, Debnath, & Saha, 2018*). Le 4-[(4-diméthylamino) phényldiazényl] benzène sulfonate de sodium est le nom IUPAC du colorant orange de méthyle (OM), également connu sous le nom d'Orange III. Le modèle et la structure de la molécule MO sont présentés dans la figure I-4.

Le méthyl orange est un colorant azoïque hydrosoluble cancérigène, également connu comme un colorant acide ou anionique. Il peut provoquer des vomissements et des diarrhées. Des niveaux élevés d'exposition au MO peuvent entraîner la mort (*Eljiedi & and Kamari, 2017*). Il est également métabolisé en amines aromatiques par les micro-organismes intestinaux. Le méthyl orange est stable, peu biodégradable et soluble dans l'eau. Il est donc difficile de l'éliminer des solutions aqueuses par les méthodes courantes de purification ou de traitement de l'eau (*Sejie & Tabbiruka, 2016*).

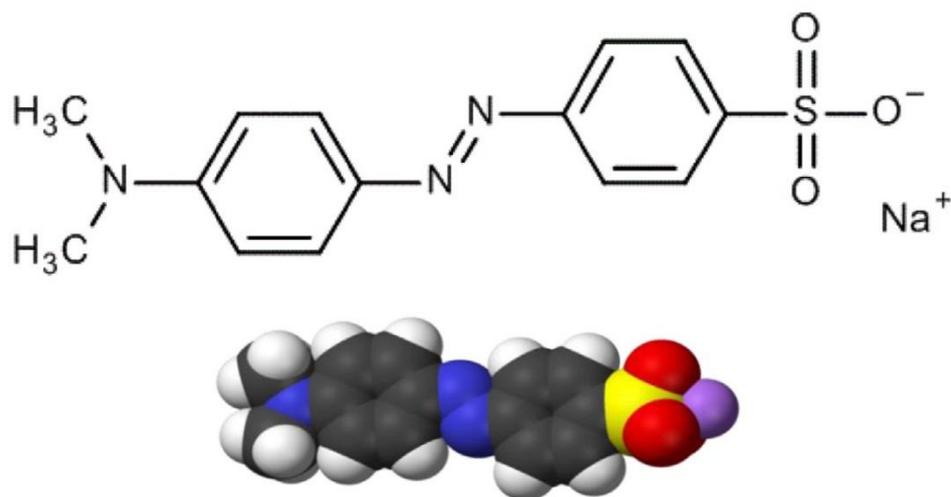


Figure I-4 Modèle et structure chimique du MO (*Hanafi & Sapawe, 2020*).

### I.1.4 Méthodes de traitement

Considérant les dangers mentionnés pour l'écosystème et les organismes vivants, le traitement de l'eau contaminée est de haute priorité. Au cours des dernières décennies, plusieurs approches rapportées qui sont régies par des mécanismes différents ont été étudiées et appliquées afin d'atténuer les effets nuisibles de cette pollution. Souvent, les techniques de traitement de l'eau et des eaux usées relèvent d'approches physiques, chimiques et biologiques (*Rápó & Tonk, 2021*). La combinaison de ces approches est nécessaire pour atteindre une élimination et une efficacité durables. Les techniques courantes de traitement des eaux usées colorées sont présentées dans la figure ci-dessous (figure I-5).

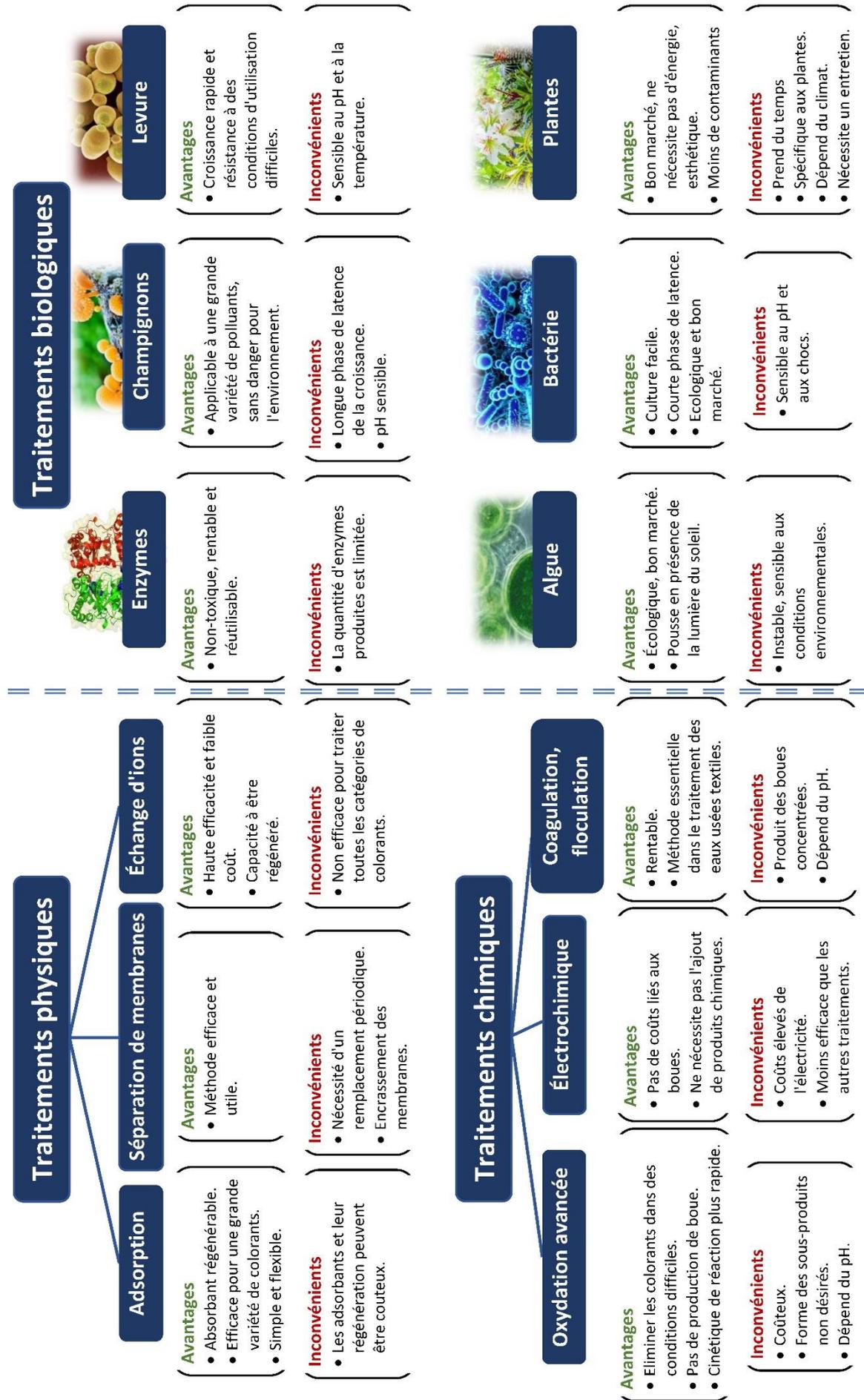


Figure I-5 Méthodes d'élimination des colorants et leurs avantages/inconvénients. (Rápó & Tonk, 2021)

## I.2 Adsorption

L'adsorption est l'une des méthodes physiques les plus efficaces pour le traitement des effluents, en raison de sa simplicité, sa faisabilité technique et de sa flexibilité opérationnelle (*Kafeel Ahmad, 2023*).

L'adsorption est la principale technologie utilisée pour le traitement des effluents de colorants. De très nombreuses études ont été rapportées dans la littérature sur l'élimination des colorants par adsorption en raison de la variété des adsorbants et de leur facilité d'utilisation. Des recherches ont été menées utilisant du charbon actif, du charbon actif dérivé de la biomasse, des nanotubes de carbone, des structures métallo-organiques, des adsorbants synthétiques, des nanoparticules, etc (*Zhou, Lu, Zhou, & Liu, 2019*).

### I.2.1 Définition

L'adsorption est un processus de séparation dans lequel les molécules ont tendance à se concentrer à la surface de l'adsorbant en raison de la force de Van der Waals qui existe entre les molécules. (*Kehinde, 2014*). En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules passant à proximité.

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané qui se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide (*Rápó & Tonk, 2021*).

### I.2.2 Les types d'adsorption

#### I.2.2.1 Adsorption physique ou physisorption

Appelée également adsorption naturelle ou adsorption de Van der Waals, résulte de l'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. L'adsorption physique est réversible et non spécifique (*Mhemeed, 2018*) car l'atome ou la molécule adsorbée n'est pas chimiquement liée aux atomes de la surface de l'adsorbant mais occupe une certaine surface. La surface occupée dépend de la taille des atomes, molécules ou des ions. La chaleur d'adsorption physique est faible. L'adsorption physique ne nécessite pas une énergie d'activation et l'atome, la molécule ou les ions qui s'adsorbent sur la surface ont la capacité de se déplacer à l'intérieur d'une zone de surface spécifique. Ce type d'adsorption peut se faire en plusieurs couches à la surface de l'adsorbant.

### 1.2.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption

Le second type est appelé adsorption chimique ou chimisorption. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbé. La chimisorption est généralement irréversible puisqu'elle produit une monocouche (*Al-Ghouti & Daana, 2020*).

Dans ce type d'adsorption, des liaisons chimiques sont formées entre la surface de l'adsorbant et les atomes, les molécules ou les ions qui s'adsorbent sur la surface avec une émission de chaleur plus élevée que celle émise par l'adsorption physique. La chaleur d'adsorption, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mole, la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption est rapide et présente parfois de fortes liaisons chimiques (*Hayward & Tranpell, 1964*) (*Tompkins, 1978*). Elle est également localisée et spécifique car elle se fait sur des sites d'adsorption qui sont par nature peu énergétiques. L'adsorption chimique consiste en une seule couche d'adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Le tableau suivant montre la différence entre ces deux types :

**Tableau I-1** Principales différences entre les deux types d'adsorption (*Rápó & Tonk, 2021*)

<i>Paramètres</i>	<i>Physisorption</i>	<i>Chimisorption</i>
<i>Type de liaison adsorbant - adsorbé</i>	Van der Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
<i>Nombres de couches Adsorbées</i>	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
<i>Domaine de température</i>	Relativement faible	Plus élevée
<i>Spécificité</i>	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbé
<i>Cinétique d'adsorption</i>	Rapide	Très lente, en particulier en dessous de la température d'activation

### 1.2.3 Le mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes (*Wanga & Guo, 2020*) :

- La première étape est la diffusion externe : au cours de cette étape, l'adsorbé est transféré à travers le film liquide autour de l'adsorbant. La différence de concentration entre la solution et la surface de l'adsorbant constitue la force motrice de la diffusion externe.
- La deuxième étape est la diffusion interne : elle décrit la diffusion de l'adsorbé dans les pores de l'adsorbant.

- La troisième étape est l'adsorption de l'adsorbat dans les sites actifs de l'adsorbant.

#### I.2.4 Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont (*Benjelloun, Miyah, Evrendilek, Zerrouq, & Lairini, 2021*):

- *La concentration initiale du colorant* : Que ce soit pour les colorants cationiques ou anioniques, plus la concentration de colorant dans la solution est élevée, plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) est importante (*Ji, et al., 2021*);
- *La masse d'adsorbant* : Pour les colorants cationiques, l'augmentation de la masse adsorbante implique une diminution de la capacité d'adsorption. Ce comportement peut être associé au fait que tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent facilement accéder aux sites d'adsorption ; comme il pourrait être attribué au fait qu'une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules, ce qui entraîne une réduction de la surface d'adsorption totale et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant (*Alene, Abate, & Habte, 2020*).

Dans le cas des colorants anioniques, l'augmentation de la masse d'adsorbant conduit à une réduction du potentiel d'adsorption. En raison de l'augmentation de la quantité de sites actifs vides sur la surface de l'adsorbant à une dose d'adsorbant plus élevée, un tel schéma pourrait être prévisible par la constance du nombre de molécules d'adsorbat (*Wong, et al., 2020*).

- *La granulométrie* (la taille des particules de l'adsorbant) : il s'agit d'un paramètre étroitement lié à la surface spécifique d'adsorption : Les petites particules ont une grande surface d'adsorption spécifique et sont donc beaucoup plus performantes que les grosses particules (*Wekoye, Wanyonyi, Wangila, & Tonui, 2020*). Par conséquent, l'élaboration de nouveaux adsorbants sous forme de nanoparticules est d'un très grand intérêt pour l'amélioration des propriétés d'adsorption.
- *Le pH de la solution* : Les colorants anioniques sont mieux adsorbés dans les solutions acides tandis que l'adsorption des colorants cationiques est plus efficace dans les solutions alcalines (*Zhao, Wang, & Lou, 2021*).
- *La température de la solution* : Si l'adsorption est favorisée par les basses températures, elle est exothermique, sinon elle est endothermique (*Wang, et al., 2020*).

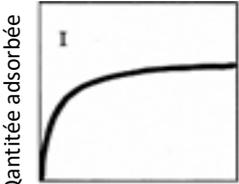
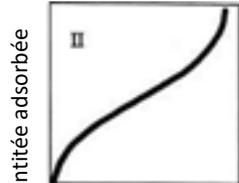
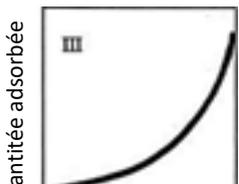
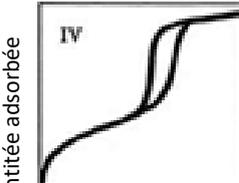
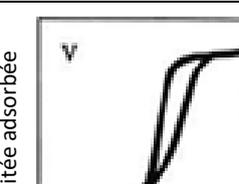
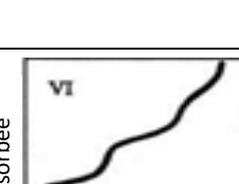
## **I.2.5 Isothermes d'adsorption**

Une isotherme d'adsorption est la représentation, à température constante, de la quantité  $q_e$  de polluants adsorbés à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration résiduelle ou à l'équilibre en solution  $C_e$ . Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption (*Majd, Kordzadeh-Kermani, Ghalandari, Askari, & Sillanpa, 2022*).

### **I.2.5.1 Classification des isothermes d'adsorption**

Les modèles d'isothermes d'adsorption en prenant en compte à la fois les données d'équilibre et les propriétés d'adsorption décrivent les mécanismes d'interaction entre les polluants et les matériaux adsorbants. Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption peuvent être classées en six types en fonction de la forme de l'isotherme des paires adsorbat-adsorbant comme le montre le *Tableau I-2*.

**Tableau I-2 : Catégorisation des isothermes d'adsorption (Al-Ghouti & Daana, 2020)**

Types d'isothermes	Description	Graphes
Isothermes type I (Convexe vers le haut)	Caractérisé par un plateau horizontal dans lequel il se maintient pour des pressions de gaz très élevées, et il peut être décrit par l'équation de Langmuir.	 Quantité adsorbée Pression relative
Isothermes type II	Décrit l'adsorption sur des matériaux mésoporeux monocouche à basse pression et sur des matériaux mésoporeux multicouches à haute pression, à proximité de la saturation, sans hystérésis. Elle présente un point d'inflexion. De plus, elle n'est observée que dans les solides microporeux, non poreux ou dispersés ayant un diamètre de pore > 50 nm.	 Quantité adsorbée Pression relative
Isothermes type III (concave vers le haut)	Ce type se produit lorsque l'interaction adsorbat-adsorbat est importante par rapport à l'interaction adsorbat-adsorbant.	 Quantité adsorbée Pression relative
Isothermes type IV	Ce type décrit des matériaux mésoporeux spécifiques, le comportement d'adsorption montrant la condensation des pores l'hystérésis qui se produit entre la branche de désorption et la branche d'adsorption. Il présente 2 points d'inflexion	 Quantité adsorbée Pression relative
Isothermes type V	Ce type indique la présence de mésopores en un changement de phase comme la condensation des pores pourrait se produire. Il a un point d'inflexion.	 Quantité adsorbée Pression relative
Isothermes type VI	À basse température, les couches deviennent plus prononcées et les isothermes présentent par étapes adsorbats multicouches. Elle présente plusieurs points d'inflexion.	 Quantité adsorbée Pression relative

### 1.2.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

#### a) Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes (**Weber, Ginlet, & KTZ, 1991**) :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité

Elle s'exprime par (**Al-Ghouti & Daana, 2020**) :

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (I.1)$$

Où :

$q_e$ : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre ;

$q_m$ : Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant pour couvrir la surface d'une monocouche moléculaire ;

$K$  : Constante d'équilibre thermodynamique. Elle dépend de l'énergie d'adsorption ;

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre.

En mettant l'équation précédente sous la forme linéaire, on obtient :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (I.2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot c_e \quad (I.3)$$

Le facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$ , constant (sans dimension) est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable" Il est défini par l'équation suivante (**Chen, et al., 2022**):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.4)$$

L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible  $R_L = 0$  (**Chen, et al., 2022**).

### b) Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (*Metcalf & Eddy, Inc., 1991*). Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées. Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples. Elle s'exprime par : (*Ayawei, Ebelegi, & Wankasi, 2017*)

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.5)$$

Où :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre ;

$K_F, 1/n$  : Constantes de Freundlich, elles dépendent des caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbé ;

$C_e$  : Concentration résiduelle de l'adsorbé à l'équilibre (mg/L ou mmol/L)

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.6)$$

Théoriquement, c'est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K$ . L'extrapolation de cette droite pour  $C_e=C_0$  donne la capacité maximale d'adsorption ou capacité à saturation.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

### c) Isotherme de Redlich Peterson

Il s'agit d'un modèle d'isotherme hybride qui combine les modèles de Freundlich et de Langmuir avec trois paramètres. Comme ce modèle est une combinaison des deux modèles, le mécanisme d'adsorption ne suit pas une adsorption monocouche idéale. Redlich-Peterson est un modèle isotherme polyvalent qui peut être appliqué à des systèmes hétérogènes ou homogènes (*Al-Ghouti & Daana, 2020*).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (I.7)$$

Avec :

$q_e$  (mg/g) : Quantité du soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant à l'équilibre

$C_e$  (mg/L) : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre

$K_R$  (L/g) : Constante du modèle

$a_R$  (L.mg<sup>-1</sup>)<sup>β</sup> : Constante du modèle

β : Exposant compris entre 0 et 1

Ce modèle se réduit à l'équation de Freundlich à une concentration élevée de l'adsorbant en phase liquide (*Majd, Kordzadeh-Kermani, Ghalandari, Askari, & Sillanpa, 2022*).

$$q_e = \frac{K_R}{a_R} C_e^{1-\beta} \quad (I.8)$$

Où:  $\frac{K_R}{a_R} = K_F$  et  $(1 - \beta) = 1/n$  de l'isotherme de Freundlich. Cependant, elle se réduit à l'équation de Langmuir lorsque  $\beta = 1$ ,  $a_R = b$  (constante d'adsorption de Langmuir), et  $K_R = bq_m$ .

### 1.2.5.3 Adsorption simultanée des polluants

Les eaux usées industrielles contiennent de nombreux polluants tels que des composés organiques, des colorants, des métaux lourds et des matières en suspension. Par conséquent, une interaction se produit entre les polluants et les sites adsorbants et l'adsorption simultanée des polluants a lieu. Les études d'adsorption simultanée décrivent la fraction des sites adsorbants occupés par chaque molécule de polluant sur la surface adsorbante, leur attraction vers la surface adsorbante et l'interaction entre les molécules adsorbantes. Le système d'adsorption devient plus complexe lorsque plus d'un polluant est présent. Les eaux usées contiennent aussi bien des polluants uniques que des polluants multiples. Dans le cas d'eaux usées contenant plusieurs polluants, l'interaction et la compétition entre les molécules adsorbées jouent un rôle important dans le processus d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption sera compliqué pour ces systèmes. Par conséquent, pour comprendre le mécanisme, différents modèles isothermes à un seul composant sont modifiés pour les systèmes à plusieurs composants.

#### a) Isotherme de Langmuir non modifié (*Adeyi, et al., 2019*)

$$q_{e,1} = \frac{q_{max,1} K_{L,1} C_{e,1}}{1 + K_{L,1} C_{e,1} + K_{L,2} C_{e,2}} \quad (I.9)$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{max,2} K_{L,2} C_{e,2}}{1 + K_{L,1} C_{e,1} + K_{L,2} C_{e,2}} \quad (I.10)$$

Les paramètres  $q_{max,1}$ ,  $K_{L,1}$ ,  $K_{L,2}$  sont calculés des séries des valeurs expérimentales  $q_{e,1}$  et  $C_{e,1}$  en minimisant l'erreur dans l'analyse de régression non linéaire ou en appliquant la fonction de solveur de la régression non linéaire dans Microsoft Excel.

#### b) *Extended Freundlich équation*

Le modèle de Freundlich étendu est appliqué aux systèmes d'adsorption hétérogènes multicouches lorsque l'interaction se produit entre les composants adsorbés (*SharmaK, Vyas, Singh, & Dalai, 2018*). L'équation de Freundlich étendue pour un système binaire est exprimée comme suit

$$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} C_{e,1}^{\left(\frac{1}{n_1}\right)+x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 C_{e,2}^{z_1}} \quad (I. 11)$$

$$q_{e,2} = \frac{K_{F,2} C_{e,2}^{\left(\frac{1}{n_2}\right)+x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + y_2 C_{e,2}^{z_2}} \quad (I. 12)$$

$q_{e,1}$ ,  $q_{e,2}$  ont les capacités d'adsorption à l'équilibre pour le soluté 1 et 2 (mg/g), respectivement.  $C_{e,1}$  et  $C_{e,2}$  représentent la concentration à l'équilibre des composant 1 et 2 (mg/L), respectivement. Les valeurs des intensités d'adsorption  $n_1$ ,  $n_2$  et des constantes de Freundlich  $K_{F,1}$  et  $K_{F,2}$  sont obtenues à partir des données expérimentales issues des modèles de Freundlich individuels (un seul colorant). Les valeurs des constantes  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$  et  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$  ont été obtenues en minimisant l'erreur dans l'analyse de régression non linéaire pour une série de valeurs expérimentales de  $q_{e,1}$  par rapport à  $C_{e,1}$  et de  $q_{e,2}$  par rapport à  $C_{e,2}$  respectivement.

#### 1.2.5.4 *Application de la régression non linéaire*

La technique d'optimisation non-linéaire a été appliquée pour déterminer les paramètres de l'isotherme. Elle est basée sur la minimisation de la distribution d'erreurs entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle isotherme. Cette procédure d'optimisation nécessite la définition d'une fonction d'erreur afin de pouvoir évaluer l'ajustement de l'isotherme aux données expérimentales d'équilibre. Dans ce travail, cinq fonctions d'erreur différentes ont été examinées en minimisant la fonction d'erreur respective sur la gamme de concentration étudiée, en utilisant le "SOLVER ADD-IN" avec Microsoft Excel. Les fonctions d'erreur étudiées sont détaillées dans la section suivante (*Chen, et al., 2022*):

**a. La somme des erreurs aux carrés (ERRSQ)**

À l'extrémité supérieure des plages de concentration de la phase liquide, l'ampleur et les carrés des erreurs ont tendance à augmenter. Cela illustre un meilleur ajustement pour la dérivation des paramètres isothermes. Cette fonction d'erreur peut être représentée par l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,meas})_i^2 \quad (I.13)$$

$q_{e,calc}$  est la quantité théorique adsorbée en phase solide, qui a été calculée à partir de l'une des équations isothermes, et  $q_{e,meas}$  est la quantité expérimentale adsorbée en phase solide.

**b. L'erreur relative Moyenne (ARE)**

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e,mes} - q_{e,cal}}{q_{e,meas}} \right| \quad (I.14)$$

**c. La somme de l'erreur absolue (EABS)**

$$\sum_{i=1}^n |q_{e,meas} - q_{e,cal}|_i \quad (I.15)$$

**d. La fonction d'erreur fractionnaire Hybrid (HYBRID)**

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{q_{e,meas} - q_{e,cal}}{q_{e,meas}} \right] \quad (I.16)$$

**e. L'écart-type de Marquardt en pourcentage (MPSD)**

$$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{e,meas} - q_{e,cal}}{q_{e,meas}} \right)_i^2} \quad (I.17)$$

**f. Le test non linéaire du Chi-carré ( $\chi^2$ )**

Cet outil statistique est nécessaire pour le meilleur ajustement d'un système d'adsorption. Il est obtenu en évaluant la somme des différences au carré entre les données expérimentales et calculées, chaque différence au carré étant divisée par sa valeur correspondante. La valeur du  $\chi^2$  est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,cal} - q_{e,meas})_i^2}{q_{e,meas}} \quad (I.18)$$

### g. Coefficient de détermination ( $R^2$ )

$$\frac{(q_{e,meas} - \overline{q_{e,cal}})^2}{\sum (q_{e,meas} - q_{e,cal})^2 + (\overline{q_{e,cal}} - q_{e,cal})^2} \quad (I.19)$$

## 1.2.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption, c'est à dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps a pour but l'indentification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

La littérature fournit plusieurs modèles cinétiques qui permettent de déterminer l'étape ou les étapes limitantes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle du premier ordre, le modèle du second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. Dans le présent travail, on ne s'intéresse qu'aux modèles cinétiques de premier et de second ordre.

### 1.2.6.1 Modèle de pseudo premier ordre (équation de Lagergren)

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 (Wanga & Guo, 2020). Son expression est de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide :

$$\frac{dq}{dt} = K^1(q_e - qt) \quad (I.20)$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 t \quad (I.21)$$

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du premier ordre en  $\text{min}^{-1}$  ;

$t$  : Temps de contact en min ;

$q_e$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g ;

$qt$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant  $t$  en mg/g.

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\ln(q_e - qt)$  en fonction de  $t$ .

### 1.2.6.2 Modèle de pseudo second ordre

La vitesse d'adsorption du pseudo second ordre, établi par Blanchard, dépend de la quantité adsorbée à l'équilibre, le modèle du second ordre suit l'équation (*Wanga & Guo, 2020*):

$$\frac{dq_t}{dt} = K^2(q_e - qt)^2 \quad (I.22)$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et  $qt$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.23)$$

Avec :

$k_2$ : Constante de vitesse du second ordre en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $t/q_e$  en fonction de  $t$  conduit à une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_2 \cdot q_e$ , permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$ .

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle premier-ordre pour de nombreux système d'adsorptions.

### 1.2.7 Etude Thermodynamique

Après avoir étudié l'effet de la température initiale sur l'adsorption, les paramètres thermodynamiques sont alors calculés. Il est établi que les processus d'adsorption dépendent fortement de la température de travail, qui est contrôlée par les paramètres thermodynamiques, notamment la variation d'enthalpie standard ( $\Delta H^0$ , J/mol), la variation d'entropie standard ( $\Delta S^0$ , J/mol) et la variation de l'énergie libre standard de Gibbs ( $\Delta G^0$ , J/mol) des processus d'adsorption.

La variation de l'énergie libre standard de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) est utilisée pour évaluer la spontanéité et la faisabilité des processus d'adsorption. Une valeur négative de  $\Delta G^0$  valide un processus spontané, tandis qu'une valeur  $\Delta G^0$  positive indique un processus non spontané (*Ebelegi, Ayawei, & Wankasi, 2020*).

L'énergie libre standard de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) est calculée par la relation suivante (équation I.24) :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p k_c \quad (I.24)$$

Avec :

T (K) : Température

$R$  (J/mol K) : Constante des gaz parfait (8.314 J/mol K).

$\rho$  (g/L) : densité de l'eau (1000 g/L).

La constante d'équilibre  $k_c$  est déterminée pour chaque température avec l'équation suivante :

$$k_c = \frac{q_e}{c_e} \quad (I.25)$$

$q_e$  (mg/g): Quantité du soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant à l'équilibre

$c_e$  (mg/L): Concentration à l'équilibre du soluté dans la solution

Cette équation évalue les changements de la constante d'équilibre avec les variations de la température.

L'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) peut être décrite comme l'énergie fournie sous forme de chaleur à pression constante lorsque le système n'effectue aucun travail supplémentaire. Dans l'étude de l'adsorption, le changement d'enthalpie donne un aperçu sur le type de la réaction d'adsorption. En effet, une valeur négative de  $\Delta H^\circ$  implique un processus d'adsorption exothermique tandis qu'une valeur positive de  $\Delta H^\circ$  est indicative d'un processus endothermique (*Tran, Hoang, & Huynh, 2020*).

De même, la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) désigne le type de processus d'adsorption (chimique ou physique). La physisorption correspond aux valeurs absolues de l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) comprises entre 2 et 30 kJ/mol, tandis que la chimisorption correspond aux valeurs comprises entre 40 et 200 kJ/mol (*Rápó & Tonk, 2021*).

L'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), permet de mettre en évidence le désordre à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat et enfin la spontanéité et la réversibilité de la réaction (*Rápó & Tonk, 2021*).

En effet, au cours de l'adsorption des molécules de colorant, au fur et à mesure de l'augmentation de la température, la valeur de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) peut augmenter ou diminuer. Les molécules avant l'adsorption peuvent se déplacer en trois dimensions, mais lorsqu'elles sont adsorbées sur la surface, leur mouvement est restreint vers la surface, et leur désordre diminue, ce qui entraîne la baisse de l'entropie indiquant un processus exothermique. Ce phénomène peut également être expliqué par le fait que la solubilité des colorants augmente à des températures plus élevées tandis que les interactions adsorbat-adsorbant diminuent, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption (*Ali, et al., 2020*). L'augmentation de l'entropie et de l'enthalpie indique un processus endothermique (*Boulika, et al., 2023*).

L'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) sont calculées à partir de l'équation de Van't Hoff citée ci-dessous (*Boulika, et al., 2023*):

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (I.26)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.27)$$

## I.2.8 Matériaux adsorbants utilisés pour l'élimination des colorants

Un très grand nombre d'études traitent l'utilisation, la classification, l'efficacité et les propriétés des différents adsorbants pour l'élimination des colorants, car ils font partie des principaux facteurs d'influence du processus d'adsorption. En effet, ces dernières années, les recherches se sont concentrées sur l'utilisation d'adsorbants nouveaux, alternatifs, rentables, respectueux de l'environnement et écologiques pour remplacer les adsorbants couramment utilisés comme le charbon actif (*Zhou, Lu, Zhou, & Liu, 2019*).

Compte tenu du fait que les processus d'adsorption devant avoir une efficacité d'élimination élevée, même à l'état de traces, il est primordial d'étudier et de développer de nouveaux adsorbants ayant de meilleures propriétés, peu coûteux et facilement accessibles. Ces adsorbants peuvent être obtenus à partir de déchets agricoles ou animaux, ou de sous-produits industriels. Tous les adsorbants, par leur nature intrinsèque, ont des groupes fonctionnels qui jouent un rôle clé dans l'adsorption par conséquent, le type d'adsorbant est un facteur clé dans le processus d'élimination des déchets.

Un nombre important d'adsorbants ont été étudiés pour assainir les eaux contaminées par des colorants tel que : les argiles (*Wang, Wang, & Chen, 2019*) (*Ngulube, Gumbo, Masindi, & Maity, 2017*), le chitosane (*Lipatova, Makarova, & Yusova, 2018*) (*Murcia-Salvador, et al., 2019*), la cyclodextrine (*Pellicer, et al.*), les coquilles d'œufs (*Rápó, et al., 2020*), les écorces d'orange (*Ahmed, Mashkoor, & Nasar, 2020*), la cellulose (*Maleš, Fakin, Bračič, & Gorgieva, 2020*), la laine (*Khamis, Ibrahim, Jumean, Sara, & Atallah, 2020*), les billes de son de riz (*Hong, Yu, Lee, & Ma, 2021*), les graines (*Alghamdi & El Mannoubi, 2021*), les carapaces de crevette (*Doan, Tran, Wang, & Wang, 2020*).

Avec l'augmentation du nombre d'adsorbants utilisés, leur classification et leur triage sont devenus indispensables. Les différents types d'adsorbants peuvent être classés de plusieurs façons. Cependant, la plus courante est énumérée ci-dessous (*Crini, Lichtfouse, Wilson, & Morin-Crini, 2019*).

Nous pouvons distinguer cinq grandes catégories de nouveaux adsorbants (Rápó & Tonk, 2021):

- Argile/zéolites et composites ;
- Les biosorbants ; comprennent outre le chitosane, la cyclodextrine, la biomasse et leurs composites.
- Les déchets solides agricoles ; comprennent la sciure, l'écorce et d'autres matériaux tels que la fibre de coton, les résidus de café/thé, la balle de riz, différentes pelures de légumes et de fruits et leurs composites.
- Les sous-produits industriels et leurs composites ; comprennent les boues d'hydroxyde métallique, les cendres volantes et les boues rouges.
- Les adsorbants micellaires. Les nanomatériaux et les structures métallo- organiques sont des exemples d'adsorbants micellaires.

### I.3 Les nanoparticules de chitosane

L'application de la nanotechnologie à la purification de l'eau et à l'assainissement de l'environnement présente un grand potentiel car les méthodes conventionnelles ne fournissent pas toujours des solutions économiques pour l'élimination des polluants. Afin de surmonter les limites des adsorbants conventionnels, des adsorbants de nouvelle génération (nano adsorbants) ont été introduit pour le traitement des effluents (*Thirunavukkarasu, Nithya, & Sivashankar, 2020*). Ces nano-adsorbants possèdent des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, ce qui les rend de meilleurs adsorbants que leur matériau correspondant (*Rashbari, et al., 2022*). Les nano adsorbants ont un énorme potentiel pour l'assainissement des polluants de l'air et des eaux usées et ouvrent le champ des applications environnementales (*Rajendran, et al., 2022*) en raison de leur grande capacité d'adsorption, de leur grande résistance à la chaleur et aux produits chimiques pour l'élimination des contaminants organiques et inorganiques (*Osagie, et al., 2021*).

Les nanoparticules sont regroupées en deux catégories : organiques et inorganiques. Les nanoparticules inorganiques ont acquis une importance significative en raison de leur capacité à résister à des conditions de traitement défavorables.

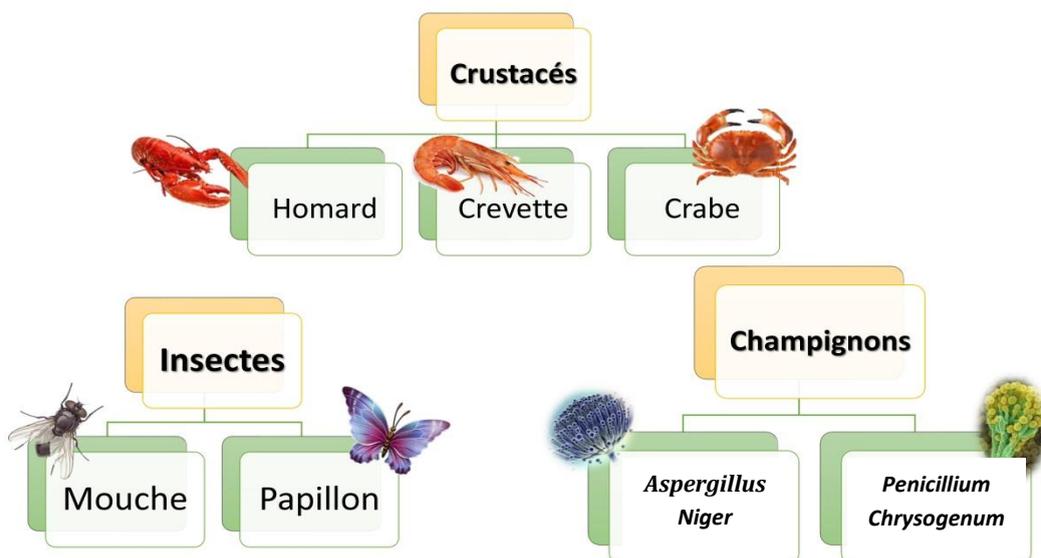
En raison de leurs uniques caractéristiques électroniques, métalliques et structurales, les nanomatériaux organiques comme les nanotubes de carbone, les nanoparticules à base de lipides et les nanoparticules de polymères possèdent des applications polyvalentes (*Divya & Jisha, 2018*).

Les nanoparticules de polymère sont des particules de moins de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre qui sont préparées à partir de polymères naturels ou synthétiques. Elles sont utilisées en raison de leur stabilité et de la facilité de modification de leur surface. Les nanoparticules biopolymériques présentent des avantages supplémentaires, comme la disponibilité, la biodégradabilité, la biocompatibilité et la non-toxicité. Récemment, les nanoparticules à base de polymère biodégradable tel que le CS ont été largement étudiées et appliquées dans différents domaines.

### I.3.1 Chitine et chitosane

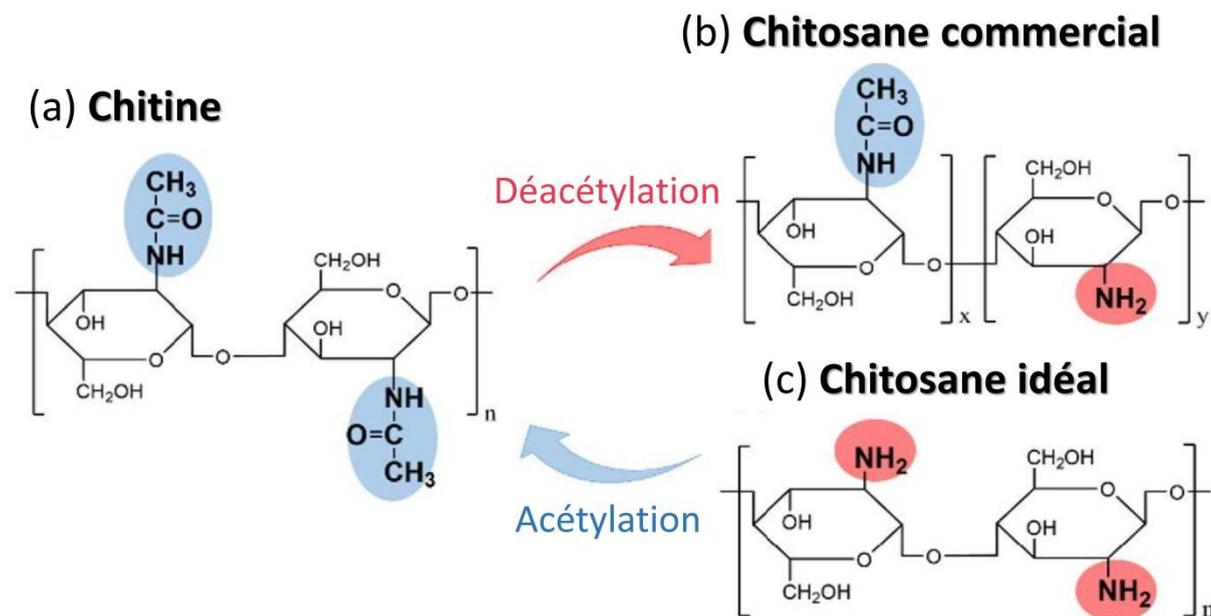
La chitine, le second polysaccharide naturellement abondant est un composé blanc, dur, inélastique et azoté qui est un sous-produit de l'industrie de la pêche (figure I-6). Son abondance mondiale est estimée entre  $10^{10}$  et  $10^{12}$  tonnes par an, dont environ 75 % proviennent d'espèces marines (*da Silva Alves, Healy, Pinto, Cadaval, & Breslin, 2021*).

La chitine est le principal composant de la carapace des crustacés tels que les crevettes, les crabes et les homards (figure I-6), et on la trouve également dans les exosquelettes des mollusques et des insectes ainsi que dans les parois cellulaires de certains champignons (*Saravanan, et al., 2023*) (*Wan, Xu, & Mao, 2020*). La structure chimique de la chitine et du chitosane est constituée de plusieurs centaines à plus de mille unités de D glucose liées en  $\beta$  (1-4) (*Saravanan, et al., 2023*).



**Figure I-6** Exemples de teneur en chitine provenant de différentes sources (*da Silva Alves, Healy, Pinto, Cadaval, & Breslin, 2021*).

Le chitosane,  $\beta$  (1-4) lié 2-amino-2-désoxy-b-D-glucopyranose, est un dérivé N-désacétylé de la chitine obtenue par transformation des groupes acétamides en groupes amino primaires (figure I-7) (*Mittal, et al., 2018*). Cependant, la désacétylation de la chitine n'est presque jamais complète et le CS ou la chitine désacétylée contiennent encore des groupes acétamides. La chitine et le CS contiennent 5 à 8% d'azote, qui se présente sous forme de groupements amines acétylés dans la chitine et de groupements amines aliphatiques primaires dans le CS, ce qui rend la chitine et le CS adaptés aux réactions typiques des amines (*Wang & Zhuang, 2022*), mais le CS est chimiquement plus actif que la chitine en raison de la présence de groupements hydroxyles primaires et secondaires sur chaque unité répétée et du groupement amine sur chaque unité désacétylée (figure I-7). Ces groupes réactifs sont facilement sujets à des modifications chimiques pour améliorer les propriétés mécaniques et physiques du CS.



**Figure I-7** Structure chimique de la chitine (a), du chitosane (b) et du chitosane idéale (c) (*Wang & Zhuang, 2022*).

Les propriétés innées de ce polysaccharide, telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, la bioactivité, la biorésorption, la non-toxicité et les propriétés de bonne adsorption, font de ces matériaux, des biomatériaux essentiels et très appropriés et attirent beaucoup l'attention de l'industrie en tant qu'alternatives probables aux polymères synthétiques. (*Aramesh, Reza Bagheri, & Bilal, 2021*).

## I.3.2 Propriétés physicochimiques

### I.3.2.1 Solubilité

La chitine a très peu d'applications car elle est insoluble dans la plupart des solvants. En revanche, le CS a de nombreuses applications car il est facilement soluble dans les solutions acides diluées telles que les acides acétique, formique et lactique à un pH < 6. La solution la plus couramment utilisée est l'acide acétique à 1 %, à un pH d'environ 4 (*Islam, Bhuiyan, & Islam, 2017*). Le CS est un polymère sensible au pH, son pKa est d'environ 6,5.

### I.3.2.2 Poids moléculaire

La chitine et le CS sont considérés comme des biopolymères à haut poids moléculaire. Le poids moléculaire de ces biopolymères varie en fonction de la variation de la matière d'origine et des méthodes de préparation et d'extraction. Le poids moléculaire de ces biopolymères détermine l'application qui leur convient, par exemple, il a été signalé que le CS à faible poids moléculaire a une plus grande activité antimicrobienne (*Tajdini, Amini, Nafissi-Varcheh, & Faramarzi, 2010*); (*Oliveira, et al., 2014*). La détermination du poids moléculaire du CS peut être réalisée par différentes techniques dont la plus importante est la viscosimétrie (figure I-8). Le poids moléculaire du CS peut varier de 100 à 2000 kDa. Le CS de faible poids moléculaire peut être obtenu par des méthodes chimiques, enzymatiques, ou par rayonnements (*Prasanna, Bakshi, Selvakumar, & Kadirvelu, 2020*)-

### I.3.2.3 Degré de désacétylation

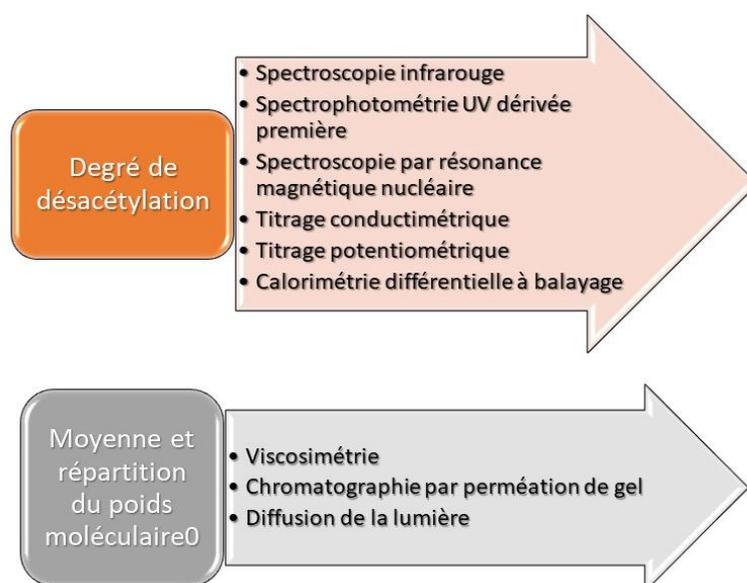
Le degré de désacétylation (DD) est l'un des paramètres les plus importants qui affectent les caractéristiques physiques et chimiques de la chitine et du CS (copolymères), leur activité et leurs applications (*Wang & Zhuang, 2022*). Elle peut être définie comme la fraction molaire de GlcN dans le CS et représenté par l'équation suivante :

$$DD = 100 \times \frac{nGlcN}{nGlcN + nGlcNAc} \quad (I.28)$$

$nGlcN$  : représente le nombre moyen d'unités de D-glucosamine.

$nGlcNAc$  : représente le nombre moyen d'unités de N-acétyl glucosamine.

Par exemple, seuls les échantillons de chitine ayant un DD d'environ 50% sont solubles dans l'eau, alors que ceux ayant un DD plus faible sont insolubles. Les molécules de CS ayant un DD élevé (> 85%) ont une forte charge positive en solution aqueuse avec un pH inférieur à 6. Différentes méthodes ont été proposées pour la détermination du DD du CS (figure I-8).



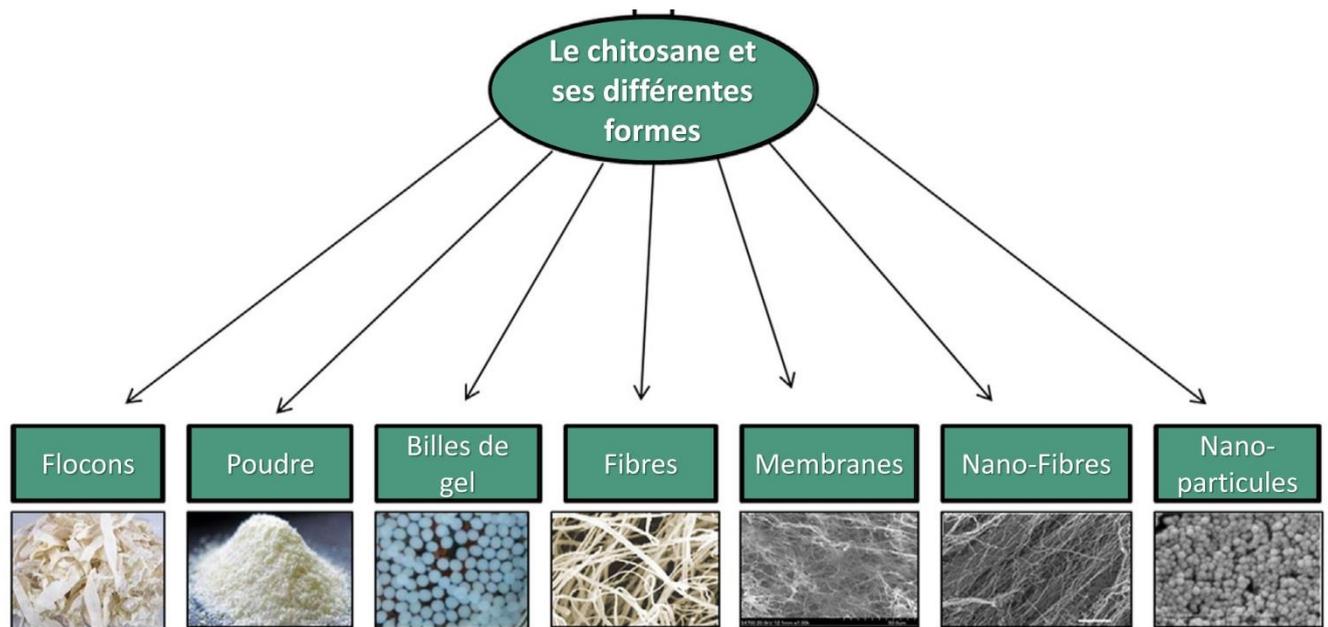
**Figure I-8** Méthodes appliquées pour la détermination du degré de désacétylation et du poids moléculaire moyen du CS (*Hameed, Aravind Raj, Kandasamy, Baghdadi, & Shahzad, 2022*).

### I.3.3 Modification du chitosane

Il est évident que les groupements amines et hydroxyles du CS jouent un rôle essentiel dans l'adsorption des colorants. Toutefois, sa modification est souhaitable afin d'améliorer sa résistance physique, sa solubilité en milieu acide, sa capacité d'adsorption ainsi que sa sélectivité. Cette modification peut être physique et/ ou chimique.

#### I.3.3.1 Modification physique du chitosane

La modification physique du CS et de ses dérivés offre une multitude de choix pour différentes applications. Le CS peut être modifié sous différentes formes (figure I-9) : gel (*Zahid, et al., 2019*), membrane (*Priyadarshi & Rhim, 2020*), billes (*Benamer, et al., 2011*), nanofibres (*Stojanovska, et al., 2016*), Echafaudages 3D (*Sahranavard, Zamanian, Ghorbani, & Shahrezaee, 2020*), nanoparticules (*Ghobadi, Ghobadi, Burkholder, & Habibypour, 2021*)...etc. afin de satisfaire les besoins de diverses applications. Ceci est possible soit en faisant varier les paramètres du processus de synthèse ou par l'adoption de diverses voies de fabrication. La cinétique d'adsorption des colorants dépend de la forme physique du CS. Une taille plus petite et une plus grande surface de l'adsorbant améliore le taux d'adsorption. De même, une porosité plus élevée dans la structure physique de l'adsorbant est également utile pour augmenter le taux d'adsorption ou encore réduire le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.



**Figure I-9** Présentation des différentes formes de CS (*Pal, Pal, Nakashima, & Yadav, 2021*).

La réticulation physique est une méthode simple et efficace pour la modification du CS. Elle tire parti des interactions physiques (les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques et les interactions hydrophobes) plutôt que des liaisons chimiques pour la formation d'une structure de réseau tridimensionnelle (*Hu, Wang, Xiao, Zhang, & Wang, 2019*). La modification physique du CS peut être induite par :

- Variation du pH : Des hydrogels de CS physiquement réticulés peuvent être obtenus en exposant des solutions de CS/acide acétique à des conditions alcalines. La neutralisation des groupements amine du CS réduit la répulsion électrostatique entre les chaînes. Pendant ce temps, des interactions hydrophobes et des liaisons hydrogène sont formées, induisant ainsi la formation d'hydrogels physiquement réticulés. Le NaOH (a.q.),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (a.q.), l'urée (a.q.), et l'ammoniac (g) sont les alcalins les plus couramment utilisés (*Wang & Zhuang, 2022*).
- Variation de la température : La solution aqueuse thermosensible CS/alcalin/urée se transforme en gel à une température élevée. Sa gélification thermique provient de l'équilibre entre les interactions intermoléculaires. Une température plus élevée est favorable à la formation de liaisons H inter/intramoléculaires entre les molécules de CS entraînant sa gélification (*Rajabi, McConnell, Cabral, & Ali, 2021*).

- Agents de réticulation ionique : La structure de réseau réticulée du CS peut également être obtenue en utilisant des réticulants ioniques, tels que le TPP, le phosphate de glycérol et l'acide tannique. Le TPP est un agent de réticulation ionique couramment utilisé pour la modification du CS. Le mélange de la solution de TPP et de celle du CS, induit une gélification ionique entre le TPP chargé négativement et le CS chargé positivement via une interaction électrostatique. (*Naskar, Sharma, & Kuotsu, 2019*).
- Poly anions : En tant que biopolymère cationique, le CS peut facilement former des gels complexes poly électrolytes avec d'autres poly anions d'origine naturelle (par exemple, l'alginate) ou d'origine synthétique (par exemple, l'acide poly acrylique) par interaction électrostatique (*Shao, et al., 2021*).

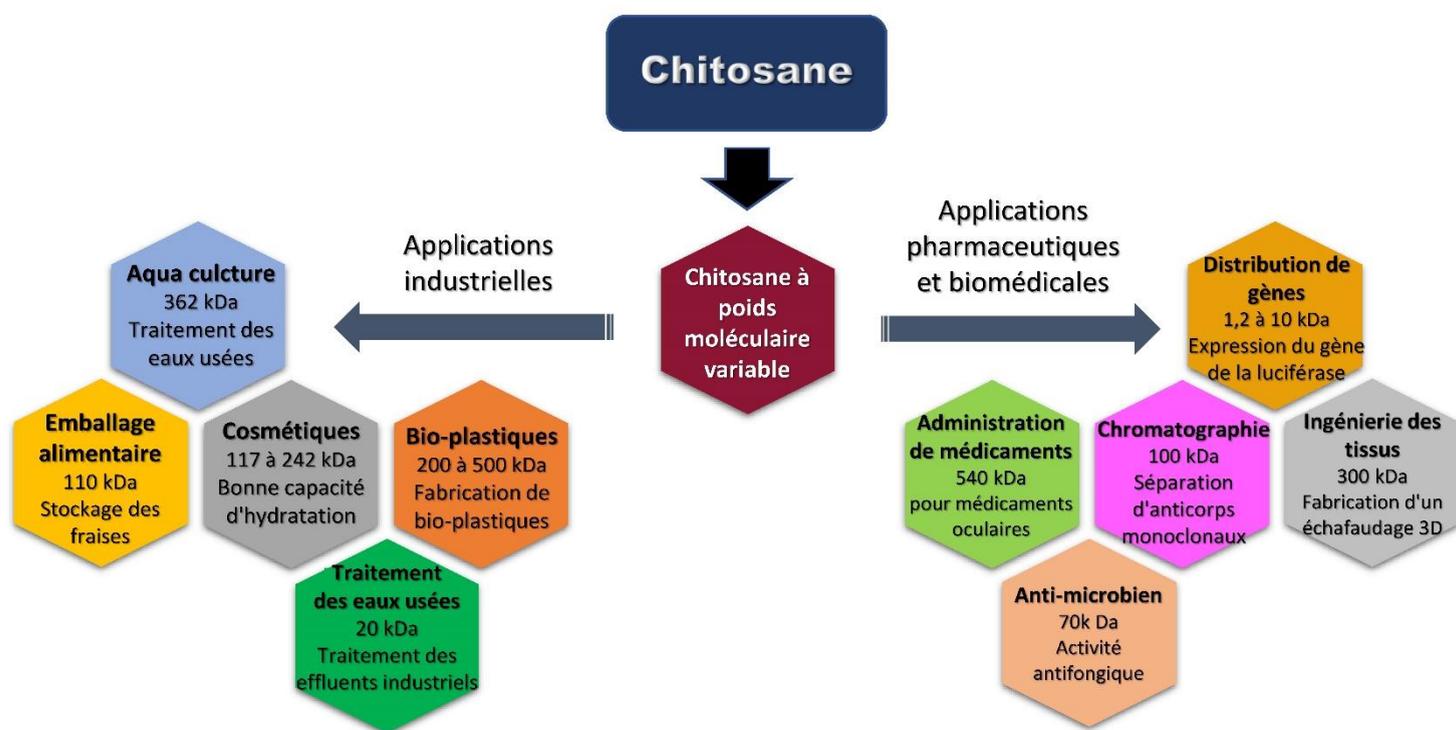
### **I.3.3.2 Modification chimique du chitosane**

Les groupements fonctionnels proéminents dans le squelette du CS comprennent C2-NH<sub>2</sub>, C3-OH et C6-OH, ainsi que les liaisons glycosidiques  $\beta$  (1- 4). Ces groupements fonctionnels confèrent au CS de nombreuses positions modifiables pour le greffage, la réticulation et la dégradation, formant des dérivés de CS polyvalents. Ces dérivés peuvent non seulement conserver les principales propriétés uniques du CS, mais aussi améliorer sa solubilité, sa sensibilité au pH, sa charge électrostatique, sa porosité, sa résistance mécanique, ... etc (*Wang & Zhuang, 2022*).

#### **I.3.3.2.1 Dégradation ou dépolymérisation du chitosane**

Le CS est intrinsèquement un polymère à longue chaîne, ayant un poids moléculaire très élevé. Les propriétés du CS varient en fonction de son poids moléculaire et de son DD (*Morin-Crini, Lichtfouse, Torri, & Crini, 2019*). En conséquence, diverses applications du CS exigent souvent que le polymère se situe dans une certaine plage de poids moléculaire (figure I-10). Il est donc impératif de réduire son poids moléculaire afin d'améliorer son champ d'application.

La dégradation du CS peut être réalisée par un traitement acide/alcalin ou encore par rayonnements ionisants tels que les rayonnements gamma. Au cours du processus d'hydrolyse, la viscosité de la solution peut être contrôlée pour déterminer le poids moléculaire.



**Figure I-10** Applications du CS ayant différents poids moléculaires dans divers domaines.  
(Pandit, Indurkar, Deshpande, Jaina, & Dandekar, 2021)

Cependant, la méthode d'hydrolyse chimique du CS présente plusieurs inconvénients à savoir, un temps de traitement long, une faible productivité ainsi que la formation de déchets chimiques toxiques.

Le traitement par rayonnement est la méthode la plus prometteuse, car le processus est simple, il est effectué à température ambiante et ne nécessite aucune purification du produit après le traitement. Il s'agit d'un outil puissant qui peut être utilisé pour réduire le poids moléculaire par un mécanisme de scission des liaisons glycosidiques  $\beta$  (1-4) de la chaîne sans provoquer d'altération de la structure principale du squelette du CS. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité de dégradation du CS par irradiation tels que : l'état du CS (état solide ou en solution), la dose d'irradiation, le débit de dose, la présence de composants générateurs d'hydroxyle ( $H_2O_2$ ).

#### I.3.3.2.2 Modification par greffage

Une multitude de ligands et de groupements fonctionnels ont été greffés chimiquement au CS pour former divers dérivés du CS. Selon les types des groupements fonctionnels, les dérivés de CS peuvent être classés en dérivés de CS thiolés, dérivés de CS d'acides carboxyliques (*Benamer-Oudih, et al., 2022*), dérivés de CS quaternisés, etc. De nombreuses revues ont résumé les dérivés du CS selon cette méthode de classification (*Negm, Hefni, Abd-Elaal, Badr, & Abou Kana, 2020*)

#### I.3.3.2.3 Modification par réticulation

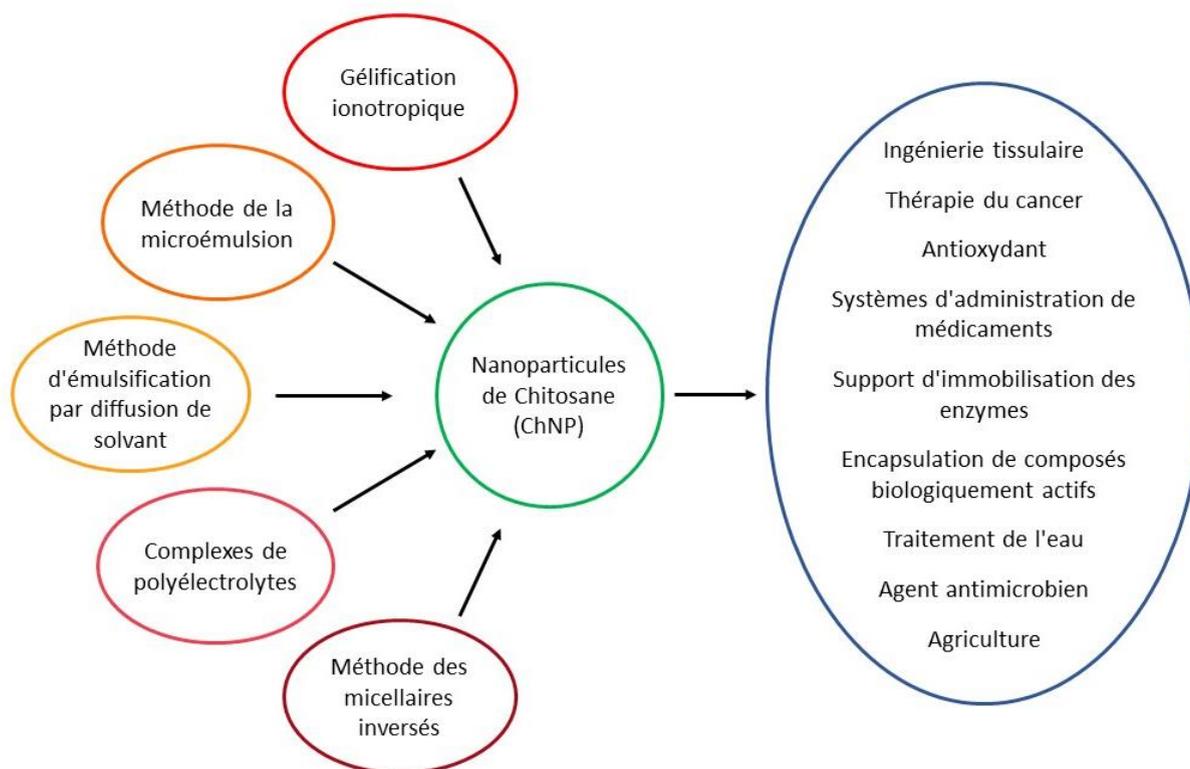
Comparée à la réticulation physique, la réticulation chimique confère au CS une meilleure stabilité dans les conditions acides. Cette stabilité du CS chimiquement réticulé provient de la liaison covalente. Il présente également une résistance mécanique plus élevée en raison de l'interaction plus forte.

Le CS peut être réticulé en utilisant des agents de réticulation tels que la glutaraldéhyde, l'épichlorhydrine et l'éther diglycidyle d'éthylène glycol. Ces réticulants ciblent principalement les groupements amines et les groupements hydroxyle du chitosane et relient de manière covalente différents polymères ou différentes positions d'un même polymère.

### I.3.4 Les Méthodes de synthèse des nanoparticules de chitosane

Les nanoparticules de CS ont été décrites pour la première fois en 1994, lorsque Ohya, et al., ont proposé l'administration intraveineuse du 5-fluorouracile, un médicament anticancéreux, porté par des nanoparticules de CS obtenues par émulsification et réticulation (*Ohya, Shiratani, Kobayashi, & Ouchi, 1994*). Depuis lors, ces systèmes ont été largement étudiés pour l'administration de médicaments et la formulation originale a été soit utilisée pour d'autres applications, soit modifiée par l'application de différentes méthodes de préparation (*Calvo, Remunan-Lopez, Vila-Jata, & Alonso, 1997*); (*Erbacher, Zou, Bettinger, Steffan, & Remy, 1998*); (*El-Shabouri, 2002*).

En outre, de nombreux chercheurs ont développé de nouvelles formulations de nanoparticules de CS qui comprenaient des matériaux secondaires formant une matrice (*Du, et al., 2004*); (*Sarmiento, et al., 2006*), (*Grenha, et al., 2010*). En particulier, des méthodes variées ont été développées, impliquant principalement l'émulsification, différents types de coacervation, ou même de légères modifications de ceux-ci. La représentation schématique des différentes méthodes de synthèse des ChNs est illustrée à la figure I-11.

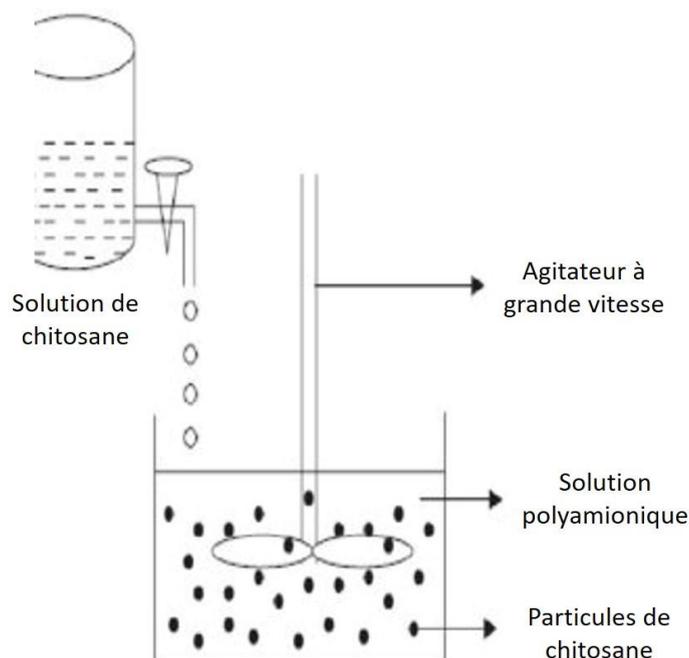


**Figure I-11** Représentation schématique des différents modes de synthèse des ChNs et leurs différentes applications (*Divya & Jisha, 2018*).

#### 1.3.4.1 La gélification ou réticulation ionique

La gélification ionique (GI) ou réticulation ionique est une technique qui permet la synthèse de nanoparticules et de microparticules par des interactions électrostatiques entre deux espèces ioniques dans certaines conditions. Au moins une des espèces doit être un polymère.

La réticulation ionique a été décrite pour la première fois par Calvo et al. (*Calvo, Remunan-Lopez, Vila-Jata, & Alonso, 1997*). Les auteurs ont présenté une étude détaillée pour la synthèse de nanoparticules de CS en présence de tripolyphosphate de sodium (TPP). Cette réaction particulière tire parti du comportement cationique du CS en présence d'acides dilués et du caractère poly anionique du TPP. Dans la méthode de gélification ionique, le CS est dissous dans une solution aqueuse acide pour obtenir le cation du CS. Cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte sous agitation constante à une solution de TPP polyanionique. Les molécules de CS ont un groupement  $\text{NH}_3^+$  abondant qui peut réagir avec les ions phosphoriques du TPP chargés négativement pour former des nanoparticules de CS réticulées.



**Figure I-12** Représentation schématique de la préparation de nanoparticules de CS par la méthode de gélification ionique

Lors de la préparation des nanoparticules, trois types de phénomènes ont été observés : la solution, l'agrégation et la suspension opalescente. La dernière étape indique l'achèvement du processus.

Les bases de la procédure utilisée par Calvo et al. sont encore inaltérées aujourd'hui et ont été appliquées à différentes paires de contre-ions. Des polymères tels que le CS, l'alginate, la carboxy méthyl cellulose et la gomme gellane et des espèces ioniques tels que les sels de sodium, de calcium et de magnésium ont été combinés (*Pedroso-Santana & Fleitas-Salazar, 2020*).

#### I.3.4.1.1 Les avantages de la méthode

La procédure de réticulation ionique ne nécessite pas d'équipement coûteux ou des réactifs coûteux, et la technique est relativement rapide (peut être réalisé en moins de 10 h). Les conditions de la synthèse peuvent être ajustées pour obtenir des nanoparticules ou des microparticules, modifier le ratio des réactifs, ajouter un stabilisateur, etc.

Les avantages des nanoparticules et des microparticules obtenues par cette réticulation ionique placent cette méthode parmi celles qui sont choisies pour des applications biologiques. L'utilisation des polymères et de réactifs biocompatibles garantissent un intérêt préliminaire pour

la formulation. La caractérisation des particules en termes de taille, de forme, de potentiel zêta fournit une connaissance précise du système et permet d'estimer son comportement à long terme.

Le potentiel élevé de la procédure de GI permettra de la maintenir en vigueur en même temps que des méthodes plus modernes ou automatisées, en tant que variante abordable et cohérente.

#### I.3.4.1.2 Inconvénients de la méthode de gélification ionotropique

Le seul inconvénient des nanoparticules de TPP/CS est leur faible résistance mécanique.

### I.3.5 Caractérisation des nanoparticules de chitosane

Après préparation du système particulaire du CS, des paramètres tels que la taille des particules, le potentiel zêta, les caractéristiques morphologiques et de surface et les propriétés spécifiques de la surface sont analysés.

**Tableau I-3** : Méthodes couramment utilisées pour caractériser les ChNs (*Benettayeb, et al., 2023*).

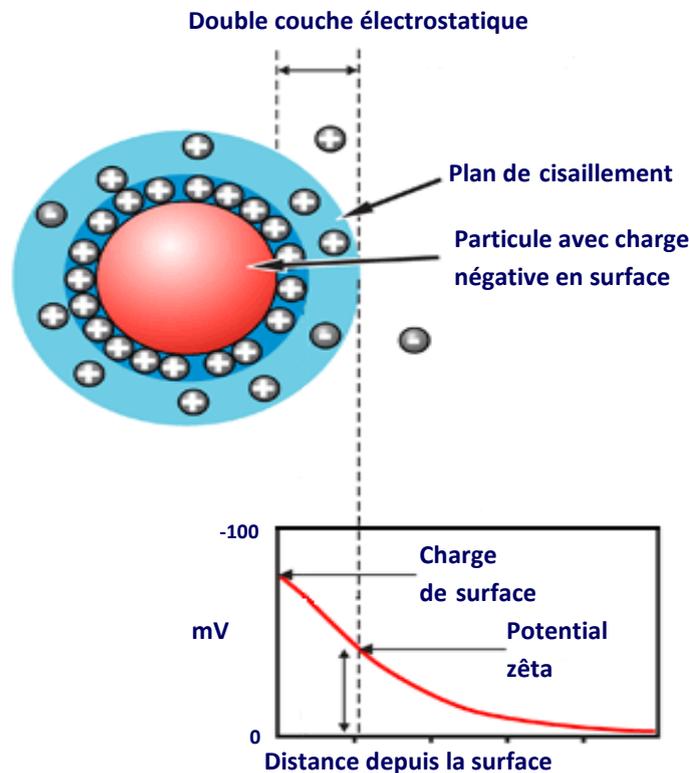
<i>Microscopie électronique à transmission (TEM)</i>	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	<i>Diffraction des rayons X (XRD)</i>
Utilisés pour examiner la taille, la forme et la morphologie des ChNs	Utilisés pour détecter ou identifier les groupements fonctionnels des ChNs,	Utilisé pour examiner la cristallinité du CS et des ChNs
<i>Microscopie à force atomique (AFM)</i>	<i>Diffusion dynamique de la lumière (DLS)</i>	<i>Microscopie électronique à balayage SEM et SEM-EDX</i>
Utilisé pour visualiser la nature rugueuse des ChNs,	Utilisé pour déterminer la taille des ChNs.	Analyse la forme et le type de surface utilisée pour déterminer la morphologie des ChNs.

La propriété physique la plus importante des nanoparticules est la taille des particules. La mesure de cette propriété est essentielle au succès de la technique employée pendant la synthèse.

Le potentiel zêta, qui reflète les charges électriques de surface des particules, est déterminé à l'aide du Zetasizer, qui applique le principe de l'électrophorèse. Un champ électrique est appliqué à travers les particules dispersées, dans lequel les particules vont migrer vers l'électrode chargée en sens inverse avec une vitesse proportionnelle à la valeur du potentiel zêta. L'amplitude du potentiel zêta reflète le degré de répulsion électrostatique entre les particules

chargées. Pour un système de dispersion, un haut degré de potentiel zêta, négatif ou positif, indique la résistance des particules à l'agrégation, et cela dénote un système stable.

Définition du potentiel zêta : Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entourent quand elle est en suspension ou en solution. En effet, lorsque celle-ci est en mouvement dans un liquide, elle s'entoure d'ions organisés en une « double couche électrique » : - une partie des ions s'accroche à la particule formant ainsi une couche d'ions adhérents dite couche dense. - l'autre partie des ions forme une couche non liée dite diffuse.



**Figure I-13** Schéma de la double couche et du potentiel Zêta [[www.malvernpanalytical.com](http://www.malvernpanalytical.com)]

Le « plan de cisaillement » délimite ces deux couches. C'est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement qui définit le potentiel Zêta (figure I-13). Ce potentiel représente la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules. Sa mesure apporte donc une compréhension des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et une solution d'amélioration de la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions. La mesure du potentiel zêta a des applications importantes pour une large variété d'industries : industrie pharmaceutique, industrie cosmétique, industrie agroalimentaire, industrie céramique, industrie électronique, industrie chimique et de spécialités chimiques, traitement des eaux, industrie des nanotechnologies ...etc.

### I.3.6 Applications des nanoparticules de chitosane

Les ChNs sont des matériaux naturels dotés d'excellentes propriétés physico-chimiques, antimicrobiennes et biologiques, qui en font un matériau supérieur respectueux de l'environnement et dont la bioactivité ne nuit pas aux êtres vivants (*Khalaf, et al., 2023*). Grâce à ces propriétés uniques, les ChNs trouvent un large éventail d'applications. Certaines d'entre elles sont citées ci-dessous :

#### I.3.6.1 L'ingénierie tissulaire et médecine régénérative

Ces deux domaines sont les champs obligatoires du génie biomédical dans lequel les substituts tissulaires naturels et synthétiques se développent en utilisant des plates-formes nouvelles et efficaces, telles que les ChNs (*Shoueir, et al., 2021*), (*Becerra, Rodriguez, Noris-Suarez, & Gonzalez, 2022*).

#### I.3.6.2 Diagnostic et traitement du cancer

Malgré le succès de l'utilisation des nanocristaux semi-conducteurs dans le traitement des cancers, il se pose le problème de la cytotoxicité de leur composition en métaux lourds. Les nanoparticules de CS, en raison de leur nature non toxique, gagnent en importance à cet égard. L'activité anticancéreuse des ChNs peut être attribuée à leur petite taille (*Li, Wang, Feng, Chen, & Gao, 2022*) (*Sheikh, Mohamed, Alhakamy, & Kesharwani, 2022*).

#### I.3.6.3 Relargage de médicaments

Au cours des dernières décennies, les ChNs ont été largement utilisés pour la libération contrôlée de nombreuses biomolécules, allant des petites molécules médicamenteuses aux grandes biomolécules, tels que les protéines et les acides nucléiques (*Yadav, et al., 2020*), (*Mortezaee, et al., 2021*).

#### I.3.6.4 L'immobilisation des enzymes

L'immobilisation des enzymes est généralement possible avec le CS en raison de sa résistance chimique supérieure et de l'absence d'interaction des cations métalliques avec l'activité de l'enzyme. Le CS est idéal pour l'immobilisation d'enzymes en raison du groupement amine présent dans le composé (*Nageswararao & Babu, 2019*), (*Alver & Metin, 2017*).

#### I.3.6.5 Encapsulation de composés biologiquement actifs

Basé sur ces caractéristiques favorables, le CS a été largement utilisé comme un matériau d'emballage biodégradable et pour l'encapsulation et la livraison de plusieurs ingrédients naturels. Les nanoparticules de CS chargées de substances bioactives ont été très productives au cours de la dernière décennie. Les plus remarquables des molécules bioactives encapsulées dans l'industrie alimentaire sont les huiles essentielles (HE) (*Maleki, Woltering, & Mozafari, 2022*),

les antioxydants (*Piran, Khoshkhoo, & Hosseini, 2020*), les vitamines (*Rosales-Martínez, Cornejo-Mazon, Arroyo-Maya, & Hernandez Sanchez, 2018*), les conservateurs alimentaires (*Ghasemi, Jafari, Assadpour, & Khomeiri, 2018*) et les micro-organismes. (*Calinoiu, Stefanescu, Pop, Muntean, & Vodnar, 2019*), (*Jantarathin, Borompichaichartkul, & Sanguandeeekul, 2017*).

#### 1.3.6.6 Agriculture

Les ChNs peuvent être appliquées comme protecteurs (nano pesticides) et vecteurs (fongicides, insecticides, herbicides, hormones végétales et acides nucléiques) (*Das & Pattanayak, 2020*). En particulier, l'utilisation de ChNs comme vecteur est d'un intérêt majeur car elle permet de charger et de protéger le produit d'intérêt de l'environnement et le libérer vers le site cible d'absorption des plantes (*Maluin & Hussein, 2020*).

Les ChNs ont également un effet significatif sur la croissance et le développement de diverses plantes comme le riz (*Ur Rahim, et al., 2021*), le café (*Ha, Nguyen, Wang, & Nguyen, 2019*), le maïs (*Choudhary, Joshi, Kumari, Kumaraswamy, & Saharan, 2017*), la fraise (*Saavedra, Figueroa, Poblete, Cherian, & Figueroa, 2016*), l'orchidée (*Kananont, Pichyangkura, Chanprame, Chadchawan, & Lim-panavech, 2010*).

#### 1.3.6.7 Utilisation des ChNs pour l'adsorption des polluants

En raison de ses nombreux groupements fonctionnels (amines et hydroxyle, ainsi que d'autres groupes fonctionnels de greffage), les ChNs peuvent être utilisées pour éliminer divers polluants des solutions aqueuses par adsorption, y compris les polluants inorganiques (les métaux lourds, les radionucléides, les nitrates, les phosphates, les borates et les fluorures) et les polluants organiques (les colorants, les produits pharmaceutiques...). Etant biodégradable, le CS n'entraîne pas de pollution supplémentaire de l'environnement. En plus de sa nature écologique, il possède également des propriétés antibactériennes qui renforcent son utilisation en tant qu'adsorbant pour le traitement de l'eau (*Benettayeb, et al., 2023*).

*Zareie et al. 2013*, ont étudié la préparation de nano chitosane pour l'élimination des ions de cuivre en solutions aqueuses. Le nanochitosane a été préparé par gélification ionique et caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB). L'absorption maximale de Cu (II) a été enregistrée à pH = 6. Les données d'équilibre du Cu (II) ont été bien adaptées au modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 33,33 mg/ g à 25°C. Il a été conclu que ChNs avait un grand potentiel pour éliminer différentes concentrations de Cu (II) en solution aqueuse (*Zareie, Najafpour, & Sharifzadeh baei, 2013*).

**Kwok et al. 2014**, ont étudié l'élimination de l'arsenic dans l'eau en utilisant le CS et le nanochitosane. L'adsorption à l'équilibre ainsi que la cinétique d'adsorption de l'arsenic sur le nanochitosane en fonction du pH, de la taille des particules d'adsorbant, la concentration d'adsorbant ainsi que la présence d'anions compétitifs ont été étudiés et simulés avec quatre isothermes classiques (**Kwok, Len, Chen, & Gordon, 2014**).

**Liu et al. 2015**, ont étudiés les performances d'élimination de l'arsenic dans l'eau par les nanoparticules des chitosane magnétiques (MCNP). Les résultats montrent que les MCNP ont une excellente capacité à éliminer l'As(V) et l'As (III) de l'eau dans une large gamme de concentrations initiales, les MCNP éliminent rapidement l'arsenic avec plus de 95% de l'arsenic adsorbé dans les 15 premières minutes, et l'ensemble du processus s'adapte bien au modèle d'ordre pseudo secondaire. Le modèle de Langmuir s'adapte mieux aux données d'équilibre que le modèle isotherme de Freundlich et les capacités maximales d'adsorption de l'As(V) et de l'As (III) étaient de 65,5 mg/g et 60,2 mg/g, respectivement (**Liu, et al., 2015**).

**Shajahan et al. 2017**, ont préparés des nanoparticules de chitosane d'origine fongique et ont évalué leur efficacité d'adsorption envers divers colorants commerciaux tels que Remazol Brilliant Blue, Methyl Orange, Disperse Red 13, Naphthol Blue Black and Chicago, Sky Blue 6B. Les résultats indiquent que les ChNs fongique peuvent être utilisées comme adsorbants efficaces dans le traitement des effluents industriels (**Shajahan, et al., 2017**).

**Ali et al. 2018**, ont utilisé des ChNs pour l'élimination du Fe (II) et du Mn (II) avec une capacité d'adsorption de 116,2 mg/g et 74,1 mg/g, respectivement. La concentration de l'adsorbant était variée de 0,5-15 g/l (Ali, Aboelfadl, Selim, Khalil, & Elkady, 2018). Basaad et al. (2016) ont rapporté également l'adsorption de Fe (II) et Mn (II) avec une efficacité de 99,94 % et 80,85 %, respectivement (**AbdElhakeem, Ramadan, & Basaad, 2016**).

Des nanocomposites de chitosane magnétique réticulées au glutaraldéhyde ont été préparés pour l'élimination du cristal violet et du rouge acide (**Massoudinejad, Rasoulzadeh, & Ghaderpoori, 2019**). Le cristal violet a été adsorbé avec une efficacité de 72% et une capacité d'adsorption de 333,3 mg/g pour une AD de 1g/l, et un temps de contact de 140 min, tandis que la capacité d'adsorption du rouge acide était de 90,06 mg/g.

**Alyasi et al. 2022**, ont comparés l'adsorption du cadmium sur des billes de CS et sur du nanochitosane. Les deux capacités d'adsorption du cadmium sont extrêmement élevées avec 1,65 mmol Cd/g de billes de CS et 1,90 mmol Cd/g de nano chitosane. Le nano chitosane présentait une absorption supérieure de 15%. Plusieurs modèles cinétiques ont été comparés et la cinétique des billes de CS et du nano chitosane suivaient de très près les modèles du pseudo second ordre

et d'Elovich, mais l'absorption du cadmium sur le nano chitosane était plus rapide (*Alyasi, Mackey, & McKay, 2022*).

*Abomosallam et al. 2022*, ont préparés des ChNs à partir de carapaces de crevettes. Ces nanoparticules ont été évaluées comme biosorbants pour l'élimination de Pb (II), Cd (II), Ni (II), Cu (II) et Mn (II) en solutions aqueuses. Les effets du temps de contact, du pH, de la température et de la concentration en ions métalliques sur la performance d'adsorption des nanoparticules ont été étudiés dans un système d'adsorption en batch pour chaque ion métallique. Les données d'adsorption concordent bien avec la cinétique de pseudo-second ordre et le modèle isothermique de Langmuir. L'analyse thermodynamique montre que le processus d'adsorption était endothermique et spontané à haute température pour tous les ions métalliques, à l'exception de Pb (II) qui a montré un comportement spontané à basse température (*Abomosallam, Elalfy, Zheng, & al., 2022*).

## I.4 Méthodologie des plans d'expériences

L'objectif des plans d'expériences est de choisir au mieux les expériences à réaliser pour découvrir les règles d'évolution d'une grandeur d'intérêt en fonction de variables opératoires. Ces règles se traduisent le plus souvent par une formule mathématique. Les formules trouvées sont essentiellement pratiques c'est-à-dire qu'elles donnent une représentation mathématique approchée du phénomène dans une région limitée de l'espace expérimental (*Goupy & Creighton, 2006*) (*Goupy, 2017*).

### I.4.1 Principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Diminution du nombre d'essais
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs
- Détection des interactions entre facteurs
- Modélisation des réponses étudiées
- Précision optimale des résultats

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié (*Durakovic, 2017*).

### I.4.2 Les plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences est un ensemble de techniques complémentaires aidant son utilisateur dans la détermination des expériences à réaliser ainsi que dans la compréhension et l'exploitation des résultats obtenus (*Cash, Stankovic, & Storga, 2016*).

Ces outils s'appuient essentiellement sur des bases statistiques et algébriques. Cette particularité induit la possibilité quasi- permanente de connaître les erreurs concédées sur les données expérimentales et sur celles qui en sont déduites.

La méthode des plans d'expériences cherchera à déterminer et à établir les liens existants entre 2 types de variables :

- *La réponse* : grandeur physique étudiée,
- *Les facteurs* : grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensées influées sur les variations de la réponse.

Plus précisément, elle vise aussi bien à comprendre les relations liant la réponse avec les facteurs, que les facteurs entre eux.

Pour cela, la solution proposée consiste dans tous les cas à établir un *modèle*, exprimant la réponse en fonction des facteurs. Pour bâtir ce modèle, il faut appréhender ces variations. Celles-ci sont déduites des résultats des séries d'expériences, c'est-à-dire de plusieurs configurations pour lesquelles les valeurs des facteurs sont différentes.

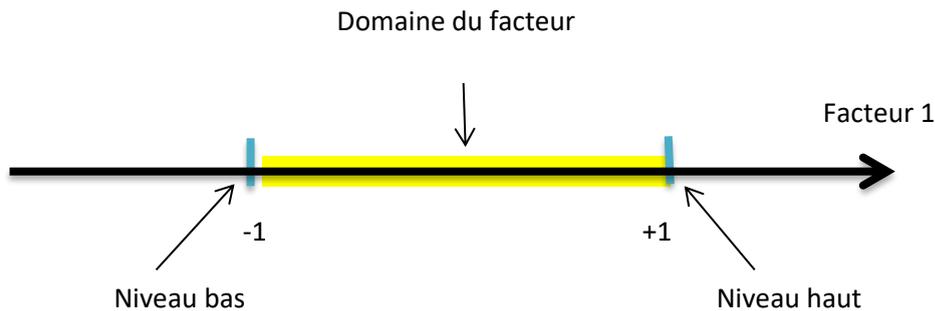
Il s'agit ici de la notion de plan d'expériences (PE), correspondant à la réalisation d'une série de N expériences. La réalisation d'un plan revient à déterminer la valeur de la fonction réponse pour ces N configurations. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $Y$ , et des variables,  $X_i$ . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y = f(X_i) \quad (I.29)$$

### I.4.3 Notion d'espace expérimental

La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (figure I-14). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas et la borne supérieure est le niveau haut (*Goupy, 1990*).

Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.



**Figure I-14** Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre les deux niveaux, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental

#### 1.4.4 Les plans de criblage

Ces plans comprennent les plans factoriels complets (PFC) et les plans factoriels fractionnaires (PFF), et ils permettent de déterminer à partir d'un ensemble de facteurs susceptibles d'avoir un effet sur la réponse ceux qui ont effectivement un effet statistiquement significatif sur la réponse. Il s'agit donc d'un procédé de tri ou de sélection d'où le mot criblage (*Goupy, 2017*).

##### 1.4.4.1 Plans factoriels complets (PFC)

Les plans factoriels en tant que plans d'expériences sont issus des travaux R.A. Fischer (*Goupy, 1990*). Chaque facteur prend deux valeurs : une valeur inférieure et une valeur supérieure. On dit que chaque facteur est fixé à deux niveaux, un niveau bas noté par le signe moins (-1), un niveau haut noté par le signe plus (+1). Dans un plan factoriel complet à deux niveaux et comportant  $k$  facteurs, le nombre d'essais est estimé à  $2^k$ . Ce nombre devient rapidement très important si le nombre de facteur à étudier augmente. Pour seulement six facteurs, il faudrait exécuter  $2^6 = 64$  essais alors que pour sept facteurs, le nombre d'essais s'élève à  $2^7 = 128$  essais. Pour diminuer ce nombre tout en maintenant la possibilité d'étudier tous les facteurs, les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux ont été introduits.

#### I.4.4.2 Plans factoriels fractionnaires (PFF) à deux niveaux $2^{k-q}$

Les plans factoriels fractionnaires sont des plans factoriels qui permettent l'étude de tous les facteurs mais avec moins de  $2^k$  expériences. Les plans factoriels fractionnés comportent 2 fois moins d'essais, ou 4 fois moins d'essais, ou  $2q$  fois moins d'essais que le plan factoriel complet correspondant. Dans un plan fractionnaire, le nombre d'essais est estimé à  $2^{k-1}$ .

Après l'application du plan factoriel fractionnaire, on dispose d'un système de  $n$  équations avec  $p$  coefficients inconnus avec  $p$  supérieur à  $n$ . Un tel système ne peut être résolu. Comme le nombre d'équations ne peut être augmenté, il faut réduire le nombre d'inconnues. Cela est possible en regroupant les coefficients pour qu'il y ait  $n$  inconnues. Ainsi il s'agit de résoudre un système de  $n$  équations avec  $n$  groupes de coefficients. Ces groupes de coefficients sont appelés des *contrastes* ou des *aliases* (Box, Hunter, & Hunter, 2005), (Box & Draper, 2007).

##### I.4.4.2.1 Théorie des aliases

###### ➤ Générateur d'aliases

Le générateur d'alias noté "I", permet de retrouver comment les coefficients sont aliasés dans les contrastes (Goupy, 1999).

- **Nombre maximum de facteurs étudiés sur un plan de base**

Dans les plans factoriels fractionnaires, il est à noter qu'on peut étudier autant de facteurs supplémentaires qu'il y a d'interactions dans le plan de base. Le tableau ci-dessous résume le nombre maximal de facteurs pouvant être étudié sur différents plans de base.

**Tableau I-4 :** Nombre maximal de facteurs étudiés sur un plan de base donné (Goupy, 2017)

<i>Plan de base</i>	<i>Nombre de facteurs du plan complet</i>	<i>Nombre d'interactions</i>	<i>Nombre maximal de facteurs étudiés</i>
$2^2$	2	1	3
$2^3$	3	4	7
$2^4$	4	11	15
$2^5$	5	26	31
$2^6$	6	57	63
$2^7$	7	120	127

- **Les hypothèses d'interprétation**

Tous les plans fractionnaires posent le même problème d'interprétation des résultats. Comme on n'effectue pas toutes les expériences du plan complet, on ne peut pas obtenir la valeur de toutes les interactions. Il faut créer soi-même des informations supplémentaires de remplacement. Ces informations supplémentaires doivent être réalistes et compatibles avec l'étude menée. Elles sont introduites sous forme d'hypothèses et elles demandent à être vérifiées avant la conclusion de l'étude. Les hypothèses de travail les plus souvent retenues sont les suivantes :

**Hypothèse 1 :** Les interactions d'ordre trois (interaction entre 3 facteurs) ou d'ordre plus élevé sont considérées comme négligeables.

**Hypothèse 2 :** Les coefficients aliasés dans un contraste faible sont eux-mêmes faibles.

**Hypothèse 3 :** Si deux contrastes sont forts, on se méfiera de leur interaction qui peut l'être également.

**Hypothèse 4 :** Si deux contrastes sont faibles, on supposera que leur interaction l'est aussi.

**Hypothèse 5 :** Si un contraste est faible et l'autre est fort, on supposera que leur interaction est faible.

- **Analyse de la variance**

Les variances sont les sommes des carrés des réponses corrigées de la moyenne divisée par le nombre de degrés de liberté correspondant. Le grand intérêt de cette analyse de variance est de vérifier de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée (**Wu & Hamada, 2009**).

#### **I.4.4.3 Tests statistiques**

Différents tests statistiques sont appliqués pour une analyse plus complète des résultats obtenus :

##### **I.4.4.3.1 Test de Student**

Le principe du test de Student est de vérifier la signification d'un coefficient ou d'un paramètre, en comparant ce coefficient à son écart-type en calculant le rapport entre eux (**Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 2009**). À partir du «  $t$  » de Student, on peut évaluer la significativité du coefficient avec un certain niveau de confiance ( $\alpha$ ) choisi par l'expérimentateur. Cette probabilité «  $p$ -value » est comparée au niveau de confiance.

##### **I.4.4.3.2 Test de Fisher**

Le test *de Fisher*  $F$  est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux. De même pour ce cas, l'expérimentateur choisit un niveau de confiance ( $\alpha$ ) qui est comparé à la probabilité. Notons que le test  $F$  de Fischer permet de valider un modèle ou plus, donc il est possible de valider plusieurs modèles en même temps.

## Chapitre II

# Matériels et méthodes

### II.1 Optimisation des conditions de synthèse des ChNs.

Le CS utilisé dans le présent travail a été acquis chez SIGMA (Aldrich Chemistry). Il présente un poids moléculaire moyen de 217 KDa déterminé par viscosimétrie et un degré de désacétylation de 75% déterminé par FTIR.

#### II.1.1 Préparation du CS à différents poids moléculaires

L'étude de l'impact des paramètres structurels du CS sur le processus de formation des nanoparticules a montré que plus la molarité du CS est faible, meilleur est le contrôle de la taille et la distribution de taille des particules, probablement en raison d'une réduction de la viscosité de la phase aqueuse ou d'une augmentation du démêlage (des enchevêtrement) de la chaîne de polymère pendant le processus (*Brunel, Véron, David, Domard, & Delair, 2008*). Il est donc nécessaire de réduire la masse moléculaire du CS pour la synthèse des nanoparticules.

Afin de réduire son poids moléculaire, le CS a subi un prétraitement aux rayonnements gamma avec une source cobalt 60.

Des solutions de CS ont été préparées en dissolvant du CS à différentes concentrations (1, 2,5 et 5g/L) dans de l'acide acétique à 1% (v/v) pendant une nuit à température ambiante. Le mélange est ensuite irradié par des rayons gamma à des doses de 1, 3, 5, 10 et 15 kGy à un débit de dose de 9 Gy/min. Ce débit de dose a été déterminé à l'aide du système dosimétrique de Fricke.

#### II.1.2 Détermination de la masse moléculaire du chitosane

La masse moléculaire du CS avant et après irradiation a été déterminée par viscosimétrie. Le principe de cette méthode consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume connu de liquide à travers un capillaire, sous l'effet de la gravité. Le temps d'écoulement est proportionnel à la viscosité du liquide (*Thomas & Charlesby, 1960*).

Dans le présent travail, il a été utilisé un viscosimètre SCHOTT INSTRUMENTS à tube capillaire de type UBBELOHDE de 0.58 mm de diamètre. La température du bain marie a été

maintenue à  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Le solvant utilisé est l'acide acétique à 0.2M - acétate de sodium 0.15M. Chaque mesure a été répétée 3 fois.



**Figure II-1** Viscosimètre capillaire de type UBBELOHDE

La viscosité relative ou viscosité spécifique est définie comme suit : (*Thomas & Charlesby, 1960*)

$$\eta_{spc} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (II.1)$$

Où :  $\eta_{spc}$  : viscosité spécifique.

$t$  : le temps d'écoulement de la solution à travers le tube capillaire.

$t_0$  : le temps d'écoulement du solvant pur.

La viscosité relative nous permet de déterminer la viscosité réduite  $\eta_r$  qui est définie comme suit :

$$\eta_r = \frac{t - t_0}{t_0[C]} \quad (II.2)$$

Où  $\eta_r$ : viscosité réduite.

$[C]$  : la concentration.

La relation (II.2) est linéaire. L'extrapolation de la droite à l'axe des ordonnées permet de déterminer la viscosité relative à la concentration zéro. Cette dernière est donc virtuelle et appelée viscosité intrinsèque, notée  $[\eta]$ .

La relation entre la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et le poids moléculaire est définie par l'équation Mark-Houwink-Sakurada (*Tahtat, Mahlous, Benamer, NacerKhodja, & LarbiYoucef, 2012*):

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (II.3)$$

$K$  et  $a$  : sont des paramètres qui dépendent de l'interaction solvant / polymère, de la température et du degré de désacétylation et sont calculés par les formules ci-dessous (*Tahtat, Mahlous, Benamer, NacerKhodja, & LarbiYoucef, 2012*) :

$$K = 1.64 \cdot 10^{-30} \times DD^{14} \quad (II.4)$$

$$a = 1.02 \cdot 10^{-2} \times DD + 1.82 \quad (II.5)$$

Avec :  $DD$  : degré de désacétylation.

### II.1.3 Application des plans d'expériences

L'objectif principal de cette partie du travail est d'optimiser les conditions de synthèse des nanoparticules autrement dit, il s'agit de trouver les conditions optimales permettant d'avoir des nanoparticules avec une taille et un potentiel zêta fixé préalablement pour une application donnée sans pour autant consommer beaucoup de réactifs ou d'énergie.

La synthèse des nanoparticules à base de CS en utilisant le TPP (tripolyphosphate) comme agent de réticulation dépend de plusieurs paramètres tels que la masse moléculaire et la concentration du CS, la concentration du TPP, le rapport CS/TPP, la vitesse d'agitation, la température, le pH de la solution ..etc.

#### II.1.3.1 Les facteurs influant la réponse

Durant le processus de synthèse des nanoparticules, plusieurs facteurs peuvent influencer la réponse. Dans le présent travail, le choix des facteurs à étudier a été déterminé comme suit:

**Facteur 1 ( $X_1$ ):** la dose d'irradiation et donc la masse moléculaire du CS

**Facteur 2 ( $X_2$ ):** la concentration du CS

**Facteur 3 ( $X_3$ ):** la concentration du TPP

**Facteur 4 ( $X_4$ ):** le rapport CS/TPP

**Facteur 5 ( $X_5$ ):** la vitesse d'agitation

Les réponses étudiées sont :

**Réponse 1 ( $Y_1$ ) :** la taille des nanoparticules préparées.

**Réponse 2 ( $Y_2$ ) :** le potentiel zêta.

#### II.1.3.2 Choix et présentation du plan d'expériences

Afin d'étudier l'influence des cinq facteurs étudiés sur les réponses qui sont la taille des nanoparticules ainsi que leurs potentiel zêta sans qu'il soit nécessaire de réaliser un nombre considérable d'essais, nous avons opté pour un plan factoriel fractionnaire, ce qui nous a permis de réduire le nombre d'essais à  $2^{(5-2)} = 8$  essais.

### II.1.3.3 Le domaine d'étude

Les niveaux définis pour chaque facteur étudié ont été choisis sur la base d'une étude préliminaire et sont présentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II-1** Domaine d'étude du plan d'expérience

<i>Facteurs</i>	<i>Niveau -1</i>	<i>Niveau +1</i>
<i>Masse moléculaire du CS (kDa)</i>	40	120
<i>Concentration du CS (g/L)</i>	2	5
<i>Concentration du TPP (g/L)</i>	0.8	1.2
<i>Rapport CS/TPP</i>	4/1	10/1
<i>Vitesse d'agitation (tpm)</i>	300	700

### II.1.3.4 Construction du plan d'expérience

Le plan de base est un plan  $2^3$ , on choisit d'aliaser le facteur 4 sur l'interaction 123 et le facteur 5 sur l'interaction 12. On peut écrire en relation de BOX (*Box, Hunter, & Hunter, Statistics for Experimenters, 2005*) (*Box & Draper, 2007*).

4=123=Le rapport CS/TPP (v/v)

5=12=La vitesse d'agitation

On donne les niveaux d'étude des 3 facteurs et les niveaux d'étude du facteur 4 sont donnés par les signes de l'interaction 123 et ceux du facteur 5 par les signes de l'interaction 12.

**Tableau II-2** Matrice du plan en valeurs codées.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4=123</b>	<b>5=12</b>
<i>N° d'essais</i>	<i>Masse Moléculaire (KDa)</i>	<i>[CS] g/L</i>	<i>[TPP] g/L</i>	<i>Rapport CS/TPP</i>	<i>Vitesse d'agitation (tpm)</i>
<b>1</b>	-	-	-	-	+
<b>2</b>	+	-	-	+	-
<b>3</b>	-	+	-	+	-
<b>4</b>	+	+	-	-	+
<b>5</b>	-	-	+	+	+
<b>6</b>	+	-	+	-	-
<b>7</b>	-	+	+	-	-
<b>8</b>	+	+	+	+	+
<b>Contrastes</b>	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$

On écrit les 3 colonnes d'un plan 2<sup>3</sup> et on calcule les signes des interactions 123 et 12 en utilisant la règle des signes. Dans les tableaux II-2 et II-3 sont donnés les niveaux réels et codés des variables testées et la matrice de conception. Les résultats ont été analysés à l'aide du logiciel statistique JMP 8. Les données obtenues ont été soumises à l'analyse de la variance (ANOVA).

**Tableau II-3** Matrice du plan en valeurs réelles.

Réponses					Signification					
Y <sub>AS</sub>					Taille moyenne des nanoparticules (nm)					
Y <sub>ZP</sub>					potential Zeta (mV)					
Expériences	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		X <sub>3</sub>		X <sub>4</sub> =X <sub>1</sub> ×X <sub>2</sub> ×X <sub>3</sub>		X <sub>5</sub> =X <sub>1</sub> ×X <sub>2</sub>	
	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A
1	-1	40	-1	2	-1	0.8	-1	4/1	+1	700
2	+1	120	-1	2	-1	0.8	+1	10/1	-1	300
3	-1	40	+1	5	-1	0.8	+1	10/1	-1	300
4	+1	120	+1	5	-1	0.8	-1	4/1	+1	700
5	-1	40	-1	2	+1	1.2	+1	10/1	+1	700
6	+1	120	-1	2	+1	1.2	-1	4/1	-1	300
7	-1	40	+1	5	+1	1.2	-1	4/1	-1	300
8	+1	120	+1	5	+1	1.2	+1	10/1	+1	700
Niveau (0)	0	80	0	3.5	0	1	0	7/1	0	500

**II.1.3.5 Le model mathématique prédictif**

Les réponses obtenues ont été soumises à une analyse de régression linéaire afin d'obtenir le coefficient du modèle de premier ordre (Eq.II.6) (Goupy & Creighton, 2006). Le modèle adopté comprend le coefficient constant (E<sub>0</sub>), les coefficients des facteurs principaux (E<sub>i</sub>) et les coefficients de toutes les interactions possibles d'ordre 2, 3, 4, 5.

$$Y = E_0 + \sum E_i X_i + \sum_{i < j} E_{ij} X_{ij} + \sum_{i < j < k} E_{ijk} X_{ijk} + \dots \dots \dots E_{12345} X_{12345} \tag{II.6}$$

Où :

Y est la réponse prédictive.

Le modèle mathématique est établi avec 8 expérimentations de telle sorte que la matrice Xs soit une matrice d'Hadamard orthogonale.

On obtient un système de 8 équations avec 32 inconnues qui s'écrit sous forme de matrice :

$$Y = X a \tag{II.7}$$

Pour réduire le nombre d'inconnues, les contrastes sont introduits :

$$\begin{matrix} Y \\ (8,1) \end{matrix} = \begin{matrix} X_s \\ (8,8) \end{matrix} \begin{matrix} L \\ (8,1) \end{matrix} \quad (II.8)$$

La meilleure façon de savoir comment les coefficients sont aliasés dans les contrastes, nous pouvons utiliser le calcul de Box (*Cash, Stankovic, & Storga, 2016*).

**Les générateurs d'aliasés :** On a choisi d'aliaser le facteur 4 sur l'interaction 123 et le facteur 5 sur 12.

$$4=123$$

$$5=12$$

D'où : Deux générateurs d'aliasés indépendants (**I**)

$$I=1234$$

$$I=125$$

$$I=1234=125=345$$

On obtient ainsi le groupe générateur d'aliasés **GGA**.

Ce groupe sera utilisé pour savoir comment les facteurs et les interactions sont aliasés dans les contrastes que l'on calcule avec ce plan fractionnaire.

### II.1.3.6 Calcul des contrastes

- Le contraste L1 sera déterminé en multipliant les termes du **GGA** par la colonne 1

$$1I=1.1234=1.125=1.345$$

$$1 = 234 = 25 = 1345$$

- La relation d'équivalence donne les 4 termes du contraste

$$L1= E_1+E_{234}+E_{25}+E_{1345}$$

- Les interactions d'ordre supérieur à 2 sont négligées

$$L1=E_1+E_{25}$$

Les autres contrastes sont déterminés selon le même raisonnement :

$$L2=E_2+E_{15}$$

$$\mathbf{L3}=\mathbf{E3}+\mathbf{E45}$$

$$\mathbf{L4}=\mathbf{E4}+\mathbf{E35}$$

$$\mathbf{L5}=\mathbf{E5}+\mathbf{E12}+\mathbf{E34}$$

Les interactions d'ordre 3 (interaction entre 3 facteurs) ou plus sont considérés comme négligeables.

### II.1.3.7 Traitement statistique

#### II.1.3.7.1 Estimation de la variance de l'erreur de l'expérience

On utilise le **critère de Cochran** pour vérifier cette variance, la valeur calculée du **critère de Cochran** est déterminée à l'aide de la formule (II.9) suivante (*Durakovic, 2017*):

$$G_c = \frac{\sigma_u^2\{Y\}_{max}}{\sum_{u=1}^N \sigma_u^2\{Y\}} \quad (II.9)$$

Où :

- $\sigma_u^2\{Y\}$  : variance des expériences dans chaque point.
- $\sigma_u^2\{Y\}_{max}$  : variance maximale.
- $N$  : nombre d'expériences.
- $u$  : numéro de l'expérience.

D'autre part :

$$\sigma_u^2\{Y\} = \sum_{u=1}^N \frac{(y_{ui} - \bar{y})^2}{m - 1} \quad (II.10)$$

- $y_{ui}$  : valeur du paramètre d'optimisation dans la  $u^{ème}$  expérience en sa  $i^{ème}$  répétition,
- $\bar{y}$  : valeur moyenne du paramètre d'optimisation dans la  $u^{ème}$  expérience,
- $m$  : Nombre de répétition.

La valeur calculée du critère  $G_c$  est comparée à celle tabulée, déterminée d'après un tableau statistique (**annexe 3**) en fonction du nombre d'expérience  $N$  et du nombre de degrés de liberté  $\nu$  des variances  $\sigma^2\{Y\}$  ; il est égal à  $\nu = m - 1$  c'est-à-dire :  $G_{t[a;N;\nu=m-1]}$ .

- Lorsque  $G_c < G_t$  : les variances sont homogènes et l'expérience est reproductible.
- Lorsque  $G_c > G_t$  : les variances ne sont pas homogènes et l'expérience est dite non reproductible. Dans ce cas, il faut :

- Soit augmenter le nombre de répétitions,
- Soit refaire les expériences.

La variance de l'erreur de l'expérience ou la variance de reproductibilité de toutes les expériences est déterminée d'après la formule suivante :

$$\sigma^2\{Y\} = \frac{\sum_{u=1}^N \sigma_u^2 \{Y\}}{N} \quad (II.11)$$

#### II.1.3.7.2 Calcul des coefficients de régression du modèle mathématique

Les coefficients de régression du modèle mathématique, d'après les résultats de l'expérience factorielle totale, se calculent à l'aide des formules suivantes (*Goupy & Creighton, 2006*):

$$A_0 = \frac{\sum_{u=1}^N \bar{y}}{N} \quad (II.12)$$

$$A_i = \frac{\sum_{u=1}^N \bar{y}_u \times x_{iu}}{N}$$

$$A_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^N \bar{y}_u \times x_{iu} \times x_{ju}}{N}$$

$$A_{ijk} = \frac{\sum_{u=1}^N \bar{y}_u \times x_{iu} \times x_{ju} \times x_{ku}}{N} \quad (II.13)$$

Où :

$x_{iu}, x_{ju}, x_{ku}$  : valeurs codées des facteurs dans l' $u^{\text{ème}}$  expérience,

$\bar{y}_u$  : valeur moyenne des paramètres d'optimisation dans la  $u^{\text{ème}}$  expérience.

Après le calcul, la vérification de la signification statistique de chaque coefficient du modèle mathématique a été réalisée.

#### II.1.3.7.3 Analyse statistique des coefficients (Test de Student)

Les différents paramètres du modèle peuvent aussi être analysés statistiquement. L'hypothèse nulle ( $H_0$ ) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls (*Cox, 1958*).

Pour ce faire, la valeur statistique  $t_{cal}$  qui dépend de l'estimation de l'écart type de  $a_i$ ,  $\sigma(a_i)$  est alors calculée :

$$t_{cal} = \frac{a_i}{\sigma(a_i)} \quad (II.14)$$

Avec :

$\sigma(\alpha_i)$  : écart type des coefficients.

$$\sigma(\alpha_i) = \sqrt{\frac{1}{n} \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - p} \right]} \quad (II.15)$$

Pour réaliser ce test au seuil  $\alpha$ , il faut comparer la valeur de « t » de Student avec la valeur critique d'un Student à  $(n-p)$  degrés de liberté.

On utilise une table de Student à  $(n-p)$  degrés de liberté,  $\alpha$  étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur « t » critique  $(\alpha, n - p)$ .

Lorsque  $t_{cal} > t_{crit}$ , la valeur  $H_0$  est rejetée

Si l'hypothèse  $H_0$  est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas significativement différent de « 0 » au risque de **0,05**, et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse (*Quinn & Keough, 2002*).

#### II.1.3.7.4 Vérification de l'adéquation du modèle

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (**tableau ANOVA**). Pour ce faire, plusieurs grandeurs doivent être préalablement définies. Soit **SCT** la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne (*Durakovic, 2017*):

$$SCT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (II.16)$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, **SCM**, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et **SCE**, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCR + SCER \quad (II.17)$$

**SCR** est la somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées :

$$SCR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (II.18)$$

**SCER** est la somme des carrés des écarts entre les réponses mesurées et estimées :

$$SCER = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (II.19)$$

On effectue alors le test de Fisher.  $F_{cal}$  est une valeur calculée d'une valeur  $F$  de Fisher, à  $(p - 1)$  et  $(n - p)$  degrés de liberté. On calcule le ratio :

$$F_{cal} = \frac{SCR/p - 1}{SCER/n - p} \quad (II.20)$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant  $a_0$ , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend  $(p-1)$  degré de liberté pour le modèle de régression.

On note  $F_{crit}(p-1, n-p)$  la valeur critique au seuil  $\alpha$  d'une loi de Fisher à  $(p-1)$  et  $(n-p)$  degrés de liberté avec une probabilité  $\alpha$ .

Si :  $F_{cal} > F_{crit}(p - 1, n - p) \Rightarrow$  Les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur  $y$  et l'équation est adéquate.  $\Rightarrow$  **Le modèle convient.**

Si :  $F_{cal} < F_{crit}(p - 1, n - p) \Rightarrow$  **Le modèle ne convient pas.**

#### II.1.3.7.5 Transformation du modèle mathématique de l'échelle codée à l'échelle naturelle

En analysant l'influence des facteurs ci-dessus sur les paramètres optimisés, le modèle mathématique peut être converti de l'échelle de codage à l'échelle naturelle. Cependant, il est préférable de maintenir le modèle mathématique dans la plage de codage, car les coefficients du modèle et leurs symboles peuvent mieux refléter le degré et la direction de l'influence des facteurs étudiés sur les paramètres optimisés. Mais en conditions réelles, il est plus facile d'utiliser des modèles mathématiques à l'échelle naturelle, ce qui permet de mieux estimer les valeurs de paramètres optimisés correspondant à des conditions de production spécifiques.

#### ➤ Les formules de transformation sont les suivantes :

Le modèle mathématique obtenu à l'échelle codée s'écrit comme suit :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (II.21)$$

La transformation de ce modèle mathématique de l'échelle codée à l'échelle naturelle donne la formule suivante :

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{123}X_1X_2X_3 \quad (II.22)$$

Où :

$a_0, a_1 \dots, a_{123}$  : coefficients du modèle mathématique à l'échelle codée,

$A_0, A_1 \dots, A_{123}$  : coefficients du modèle mathématique à l'échelle naturelle,

$x_0, x_1 \dots x_{123}$  : facteur à l'échelle codée,

$X_0, X_1 \dots, X_{123}$  : facteur à l'échelle naturelle.

En remplaçant la valeur de  $x_1$  (équation II.21) dans le modèle mathématique générale (équation II.22), pour seulement sept coefficients significatifs on a obtenu aux valeurs codées le modèle mathématique suivant :

$$Y = A_0 + A_1 \frac{X_1 - X_{1_0}}{\Delta X_1} + A_2 \frac{X_2 - X_{2_0}}{\Delta X_2} + A_3 \frac{X_3 - X_{3_0}}{\Delta X_3} + A_{12} \left[ \frac{X_1 - X_{1_0}}{\Delta X_1} \right] \left[ \frac{X_2 - X_{2_0}}{\Delta X_2} \right] + A_{13} \left[ \frac{X_1 - X_{1_0}}{\Delta X_1} \right] \left[ \frac{X_3 - X_{3_0}}{\Delta X_3} \right] + A_{23} \left[ \frac{X_2 - X_{2_0}}{\Delta X_2} \right] \left[ \frac{X_3 - X_{3_0}}{\Delta X_3} \right] \quad (II. 23)$$

Pour codifier les facteurs, on utilise la formule (II.24) suivante (Goupy, 2017):

$$x_i = \frac{X_i - X_{i_0}}{\Delta X_i} \quad (II. 24)$$

Où :

$x_i$  : valeur codée,

$X_i$  : valeur naturelle du facteur au niveau supérieur ou bien inférieur,

$X_{i_0}$  : valeur naturelle au niveau zéro calculée d'après la formule (II.25),

$\Delta X_i$  : valeur naturelle de l'intervalle de variation, calculée d'après la formule (II.26).

$$X_{i_0} = \frac{[X_{i \text{ sup}} + X_{i \text{ inf}}]}{2} \quad (II. 25)$$

$$\Delta X_i = \frac{[X_{i \text{ sup}} - X_{i \text{ inf}}]}{2} \quad (II. 26)$$

### II.1.4 Préparation des nanoparticules de chitosane

Les ChNs ont été préparées par la méthode de gélification ionique (*Calvo, Remunan-Lopez, Vila-Jata, & Alonso, 1997*), basée sur l'interaction électrostatique entre deux espèces ioniques (le chitosane et le TPP). Cette réaction particulière tire parti du comportement cationique du CS en présence d'acides dilués et du caractère poly anionique du TPP. Des expériences préliminaires ont été réalisées afin de déterminer les conditions adéquates pour la formation des nanoparticules. Différentes concentrations de CS (2- 3,5 et 5g/l) et poids moléculaire (40, 80 et 120 kDa) ont été utilisés dans cette expérience.

Le pH des solutions de CS a été ajusté à 3,5. Les solutions obtenues ont été filtrées par un entonnoir filtrant fritté numéro 3 (16-40 $\mu$ m). Le TPP a été dissous dans de l'eau dés-ionisée à différentes concentrations (0,8 ; 1 et 1,2 g/L) puis filtré avec un filtre seringue (0.25 $\mu$ m). Les solutions de TPP obtenues ont été versées goutte à goutte dans les solutions de CS à différents rapport CS/TPP (v/v) (4/1, 7/1 et 10/1) sous agitation magnétique à température ambiante. Une émulsion laiteuse a été obtenue pour les différentes solutions préparées. Cette solution a été soumise à une sonication de 5 min. La séparation des nanoparticules se fait par ultracentrifugation à 15 000 tpm pendant 15 min. Les nanoparticules ainsi obtenues sont ensuite remises en suspension dans de l'eau désionisée pour éliminer tout excès de TPP, puis centrifugées à nouveau et enfin lyophilisées pendant 48 h. Les ChNs lyophilisées ont été remises en suspension pour être caractérisées ou directement utilisées pour les expériences d'adsorption.

## II.1.5 Caractérisation des nanoparticules synthétisées

### II.1.5.1 Taille des nanoparticules et potentiel zêta

La distribution de la taille moyenne ainsi que le potentiel zêta des particules ont été mesurés à l'aide du Zetasizer Nano ZS (Malvern instruments, UK). Ceci en combinant 2 techniques différentes :

- La diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour mesurer la taille des particules et des molécules. Cet équipement permet de mesurer des tailles de 1 nm à 10  $\mu$ m de diamètre.
- L'électrophorèse laser Doppler (ELS) pour mesurer la charge ou le potentiel zêta des particules permettant ainsi le développement d'une dispersion stable ou l'évaluation de la durée de conservation d'un produit pour une gamme de concentration 10<sup>-4</sup> % à 1% (volume).



**Figure II-2** Zétasizer Nano ZS (MALVERN)

Dans le présent travail, l'analyse a été effectuée à un angle de diffusion de  $173^\circ$  et à une température de  $25^\circ\text{C}$ . Chaque échantillon a été mesuré 3 fois et les valeurs rapportées sont la taille moyenne  $\pm$  SD, l'indice de polydispersité (PDI) et le potentiel zêta  $\pm$  SD. Toutes les mesures ont été traitées à l'aide du logiciel zetasizer. La suspension de nanoparticules synthétisées est diluée avec de l'eau désionisée pour permettre un flux lent et régulier des particules à analyser.

## II.2 Application des ChNs à l'adsorption simple et simultanée d'un colorant cationique et anionique.

### II.2.1 Nanoparticules utilisées

Les nanoparticules utilisées dans cette application sont préparées selon les conditions suivantes :  $X_1=80$  kDa,  $X_2=4$  g/L,  $X_3=1$  g/L,  $X_4=4/1$ ,  $X_5=500$  tpm.

### II.2.2 Colorants étudiés

Deux colorants commerciaux ont été choisis comme molécules modèles : le bleu de méthylène (BM), chargé positivement et le méthyl orange (MO), chargé négativement. Ils présentent tous les deux une structure polycyclique aromatique. Leurs caractéristiques sont présentées dans le *tableau II-4*.

**Tableau II-4** Propriétés physico-chimiques du BM (*Khan, et al., 2022*) et du MO (*Hanafi & Sapawe, 2020*)

<i>Propriétés</i>	<i>Bleu de méthylène (BM) (Cationique)</i>	<i>Méthyle orange (MO) (Anionique)</i>
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	373,90	327,34
<i>Longueur d'onde d'absorption (<math>\lambda_{max}</math>)</i>	664 nm	446 nm
<i>Formule chimique</i>	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
<i>Famille</i>	Colorant basique	Colorant acide
<i>Limite de solubilité</i>	$50 \text{ g.L}^{-1}$ $0,14 \text{ mol. L}^{-1}$	$5 \text{ g.L}^{-1}$ $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

### II.2.3 Tests d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été menés en réacteur batch en agitant les solutions synthétiques colorées (BM et MO) en deux systèmes simple et binaire en présence de l'adsorbant (ChNs). L'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption des

deux colorants pour les deux systèmes tels que le pH, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la température ont été étudiés.

### II.2.3.1 Effet du pH sur l'adsorption simple et simultanée du BM et du MO

Pour observer l'effet du pH sur l'adsorption simple et simultanée du BM et du MO par les ChNs, et déterminer le pH optimal d'adsorption, des solutions de BM et de MO ont été préparées à des concentrations constantes de 50 mg/L de BM, 50 mg/L de MO pour l'adsorption simple et de (30/30) mg/L (MB/MO) pour le cas de l'adsorption simultanée.

Le pH initial des solutions est ajusté à différentes valeurs à l'aide d'un pH mètre de marque (*Hanna instruments, pH 211 Microprocessor*) dans une gamme de 2 à 12 à l'aide de solution de HCl et de NaOH. Les nanoparticules de CS ont été ajoutées à raison de 1g/L, sous agitation mécanique de 200 tpm pendant 2 h à température ambiante. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000 tpm pendant 15 min avec une centrifugeuse de marque (*Sigma 3-30 KS*). L'absorbance du surnageant a été mesurée aux longueurs d'onde d'adsorption maximales du MO et du BM à 446 nm et 664 nm respectivement à l'aide d'un spectrophotomètre (*T60 visible de PG instruments*). Des courbes d'étalonnage ont été construites en utilisant cinq concentrations connues de solutions de colorants standard. La capacité d'adsorption du colorant cationique ou anionique  $q_e$  (mg/g), et le pourcentage de colorant éliminé ou taux d'élimination du colorant (%), ont été calculés selon les équations (II.27) et (II.28) respectivement : (Benamer, et al., 2011)

$$\text{Taux d'adsorption}(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.27})$$

La capacité d'adsorption des ChNs est estimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (\text{II.28})$$

$q_e$  : capacité d'adsorption en mg/g.

$C_0$  : concentration initiale (bleu de méthylène, méthyle orange) en mg/L.

$C_{eq}$  : concentration résiduelle du colorant à l'instant t en mg/L.

$V$  : volume de solution (L).

$m$  : masse d'adsorbant (g).

### II.2.3.2 Détermination de la charge au point zéro (zero point charge)

Les points de charge nulle (PCZ) sont des valeurs de pH auxquelles les composants de la charge de surface deviennent égaux à 0 dans des conditions données de température, de pression appliquée et de composition de la solution aqueuse (**Bakatula, Richard,**

*Neculita, & Zagury, 2018*). Cela ne signifie pas que la surface n'a aucune charge au  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , mais plutôt qu'il y a autant de charge négatives que de charges positives et négatives.

Pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  des nanoparticules de chitosane, un volume de 50 ml d'une solution de  $\text{KNO}_3$  (0,01M) est introduit dans des réacteurs contenant chacun 0,05 g de ChNs. Le pH de la solution dans chacun des réacteurs est ajusté à des valeurs comprises entre 1 et 9 (avec un pas de 1) avec des solutions de NaOH (0,5M) et HCl (0,5M). Le contenu des réacteurs est maintenu sous agitation pendant 48 h et à une température de 25°C. Après la fin de l'agitation, le contenu des réacteurs est filtré, le pH final de chaque solution est mesuré.

En traçant le graphique des valeurs du pH final en fonction du pH initial, on détermine le  $\text{pH}_{\text{CPZ}}$ , qui est défini comme étant le point d'intersection de cette courbe avec la première bissectrice.

### ***II.2.3.3 Effet de la concentration de l'adsorbant***

Afin d'estimer la quantité optimale de nanoparticules à ajouter à la solution colorée, les essais ont été menés en préparant des solutions de BM à 50 mg/L et de MO à 50 mg/L pour l'adsorption simple et de 30 /30 mg/L (MB/MO) pour le cas de l'adsorption simultanée aux quelles différentes quantités (0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5 g/L) de ChNs ont été ajoutées. L'ensemble est mené sous une agitation constante de 200 tpm, pendant 120 min, à température ambiante et au pH optimal d'adsorption de chacun des colorants. Après séparation adsorbant-adsorbat, la concentration résiduelle des colorants a été déterminée par spectrophotométrie.

### ***II.2.3.4 Etude thermodynamique***

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié en variant ce paramètre de 25 à 55°C à l'aide d'un bain thermostaté pour maintenir la température à la valeur désirée. Les essais ont été réalisés en agitant 1 g de ChNs dans 50 mL de la solution de colorant à 50 mg/L dans le cas d'adsorption simple et de 30/30mg/L (MB/MO) dans le cas de la co-adsorption. Ces mélanges sont maintenus à des agitations constantes de 200 tpm, pendant une durée de 2 h. La concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

### ***II.2.3.5 Cinétique d'adsorption du BM et MO par les nanoparticules de chitosane***

L'étude cinétique est indispensable pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, en déterminant la quantité de colorant non adsorbé par les nanoparticules pour des temps de contact variables.

Pour suivre la cinétique d'adsorption simultanée du BM et MO par les nanoparticules de CS, un mélange de solutions de BM (30 mg/L) et de MO (30 mg/L) a été préparé à partir d'une solution mère d'une concentration constante 200 mg/L.

Le pH de la solution est ajusté aux pH optimaux d'adsorption du BM et du MO par des solutions de NaOH et de HCl à température ambiante et sous agitation mécanique de 200 tpm. Après des temps de contacts entre l'adsorbant et l'adsorbat de 5, 15, 30, 50, 90, 150, 210 min, les surnageant sont récupérés par centrifugation à 9000 tpm pendant 10 min, puis analysés par le spectrophotomètre. Les résultats obtenus ont été modélisés par les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-seconde ordre.

### **II.2.3.6 Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption permettent de représenter la quantité de colorants retenus par les ChNs en fonction de la concentration du même adsorbat (*Al-Ghouti & Daana, 2020*). L'équilibre d'adsorption des deux colorants sur les ChNs dans les deux systèmes simple et binaire a été réalisé en mode batch. Pour les études d'isothermes à colorant unique, la concentration initiale du BM et MO a été varié de 5 mg/L à 1000 mg/L au pH optimal d'adsorption, 200 tpm, température ambiante et une dose d'adsorbant de 1g/L.

Dans les expériences de co-adsorption sur les ChNs dans le système binaire, des solutions mixtes des deux colorants ont été préparées avec un colorant à une concentration fixe et l'autre à des concentrations variables. Une série d'expériences a été réalisée à une concentration fixe de BM de 30 mg/L, tandis que les concentrations du MO variaient de 10 à 500 mg/L. L'autre série d'expériences a été réalisée à des concentrations constantes de MO de 30 mg/L alors que la concentration du BM variait de 10 à 500 mg/L. Les solutions ont été mises en contact avec l'adsorbant à la concentration de 1 g/L à température ambiante, pH 6 et une vitesse d'agitation constante de 200 tpm. Les solutions ont été centrifugées à 5000 tpm pendant 10 min et les surnageant sont récupérés pour mesurer la concentration résiduelle des colorants. Pour le système d'adsorption simple, les isothermes de Langmuir, Freundlich et Redlich-peterson ont été utilisées pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption du BM et MO sur ChNs. Par ailleurs, les isothermes d'adsorption utilisés pour le système de co-adsorption, nécessite des expressions mathématiques plus complexe de l'équilibre (*Girish, 2017*). Les modèles d'isothermes à plusieurs contaminants appliqués dans le présent travail sont les isothermes de Langmuir non modifiées et de Freundlich étendues (*Al-Ghouti & Daana, 2020*), (*Ragadhita & Nandiyanto, 2021*).

### II.2.3.7 Mécanisme d'interaction et constantes de compétition

Les effets d'interaction sont décrits sur la base du rapport entre la capacité d'adsorption d'un adsorbant ( $q_{i,b}$ ) dans une solution à plusieurs polluants et la capacité de sorption du contaminant ( $q_{i,s}$ ) dans une solution à un seul polluant. Parmi les molécules d'adsorbant, les interactions possibles sont (Abel Adekanmi, et al., 2019):

- a. **Interaction antagoniste** : une interaction est dite antagoniste lorsque la capacité d'adsorption d'un adsorbant diminue dans une solution contenant d'autres polluants ( $q_{i,b}/q_{i,s} < 1$ ).
- b. **Non interaction** : La capacité d'adsorption est indépendante de la présence ou de l'absence d'un autre polluant dans une solution ( $q_{i,b}/q_{i,s} = 1$ ).
- c. **Interaction synergique** : elle se produit lorsque la capacité d'adsorption de l'adsorbant augmente lorsqu'il est en association avec d'autres polluants ( $q_{i,b}/q_{i,s} > 1$ ).

Plusieurs méthodes et concepts sont utilisés pour décrire l'interaction entre les polluants d'un système d'adsorption binaire.

- **Effet inhibiteur** : Dans un système d'adsorption binaire, l'adsorption d'un adsorbant peut être inhibée par un autre composant et est décrite par l'effet inhibiteur ( $\Delta IE$ ) et définie comme suit :

$$\Delta IE = \frac{q_{i,s} - q_{i,b}}{q_{i,s}} \quad (II.29)$$

Où  $q_{i,b}$  et  $q_{i,s}$  représentent la capacité d'adsorption du composant  $i$  dans le système binaire et le système simple.

Une valeur plus élevée de  $\Delta IE$  indique que l'adsorption du composant  $i$  est supprimée au maximum en présence d'un autre (Girish C. , 2018).

- **Rapport de sélectivité  $S(i/j)$**  : Il indique l'affinité d'un adsorbant envers un composant dans une solution binaire. Le rapport de sélectivité permet d'étudier la préférence sélective d'un adsorbant pour un composant en fonction de la structure de la surface, de la morphologie et de la distribution des pores (Adeyi, et al., 2019). Il peut être exprimé comme suit :

$$S_{(i/j)} = \frac{q_{i,b}}{q_{j,b}} = \frac{q_{i,s}}{q_{j,s}} \quad (II.30)$$

Une valeur de  $S_{(i/j)}$  supérieure à 1 implique que l'adsorbant a plus d'affinité envers le composant  $i$  que le composant  $j$ .

- **Facteur P** : La comparaison des données d'isotherme d'adsorption simple et binaire peut être effectuée à l'aide du facteur P. Il explique l'adsorption compétitive des composants dans une solution binaire (*Istratie, Stoia, Păcurariu, & & Locovei, 2016*). Le facteur P décrit également comment l'adsorption d'un composant est inhibé par un autre composant dans un mélange binaire. Il peut être défini par :

$$P_{fi} = \frac{q_{i,s}}{q_{i,b}} \quad (II.31)$$

La valeur de  $P_{fi}$  va définir l'inhibition de l'adsorption d'un composant par un autre composant dans un système binaire (*Zhang, et al., 2016*).

- Si la valeur de  $P_{fi} > 1$  cela signifie que l'adsorption du composant  $i$  est inhibée en présence d'un autre composant.
- Une valeur de  $P_{fi} < 1$ , indique que l'adsorption du composant  $i$  est renforcée en présence d'un autre composant dans le mélange binaire.
- Une valeur de  $P_{fi} = 1$  suggère que l'adsorption du composant n'est entravée par aucun autre composant.

## II.2.4 Caractérisation des ChNs avant et après adsorption

### II.2.4.1 Spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (FTIR)

Le spectromètre infrarouge est utilisé pour la détermination de la structure chimique des matériaux et pour analyser les interactions possibles entre leurs groupements fonctionnels. Dans le présent travail, cette technique a été utilisée pour confirmer en premier lieu la réticulation ionique entre le CS et les molécules du TPP, ensuite essayer de comprendre le type de liaisons intervenant dans le processus d'adsorption. Pour cela, les nanoparticules sont analysées sous forme de pastilles dont la préparation consiste à faire un mélange homogène de 1 mg de nanoparticules avec 100 mg de bromure de potassium (KBr), puis à presser le mélange obtenu à l'aide d'une presse hydraulique. Les pastilles ainsi obtenues sont analysées à l'aide d'un spectromètre de type *NICOLET 380* avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et 64 balayages dans la gamme des nombres d'onde comprise entre  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres sont traités par le logiciel *OMNIC*.

### II.2.4.2 Microscopie électronique à balayage

Les propriétés d'adsorption des matériaux dépendent du nombre et de la nature des sites actifs mais sont également liées à la présence de pores. Pour cela, les nanoparticules ont été observées par microscopie électronique à balayage après avoir été recouvertes d'une fine couche d'or (métallisation). Le SEM utilisé est de type *Philips XL 30 muni d'une sonde EDX ESEM FEG*.

### II.2.4.3 Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des matériaux à l'état solide. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914). Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (II.32)$$

Avec :

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

$n$  : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode.

$\theta$  : Angle de diffraction (°).

L'analyse DRX du CS et des nanoparticules avant et après adsorption des colorants a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre *Philips X-pert 2001* avec un rayonnement Cu-K $\alpha$  mono chromatisé au graphite à 40 kV et 50 mA. Les intensités relatives ont été enregistrées dans la gamme de 5 -70° (2 $\theta$ ) à une vitesse de balayage de 5 min<sup>-1</sup>.

### II.2.4.4 Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement. Ce qui permet le suivie des réactions chimiques susceptibles de se produire au sein de la substance.

Dans notre travail, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique modèle *SETARAM*. L'échantillon a subi un traitement

thermique à partir de 40 °C jusqu'à 800 °C avec une vitesse constante programmée à 10 °C par minute. Le flux d'argon est de 20 ml/min.

#### II.2.4.5 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Cette méthode permet la détermination de la surface spécifique en se basant sur le phénomène d'adsorption de gaz ou de vapeur à une température donnée pour un certain domaine de pression. Le principe de cette technique consiste à faire adsorber sur une surface de la substance à étudier, un gaz dont on connaît la dimension et l'arrangement de ses molécules. Le gaz le plus utilisé dans cette méthode est l'azote car il ne présente aucune interaction spécifique pendant le processus d'adsorption. La surface spécifique peut être déterminée à partir de la capacité de recouvrement  $V_m$  selon l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{a \cdot V_m \cdot N}{W} \quad (II.33)$$

Avec

$a$  : surface occupée par une molécule d'adsorbât.

$N$  : nombre d'Avogadro.

$W$  : volume occupé par une mole de gaz.

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide.

La surface spécifique ainsi que la taille des pores du CS et des ChNs ont été mesurées à l'aide d'un BET type *ASAP 2010*. Pour cela, une quantité de 300 mg d'échantillons séchés a été dégazée sous atmosphère d'azote pendant 24 h à 80°C.

## Chapitre III

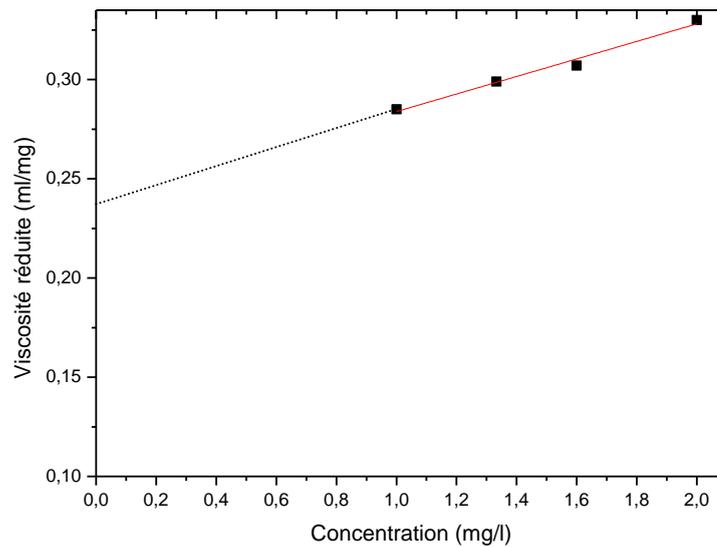
# Résultats et Discussion

### III.1 Optimisation des conditions de synthèse des nanoparticules et leur caractérisation

#### III.1.1 Détermination de la masse moléculaire du CS

Le CS de haut poids moléculaire est très difficile à utiliser dans les différentes applications en raison de sa viscosité élevée. La modification du CS par réduction de sa masse moléculaire est un bon moyen pour diminuer les problèmes de viscosité et d'améliorer les propriétés biologiques et physico-chimiques. Comme tous les polysaccharides, le CS peut être dégradé par hydrolyse acide et alcaline ou par traitement enzymatique (*Mittal, et al., 2018*). Bien que ces méthodes soient efficaces pour réduire la masse molaire du CS, elles présentent des inconvénients majeurs tels que, la longue durée du traitement, le faible rendement, le coût élevé du traitement et la génération de résidus chimiques toxiques. À cet égard, l'irradiation peut se révéler une bonne alternative car il s'agit d'une approche écologique par rapport aux techniques conventionnelles. Elle permet la modification des polysaccharides en oligomères sans avoir recours à des réactifs chimiques puissants (*Wang & Zhuang, 2022*) (*Muley, Ladole, Suprasanna, & Dalvi, 2019*). De plus, aucun dispositif spécifique n'est nécessaire pour les additifs, la température et le contrôle de l'environnement (*Charlesby, 1981*). Différentes techniques de traitement par rayonnement, telles que le faisceau d'électrons, le rayonnement gamma, les UV et les rayons X se sont révélés très efficaces pour la modification du CS et améliorer ses propriétés. Ces rayonnements interagissent avec la chaîne du CS, entraînant une réticulation ou une scission de la chaîne, ce qui modifie la structure macromoléculaire (*Madian, El-hossainy, & Khalil, 2018*).

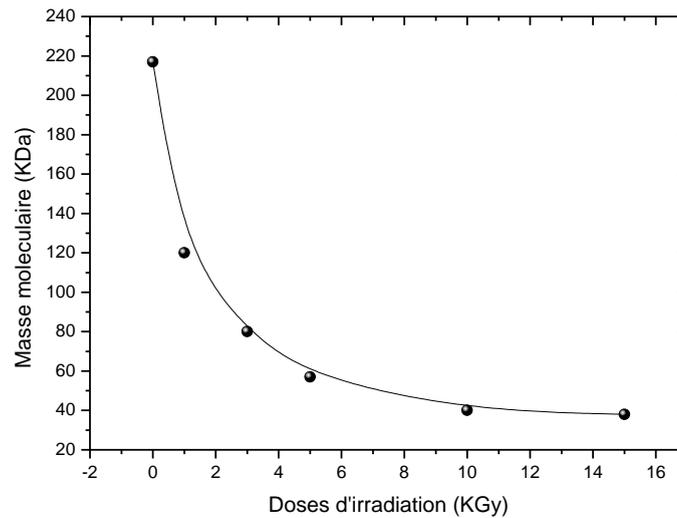
Dans le présent travail la modification du CS par dégradation a été réalisée par irradiation gamma. L'un des indicateurs de la dégradation du CS après irradiation aux rayons gamma est la diminution de sa viscosité. La viscosité est en corrélation avec la masse moléculaire ; elle est d'autant plus élevée que le poids moléculaire du polymère est important. La masse moléculaire du CS avant et après irradiation a été déterminée par viscosimétrie à l'aide de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada. La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du CS avant irradiation est représentée dans la figure III-1. L'intersection de la droite obtenue avec l'axe des ordonnées, donne la viscosité intrinsèque  $[\eta]$ .



**Figure III-1** Détermination de la viscosité intrinsèque du CS par exploration de viscosité réduite.

Ayant pris pour valeurs des paramètres  $a=2.55$  et  $k=1.65 \times 10^{-4}$ , la masse molaire moyenne viscosimétrique  $M_v$  du CS a été évaluée avant irradiation à **217 kDa**. Les résultats de la variation de la masse moléculaire calculée du CS en fonction de la dose sont illustrés sur la figure III-2. Il a été clairement observé que la masse moléculaire moyenne viscosimétrique diminue en augmentant la dose d'irradiation. L'irradiation gamma a permis la rupture des chaînes moléculaires du CS entraînant ainsi sa dégradation et la diminution de sa masse moléculaire. Cette diminution est plus importante pour les faibles doses, elle atteint jusqu'à **70%** à **3 kGy**.

Il est bien connu que le CS, un copolymère constitué d'unités N-acétyl glucosamine et glucosamine liées par des liaisons  $\beta$  (1-4) glycosidiques, lorsqu'il est soumis à une irradiation gamma, des scissions de chaînes se produisent par la rupture des liaisons glycosidiques  $\beta$  (1-4). En solution aqueuse, la majeure partie de l'énergie de rayonnement est absorbée par l'eau et le processus se produit principalement par effet indirect. Les réactions primaires des radiations ionisantes avec l'eau produisent des espèces oxydantes puissantes, qui attaquent les liaisons  $\beta$  (1-4) glycosidiques du CS réduisant significativement son poids moléculaire (*Tahtat, Mahlous, Benamer, NacerKhodja, & LarbiYoucef, 2012*).



**Figure III-2** Masse moléculaire du CS en fonction de la dose d'irradiation

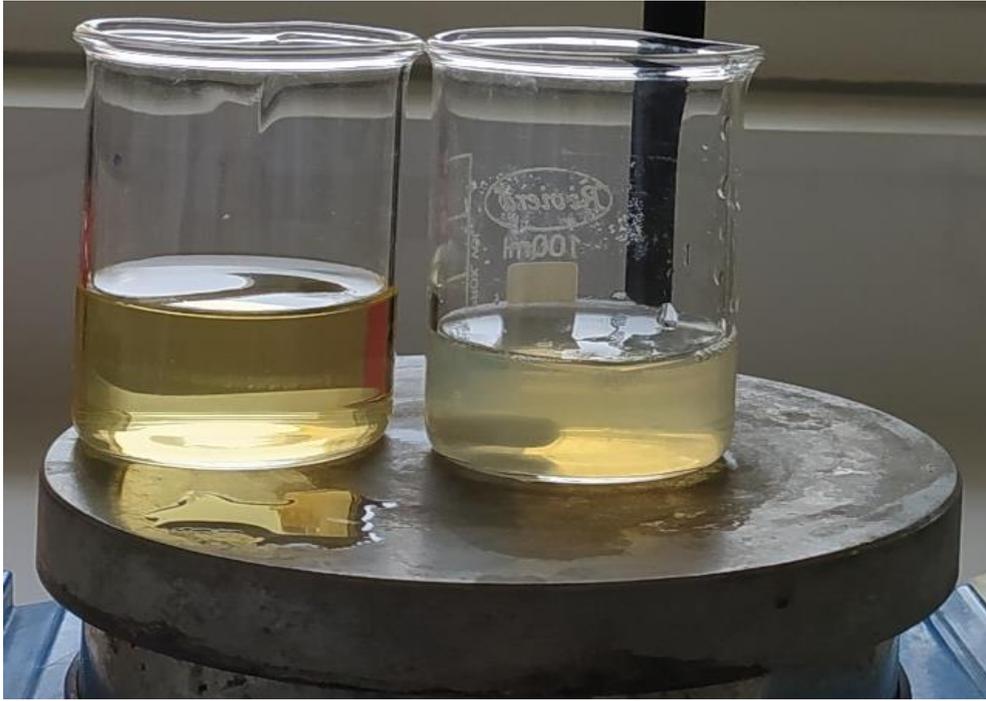
Les masses moléculaires viscosimétriques des solutions de CS choisies pour l'application du plan d'expérience sont illustrées dans le *tableau III-1*.

**Tableau III-1** Variation de la masse molaire viscosimétrique du CS en fonction de la dose d'irradiation.

<i>Doses d'irradiation (KGy)</i>	<i>Masse molaire viscosimétrique (KDa)</i>
1	120
3	80
10	40

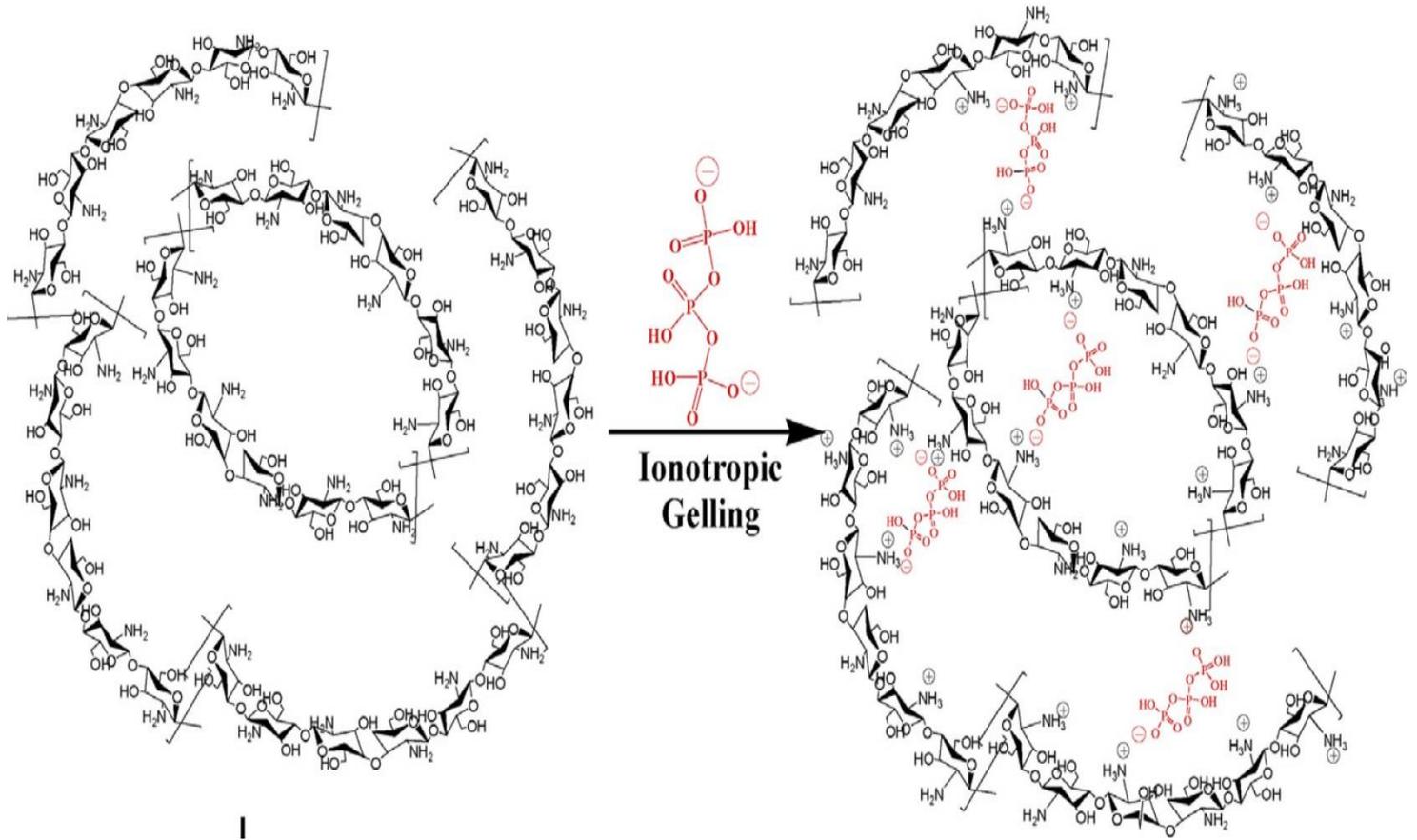
### III.1.2 Préparation des nanoparticules de CS

Les nanoparticules CS-TPP peuvent être facilement élaborées en injectant une solution de TPP à une solution de CS sous agitation magnétique, la formation de nanoparticules dépendant principalement de l'évolution de l'interaction ionique entre le CS et le TPP, qui conduit finalement à la réduction de la solubilité aqueuse du CS. La solution de CS est passée d'une solution claire à une suspension opalescente lorsque le TPP a été ajoutée (figure III-3). Cette transformation indique qu'une gélification ionique s'est produite entre le CS et les molécules de TPP et il en résulte la formation des ChNs.



**Figure III-3** Formation des nanoparticules de chitosane.

Le mécanisme de formation de ChNs ou du CS réticulé avec le TPP est très complexe (*Islam, Dmour, & Taha, 2019*). Cependant, il est bien établi que les liaisons inter et intramoléculaires créées entre le TPP chargé négativement et les groupements amines chargés positivement du CS sont déterminantes pour la réussite du processus de gélification. Le mécanisme de réticulation du Cs avec le TPP pourrait, se faire soit par déprotonation, soit par interaction ionique, en ajustant le pH de la solution de TPP (*Bhumkar & Pokharkar, 2006*). L'arrangement moléculaire du TPP dans les structures CS-TPP a été étudié par (*Koukaras, Papadimitriou, & Froudakis, 2012*) à l'aide d'une modélisation moléculaire assistée par ordinateur basée sur la théorie de la densité fonctionnelle. Ces études ont montré que l'arrangement de réticulation le plus probable du TPP dans les nanoparticules CS/TPP est celui présenté dans la figure III-4.



**Figure III-4** Représentation schématique de la formation des ChNs (*Islam, Dmour, & Taha, 2019*)

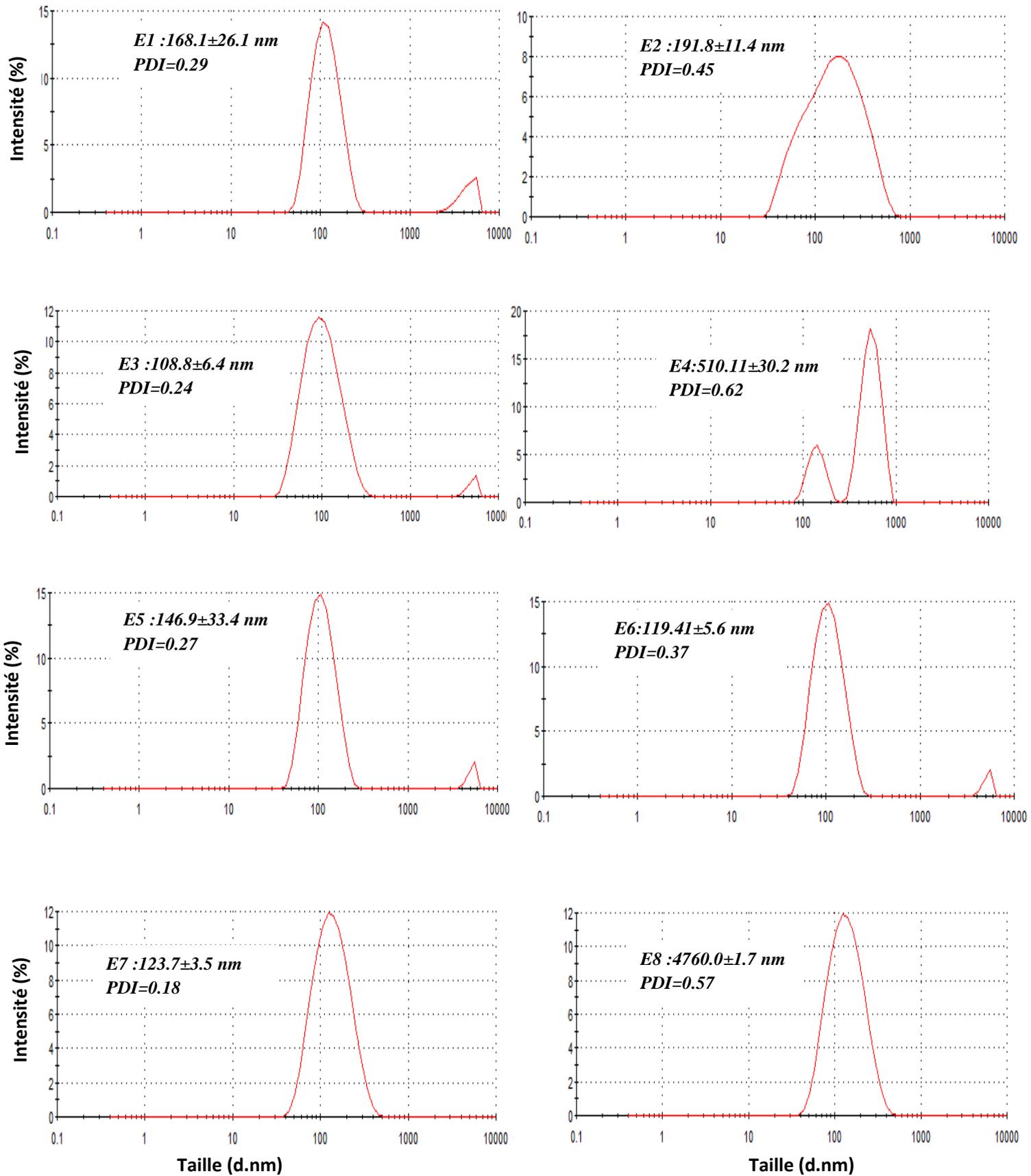
### III.1.3 Application du plan d'expériences

Les paramètres à prendre en considération et à étudier pour maximiser ou minimiser les deux réponses fixées, à savoir la taille moyenne des nanoparticules ( $Y_{TM}$ ) et aussi leur potentiel zêta ( $Y_{PZ}$ ), ont été déterminés sur la base d'une étude bibliographique. Ainsi, les paramètres identifiés et leur domaine d'étude sont regroupés dans le *tableau III-2*. Il est à noter que les domaines d'étude sont choisis suite à la réalisation d'essais préliminaires qui ont permis d'évaluer pour chaque paramètre, le domaine d'étude susceptible de donner les meilleures réponses.

**Tableau III-2** Réponses mesurées pour la taille des particules et le potentiel zêta par l'application d'un plan factoriel fractionnaire  $2^{(5-2)}$ .

<b>Expérience</b>	<b><math>Y_{AS} \pm SD</math> (nm)</b>	<b><math>Y_{ZP} \pm SD</math> (mV)</b>
<b>1</b>	<b><math>168.1 \pm 26.1</math></b>	<b><math>22.6 \pm 0.4</math></b>
<b>2</b>	<b><math>191.8 \pm 11.4</math></b>	<b><math>23.7 \pm 0.7</math></b>
<b>3</b>	<b><math>108.8 \pm 6.4</math></b>	<b><math>25.8 \pm 2.8</math></b>
<b>4</b>	<b><math>510.1 \pm 30.2</math></b>	<b><math>34.6 \pm 3.6</math></b>
<b>5</b>	<b><math>146.9 \pm 33.4</math></b>	<b><math>22.3 \pm 1.3</math></b>
<b>6</b>	<b><math>119.4 \pm 5.6</math></b>	<b><math>23.5 \pm 4.0</math></b>
<b>7</b>	<b><math>123.7 \pm 3.5</math></b>	<b><math>19.4 \pm 0.6</math></b>
<b>8</b>	<b><math>476.0 \pm 1.7</math></b>	<b><math>38.2 \pm 2.4</math></b>
<b>Niveau (0)</b>	<b><math>116.4 \pm 6.5</math></b>	<b><math>34.4 \pm 1.8</math></b>

La taille moyenne  $Y_{TM}$  et le potentiel zêta  $Y_{PZ}$  des nanoparticules synthétisées ont été mesurés par DLS (Dynamic Light Scattering) et ils dépendent des caractéristiques du CS, de la méthode de préparation et des conditions opératoires. Des exemples de distribution de taille et de potentiel zêta des ChNs obtenus pour un essai et les huit expériences sont illustrés respectivement dans les figures III-5 et III-6.



**Figure III-5** Distribution de taille des nanoparticules pour les 8 expériences du plan factoriel (un seul essai).

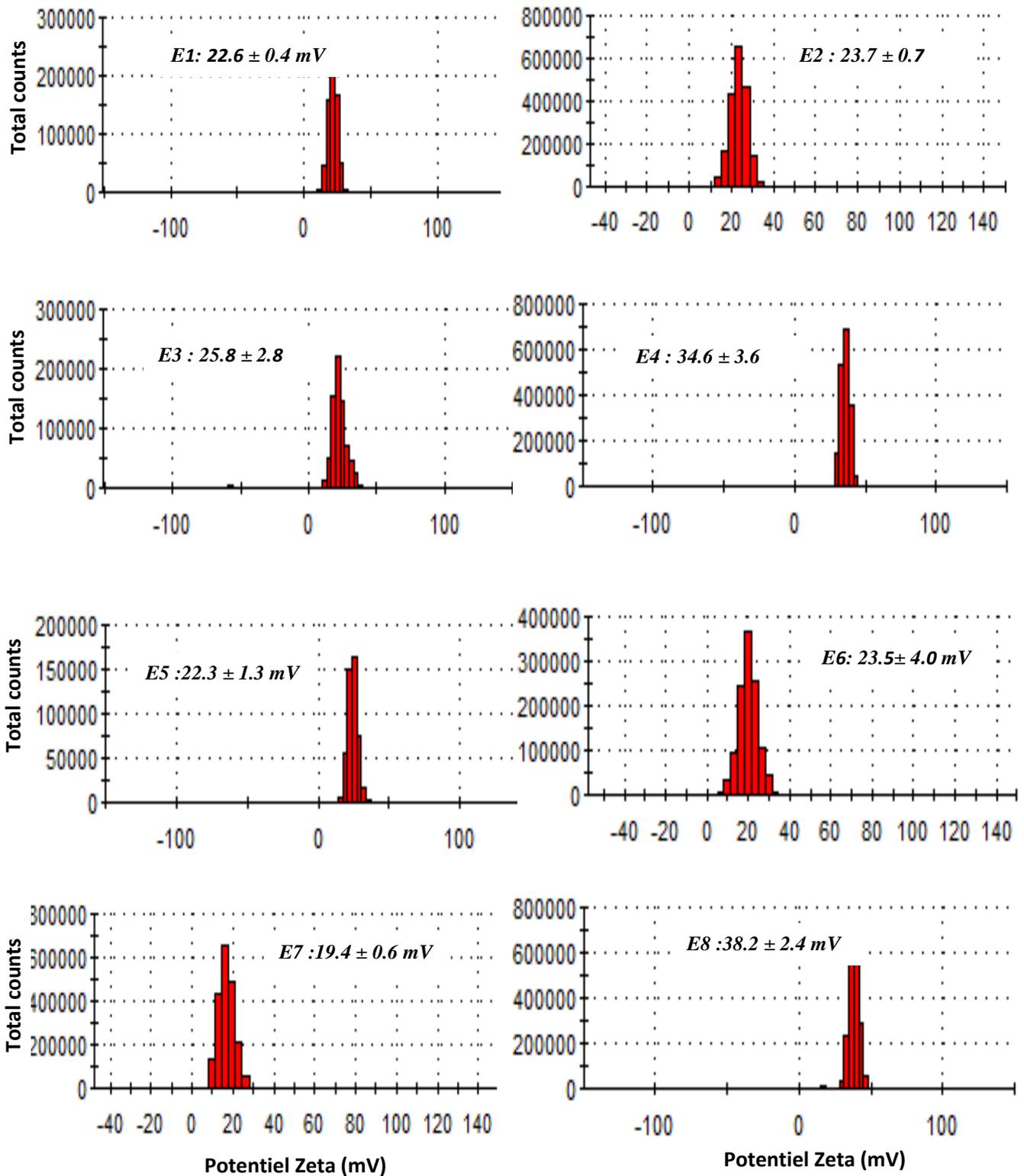


Figure III-6 Potentiel Zeta des nanoparticules obtenues pour les 8 expériences du plan factoriel.

Durant le procédé de synthèse des nanoparticules et pour l'application du plan factoriel, chaque expérience a été réalisée trois fois pour une meilleure reproductibilité des résultats. Les réponses mesurées suite à l'application d'un plan d'expérience fractionnaire  $2^{(5-2)}$  sont présentés dans le *tableau III-2*. La conception expérimentale factorielle correspond à 9 essais expérimentaux permettant d'obtenir des tailles de particules comprises entre  $108.8 \pm 6.4 \text{ nm}$  et  $510.1 \pm 30.2 \text{ nm}$  et des valeurs de charge comprises entre  $+19.4 \pm 0.6 \text{ mV}$  et  $+38.2 \pm 2.4 \text{ mV}$ .

### III.1.3.1 Vérification de l'adéquation du modèle choisie

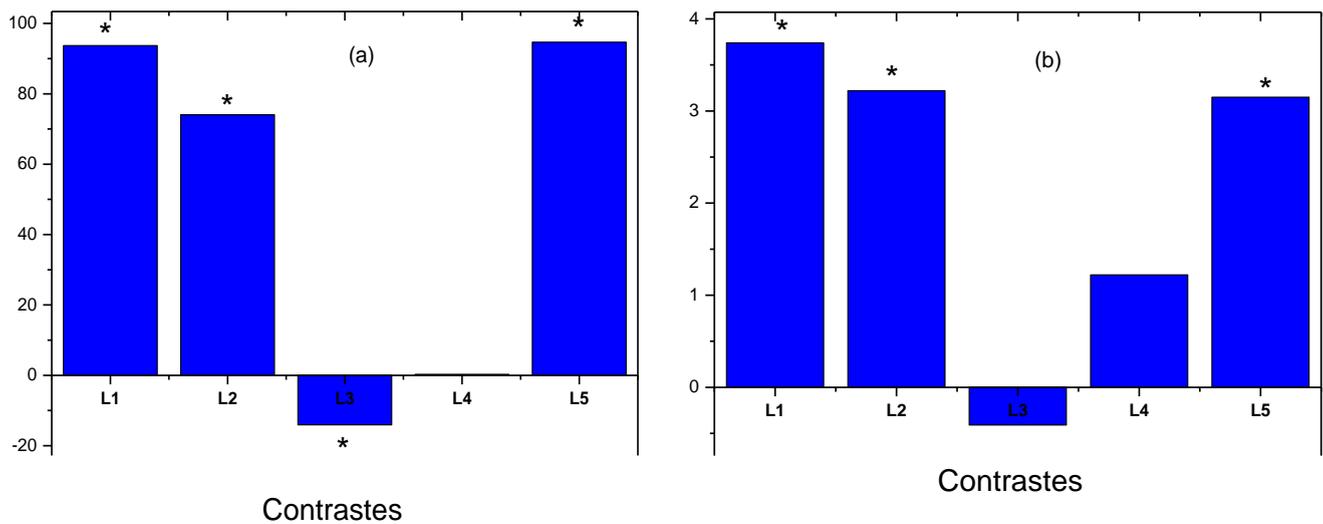
L'application du test de Cochran est nécessaire pour vérifier la reproductibilité de la variance de l'erreur des expériences. Les résultats obtenus sont résumés dans le *tableau III-3*. Les valeurs du critère de Cochran calculées  $G_c$  (**0,335** pour taille des particules et **0.027** pour le potentiel zêta) étant inférieurs à sa valeur Tabulée (voir annexe 1) ( $G_{t[a;N;v=m-1]} = G_{t[0,05;8;v=3-1]} = \mathbf{0,5157}$ ), ce qui implique que les variances sont *homogènes* et que les deux expériences sont *reproductibles*.

**Tableau III-3** Les valeurs de contrastes des réponses  $Y_{TM}$  et  $Y_{PZ}$

Contrastes	Expression de la régression linéaire	Valeurs du contraste pour $Y_{TM}$ (nm)	Valeurs du contraste pour $Y_{PZ}$ (mV)
$L_0$	$1/8(y_1+y_2+y_3+y_4+y_5+y_6+y_7+y_8)$	230.6	26.28
$L_1=E_{1+E_{25}}$	$1/8(-y_1+y_2-y_3+y_4-y_5+y_6-y_7+y_8)$	93.72*	3.74*
$L_2=E_{2+E_{15}}$	$1/8(-y_1-y_2+y_3+y_4-y_5-y_6+y_7+y_8)$	74.05*	3.22*
$L_3=E_{3+E_{45}}$	$1/8(-y_1-y_2-y_3-y_4+y_5-y_6+y_7+y_8)$	-14.09*	-0.41
$L_4=E_{4+E_{35}}$	$1/8(-y_1+y_2+y_3-y_4+y_5-y_6-y_7+y_8)$	0.29	1.22
$L_5=E_{5+E_{12+E_{35}}}$	$1/8(+y_1-y_2-y_3+y_4+y_5-y_6-y_7+y_8)$	94.69*	3.15*
Critère de Cochran		0.38	0.027
$\sigma_e$		2,90	0,809

\* effect significatif

Les valeurs des contrastes données par le logiciel JMP sont rapportées dans le *tableau III-3* et le diagramme à barres de la figure III-7 illustre ce tableau. L'erreur expérimentale moyenne a également été calculée pour les deux réponses à partir des 5 répétitions du point central (niveau 0). Si les valeurs absolues du contraste sont supérieures à deux fois l'écart-type de l'erreur expérimentale moyenne  $\sigma_e$ , les valeurs du contraste sont significatives. Les  $\sigma_e$  obtenus pour la taille moyenne et le potentiel zêta sont respectivement de **2,90** et **0,809**.



**Figure III-7** Diagramme à barre des contrastes du modèle : taille des particules (a) et potentiel zêta (b).

### III.1.3.2 Les facteurs influant la taille des nanoparticules

Sur la base des données précédentes, on peut déduire que les facteurs les plus importants affectant la taille moyenne des ChNs dans les niveaux choisis, par ordre de signification, du plus influent au moins influent sont : la vitesse d'agitation, le poids moléculaire du CS la concentration du CS et la concentration du TPP.

*Vitesse d'agitation > Masse moléculaire du CS > Concentration du CS > Concentration du TPP*

L'influence du facteur  $X_4$  (rapport CS/TPP) n'est pas significative dans l'intervalle des niveaux choisis, car la valeur absolue de son contraste était inférieure à  $2 \times \sigma_e = 5,8$ .

Les valeurs des contrastes  $L_5=94.69$  et  $L_1=93.72$  qui représentent les facteurs  $X_5$  et  $X_1$  respectivement ont révélé un effet très important de la vitesse d'agitation et de la masse moléculaire du CS sur la taille moyenne des ChNs préparées.

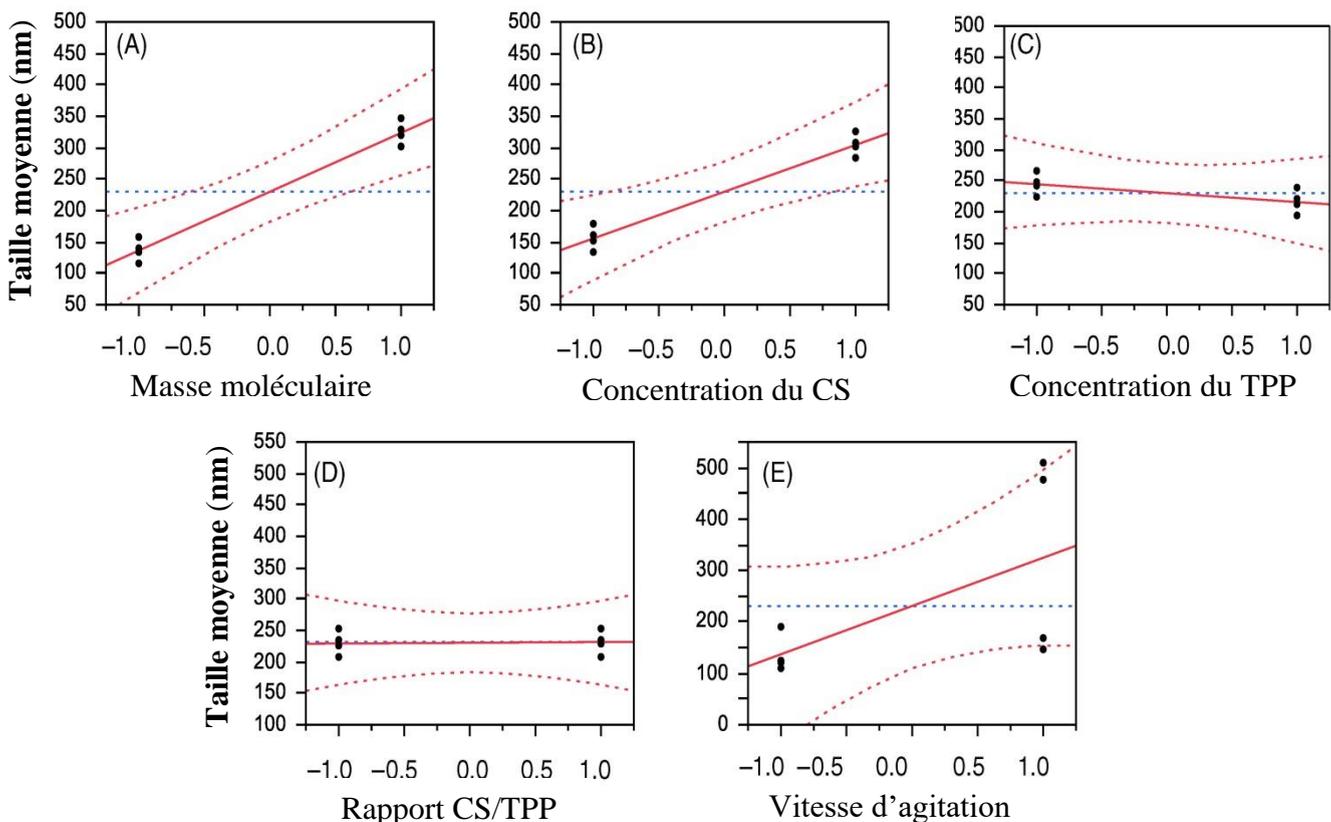
La figure III-8.A montre que l'augmentation de la masse moléculaire du CS induit l'augmentation de la taille moyenne des ChNs. Ceci suggère que la taille des ChNs pourrait être liée à la longueur de la chaîne du polymère.

Des résultats similaires ont été obtenus par (Yang & Hon, 2009), et (Villegas-Peralta, López-Cervantes, Madera Santana, & al., 2021).

La vitesse d'agitation ( $X_5$ ) peut également influencer considérablement la taille des nanoparticules. Les résultats ont montré que la taille des nanoparticules augmente

significativement en augmentant la vitesse d'agitation de 300 à 700 tpm (figure III-8.E). Ces résultats sont en bon accord avec les études menées par (*Hussain & Sahudin, 2016*), qui ont évalué l'effet de certaines variables de préparation séparément sur la taille moyenne des ChNs. Leurs résultats montrent clairement que la vitesse d'agitation a un impact significatif sur la taille des particules. Les auteurs ont suggéré qu'une agitation adéquate peut accélérer la dispersion des molécules de TPP dans une solution de CS et que l'augmentation de la force de cisaillement contribue à réduire l'indice de dispersité; cependant, une agitation intense peut détruire la force de répulsion entre les particules et conduire à l'agrégation (*Fan, Yan, Xu, & Ni, 2012*).

De ces contrastes, il a également été déduit que les interactions entre la masse moléculaire du CS et la concentration du CS d'une part et entre la concentration du TPP et le rapport CS/TPP d'autre part ont un effet significatif sur la taille des nanoparticules.



**Figure III-8** Graphiques des effets principaux des cinq facteurs étudiés sur la taille moyenne des ChNs.

La deuxième variable significative était le contraste  $L_2$  qui représente la concentration initiale du CS (facteur  $X_2$ ) ainsi que l'interaction entre les facteurs 1 et 5 (poids moléculaire du CS et la vitesse d'agitation). La figure III-8.B. montre l'effet de la concentration initial du CS sur la taille moyenne des particules. L'augmentation de la concentration du CS conduit à

l'augmentation de la taille moyenne des particules. Cette augmentation peut être due à la liaison hydrogène intermoléculaire et à la répulsion électrostatique. Lorsque la concentration du CS augmente, plus de molécules de CS ont tendance à s'enchevêtrer les unes dans les autres et à se réticuler en présence des ions TPP pour former une plus grande particule (*Sawtarie, Cai, & Lapitsky, 2017*). Un résultat similaire a été rapporté par Du, et al., (2019) qui ont montré qu'une concentration plus élevée de CS formait des particules de plus grande taille.

Le contraste  $L_3$  qui représente la variable concentration du TPP ainsi que l'interaction entre le rapport volumique CS/TPP et la vitesse d'agitation ( $L_3=E_3+E_{4.5}$ ) est le troisième facteur important qui affecte significativement la taille moyenne des ChNs. Un effet négatif a été détecté (figure III-8.C). Lorsque la concentration de TPP utilisée était très faible, le mélange réactionnel résultant était une solution claire, ce qui suggère que cette concentration de TPP n'était pas suffisamment élevée pour former une structure réticulée du CS. Lorsque la concentration du TPP a été augmentée, des ChN ont commencé à se former, toutefois, la concentration du TPP a continué à augmenter, la taille des particules a diminué. Cela peut être la conséquence directe d'une augmentation de la réticulation inter et intra entre les molécules de CS et de TPP. Cette diminution est cohérente avec les résultats de (*Pan, et al., 2019*) et ceux de (*Liu & Gaoa, 2009*), mais est opposée aux résultats obtenus par (*Sullivan, et al., 2018*). La tendance de diminution est plus acceptable, car à une concentration plus élevée de TPP, le degré de réticulation des nanoparticules de CS est également plus élevé. En raison de la structure compacte et de l'affaiblissement de la répulsion de charge, les particules préparées à une concentration plus élevée de TPP présentent une taille plus petite.

Le contraste  $L_4$  qui représente la variable rapport volumique CS/TPP (facteur  $X_4$ ) n'est pas significatif. L'interaction entre la vitesse d'agitation et la concentration en TPP n'est pas non plus significative ( $L_4=E_4+E_{3.5}$ ) dans les limites des niveaux choisis. Bien que la majorité des travaux aient rapportés que le rapport massique CS/TPP présente une grande importance dans la distribution de taille des nanoparticules (*Fan, Yan, Xu, & Ni, 2012*), (*Hussain & Sahudin, 2016*), (*Du, et al., 2020*), les résultats obtenus dans le présent travail paraissent différents.

Il ressort de ces résultats, que dans la gamme des rapports volumiques étudiée, ce dernier n'est pas un paramètre critique pour moduler la taille des nanoparticules. Ceci peut être expliqué soit par la gamme de rapport volumique choisie, soit par l'effet de la variation de tous les autres paramètres en même temps. Un résultat similaire a été obtenu par (*Bugnicourt, Alcouffe, & Ladaviere, 2014*). Par conséquent, dans la préparation des ChNs, nous pouvons utiliser le niveau bas du rapport CS/TPP (v/v).

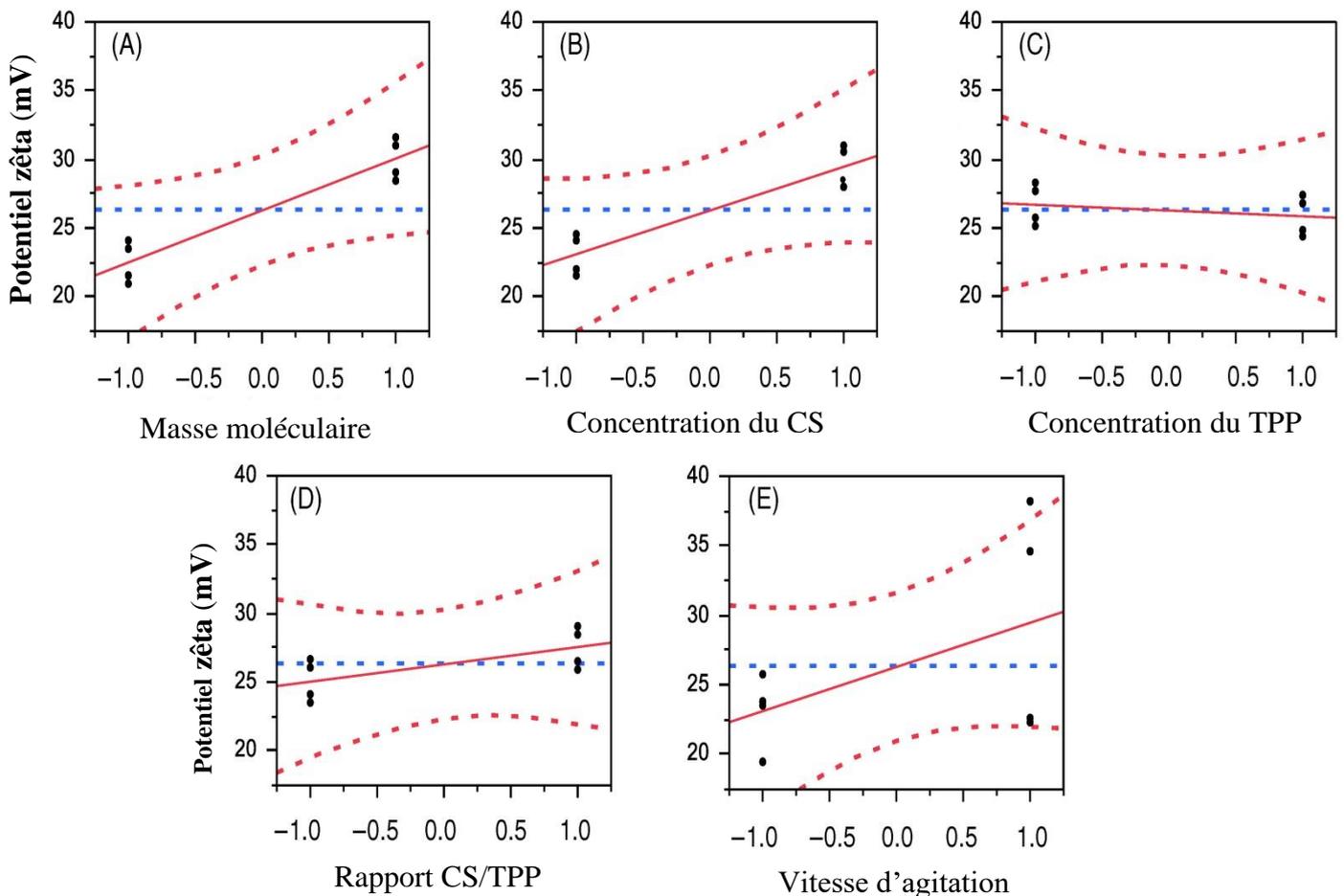
L'équation suivante a été obtenue pour la réponse du modèle de taille moyenne ( $Y_{TM}$ ).

$$Y_{TM} = 230.6 + 93.72 X_1 + 74.05 X_2 - 14.09 X_3 + 94.69 X_5 \quad (VII.1)$$

$X_1$ : masse moléculaire du CS,  $X_2$ : concentration du CS,  $X_3$ : concentration du TPP,  $X_4$ : vitesse d'agitation.

### III.1.3.3 Les facteurs influant le potentiel zêta des nanoparticules

La structure cristalline du CS est rigide et résulte de liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires. En solution aqueuse, les molécules de CS adoptent une conformation étendue dont les chaînes sont plus flexibles en raison de la répulsion des charges électrostatiques entre les chaînes. Mélangés dans de l'acide acétique dilué, le CS et le TPP s'associent spontanément pour former des nano-complexes compacts dotés d'une charge de surface. La densité de la charge de surface est reflétée par les valeurs mesurées du potentiel zêta.



**Figure III-9** Graphiques des effets principaux des cinq facteurs étudiés sur le potentiel zêta des ChNs.

Le potentiel zêta influence considérablement la stabilité des particules en suspension par la répulsion électronique entre les particules. Si toutes les particules présentes dans le milieu ont un potentiel zêta négatif ou positif important, elles auront tendance à se repousser les unes les autres et les particules n'auront pas tendance à se rassembler. En général, les particules ayant un potentiel zêta supérieur que  $\pm 30$  mV ou plus sont normalement considérées comme stables (*Li, Liu, & Yu, 2015*) (*Villegas-Peralta, et al., 2021*).

Les réponses obtenues ont également mis en évidence que le potentiel zêta n'est influencé que par trois paramètres qui sont par ordre d'importance d'effet. Du plus influent au moins influent sur le potentiel zêta dans l'intervalle des niveaux testés.

### ***Masse moléculaire du CS > concentration du CS > vitesse d'agitation***

Le contraste le plus important affectant le potentiel zêta est  $L_1$  qui représente la variable  $X_1$  (masse moléculaire) ainsi que l'interaction entre la concentration du CS et la vitesse d'agitation. La figure III-9.A montre que l'augmentation de la masse moléculaire du CS entraîne une augmentation de la charge de surface des nanoparticules. Il est bien connu qu'un poids moléculaire élevé de CS devrait avoir un nombre élevé de groupements cationiques disponibles, ce qui se traduit par une charge de surface plus élevée. Des résultats similaires sont obtenus par (*Gan, Wang, Cochrane, & McCarron, 2005*).

Le contraste  $L_2$  ( $E_2+E_{2.5}$ ) qui représente l'effet de la concentration du CS et aussi l'interaction entre la masse moléculaire et la vitesse d'agitation est hautement significatif sur la charge de surface des ChNs. On peut constater que le potentiel zêta augmente avec l'augmentation de la concentration du CS (figure III-9.B). La charge de surface des ChNs est déterminée par le degré d'interaction entre les groupements cationiques du CS ( $-\text{NH}_4^+$ ) et les groupements polyanioniques du TPP. Plus la concentration en CS est élevée, plus la quantité totale de groupements  $\text{NH}_4^+$  disponible dans les molécules de CS est importante. Par rapport à une faible concentration de CS, il peut y avoir plus de  $-\text{NH}_4^+$  non neutralisés à la surface des nanoparticules formées avec une forte concentration de CS. Par conséquent, l'augmentation de la concentration du CS devrait augmenter le potentiel zêta. Des résultats similaires ont été obtenus par (*Hu, et al., 2008*) (*Hussain & Sahudin, 2016*).

La vitesse d'agitation est le troisième contraste le plus important  $L_5$  qui influence la charge de surface des ChNs. Il a été observé que l'augmentation de la vitesse d'agitation augmente le potentiel zêta (figure III-9.E). Ces résultats ont également été confirmés par (*Hussain & Sahudin, 2016*) qui ont reporté que l'augmentation de la vitesse d'agitation de 200 à

700 tpm a augmenté progressivement le potentiel zêta. Cette augmentation peut être attribuée à la formation de nanoparticules individuelles qui ont tendance à augmenter la surface et donc le potentiel zêta correspondant à cette surface. Dans ce contraste, il a également été déduit que l'interaction entre la masse moléculaire du CS ainsi que sa concentration avait un effet significatif similaire à celui de l'interaction entre la concentration du TPP et le rapport CS/TPP.

L'équation suivante a été obtenue pour la réponse du modèle du potentiel zêta ( $Y_{PZ}$ ).

$$Y_{PZ} = 26.28 + 3.74 X_1 + 3.22 X_2 + 1.22 X_5 \quad (VII.2)$$

$X_1$ : Masse moléculaire du CS ;  $X_2$ : Concentration du CS ;  $X_3$ : Concentration du TPP ;

$X_4$ : Vitesse d'agitation.

### **Transformation des modèles mathématiques de l'échelle codée à l'échelle naturelle :**

La transformation des variables codées entre les deux niveaux -1 et +1 a été effectuée en utilisant l'équation suivante (Goupy, 2017) :

$$X = \frac{(A - A_0)}{\Delta A} \quad (VII.3)$$

$X$ : Variables codées

$A$ : Variables naturelles

$$A_0 = \frac{(Niveau_{haut} + Niveau_{bas})}{2} \quad \Delta A = \frac{(Niveau_{haut} - Niveau_{bas})}{2}$$

Les modèles mathématiques prédictifs obtenus avec des variables naturelles pour les réponses taille moyenne et potentiel zêta des ChNs sont respectivement :

$$T.M (nm) = -294.42 + 2.34 A_1 + 49.36 A_2 - 70.45 A_3 + 0.47 A_5 \quad (VII.4)$$

$$T.M. (nm) = -294.42 + 2.34 A_{[Mw]} + 49.36 A_{[chitosane]} - 70.45 A_{[TPP]} + 0.47 A_{[stirring speed]}$$

$$P.Z (mV) = +8.25 + 0.09 A_1 + 2.14 A_2 + 0.006 A_5 \quad (VII.5)$$

$$P.Z (mV) = +8.25 + 0.09 A_{[Mw]} + 2.14 A_{[chitosane]} + 0.006 A_{[stirring speed]}$$

Les modèles mathématiques prédictifs obtenus doivent être validés par le calcul des critères de Fisher. Si  $F_{cal} > F_{crit}$  ( $p-1, n-p$ ), le modèle mathématique obtenu est adéquat.

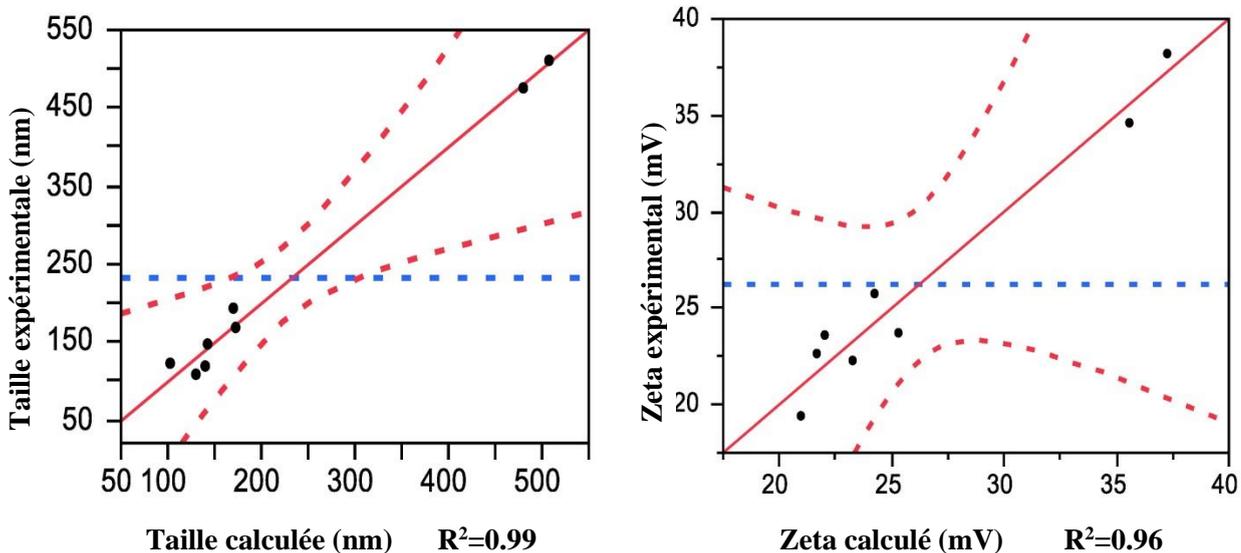
Où

$p$  : nombre d'effets significatifs,  $n$  : nombre d'essais expérimentaux.

Les valeurs calculées de Fisher  $F_{cal}$  obtenues pour la taille moyenne et le potentiel zêta sont respectivement  $F_{cal}$  (taille) = 69.9964 et  $F_{cal}$  (zêta) = 9.13 qui sont comparées aux valeurs de Fisher tabulées (voir annexe 2) qui sont respectivement  $F_{crit}$  (taille) = 6.59 et  $F_{crit}$  (zêta) = 5.79. Dans les deux cas, la valeur  $F_{cal}$  était supérieure à la valeur  $F_{crit}$  tabulée (annexe 1), ce qui signifie que les modèles mathématiques prédictifs obtenus *sont adéquats*.

Le logiciel JMP.8 permet de tracer la distribution des valeurs expérimentales de la taille moyenne et du potentiel zêta par rapport aux valeurs prédites par nos modèles mathématiques établis.

La figure III-10 montre un bon accord entre les valeurs prédites et expérimentales (toutes les valeurs sont distribuées dans une zone très proche de la première bissectrice), les valeurs  $R^2$  étaient de 0,99 et 0,96 pour la taille moyenne et le potentiel zêta respectivement. Les valeurs élevées de  $R^2$  obtenues pour T.M. et P.Z. indiquent la pertinence du plan factoriel fractionné.



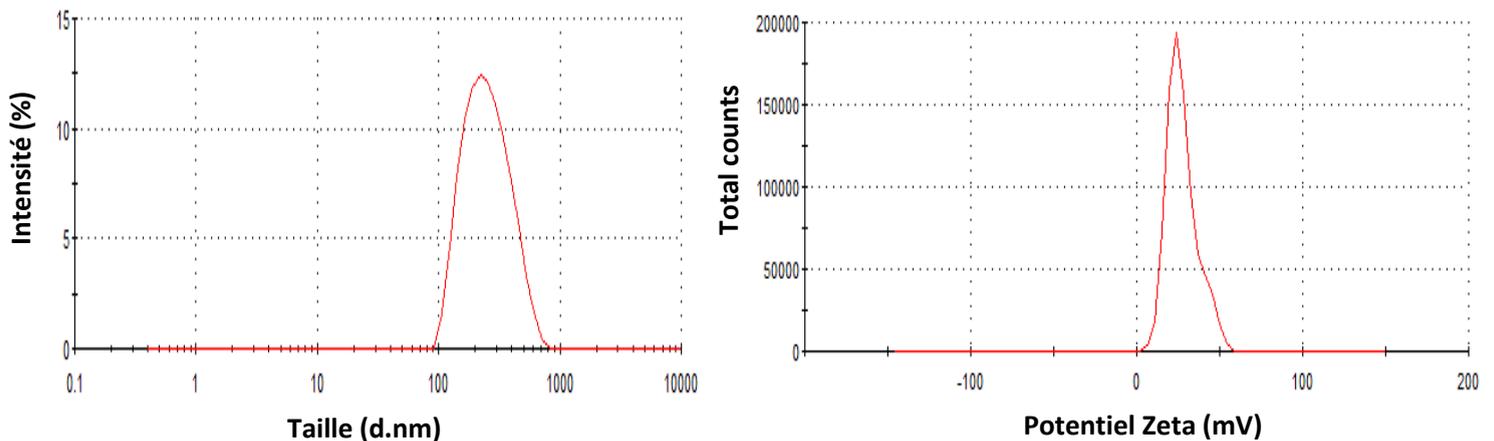
**Figure III-10** Corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées par le modèle mathématique prédictif pour les deux réponses  $Y_{AS}$  et  $Y_{ZP}$ .

### III.1.4 Caractérisation des nanoparticules synthétisées

#### III.1.4.1 Taille des particules et potentiel zêta

Les paramètres les plus critiques pour la caractérisation des nanoparticules sont la taille moyenne, l'indice de polydispersité et le potentiel zêta. La figure III-11.a présente une courbe de distribution de taille typique des nanoparticules synthétisées avec une taille moyenne de  $232 \pm 25$  nm et une distribution de taille étroite ( $PdI < 1$ ) avec un indice de polydispersité de 0,178.

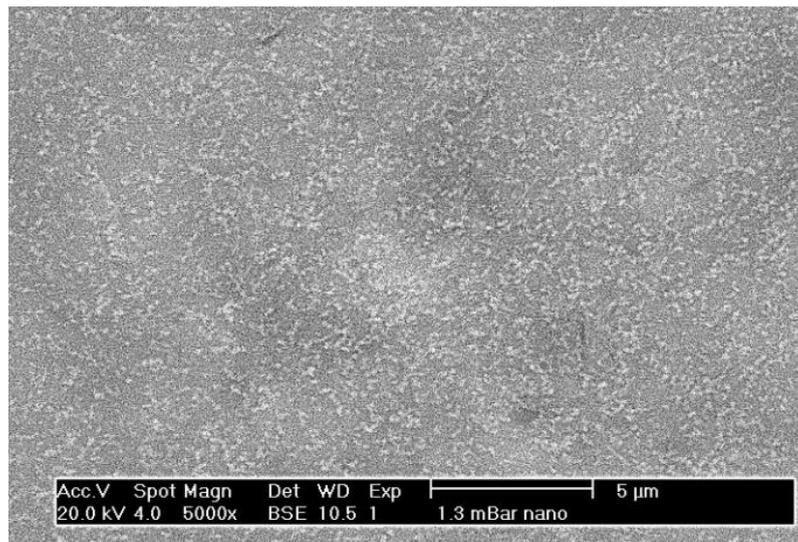
Le potentiel zêta indique la charge électrostatique globale de la particule en fonction de son environnement ionique. La charge des particules est un paramètre critique pour la stabilité des nanosuspensions aqueuses. Un potentiel zêta d'au moins  $\pm 30$  mV est requis pour une nanosuspension de stabilité physique qui est stabilisée uniquement par la répulsion électrostatique (Bing et al., 2008). Les nanoparticules préparées présentent un potentiel zêta de  $+ 33,05 \pm 8,67$  mV, tel que présenté à la figure III-11.b.



**Figure III-11** Distribution de taille (a) et potentiel zêta des nanoparticules utilisées dans la biosorption (b).

#### III.1.4.2 Analyse de la morphologie et de la surface spécifique.

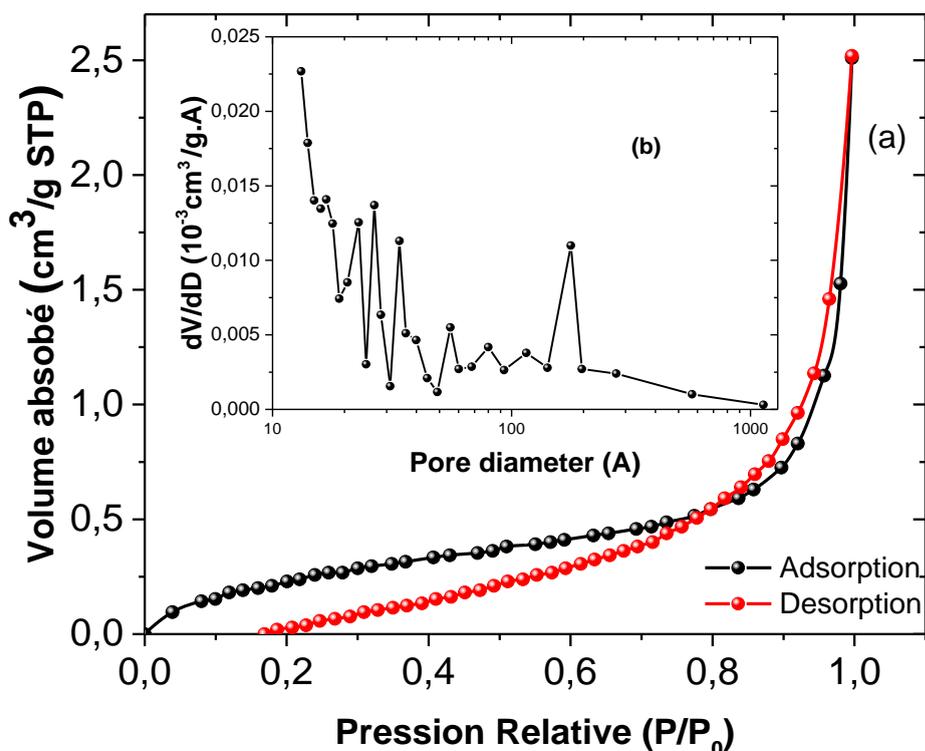
La figure III-12 illustre les images SEM des ChNs. La structure morphologique des ChNs montre une structure de type sphérique et des particules à l'état aggloméré. De plus, l'uniformité des nanoparticules peut être observée.



**Figure III-12** SEM micrographe des ChNs préparées

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote ( $N_2$ ) et les paramètres texturaux des nanoparticules préparées sont présentés dans la figure III-13.a. Les ChNs sont caractérisés par une isotherme de type IV, commune à plusieurs adsorbants mésoporeux, avec une boucle d'hystérésis H4 fréquemment associée à des pores étroits en forme de glissement (*Kurczewska, 2022*). La surface spécifique du CS brut obtenue par BET était de  $1,16 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature. Luo et al. ont comparé la surface spécifique de différents adsorbants naturels et artificiels à base de CS qui varie de  $0,62$  à  $9,36 \text{ m}^2/\text{g}$  (*Luo, Bai, & Zhu, 2018*). Le CS brut est considéré comme un matériau non poreux en raison de sa surface réduite (moins de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (*Shoueir, et al., 2021*).

Le *tableau III-4* compare la porosité ainsi que les paramètres liés à la structure des pores du CS et des ChNs. La surface spécifique des ChNs préparés, déterminée à l'aide de l'équation BET, était de  $19,42 \text{ m}^2/\text{g}$ . Il a été constaté que le biosorbant préparé présentait une surface spécifique plus élevée que le CS brut, probablement en raison de la taille plus petite de ses particules. Ceci est confirmé par les travaux de Divya et Jisha, qui ont constaté que la réduction de la taille des particules de CS permet d'améliorer significativement la surface spécifique de cet adsorbant (*Divya & Jisha, 2018*).



**Figure III-13** Isothermes d'adsorption- désorption de l'azote (a), courbe de distribution de la taille des pores pour les ChNs (b).

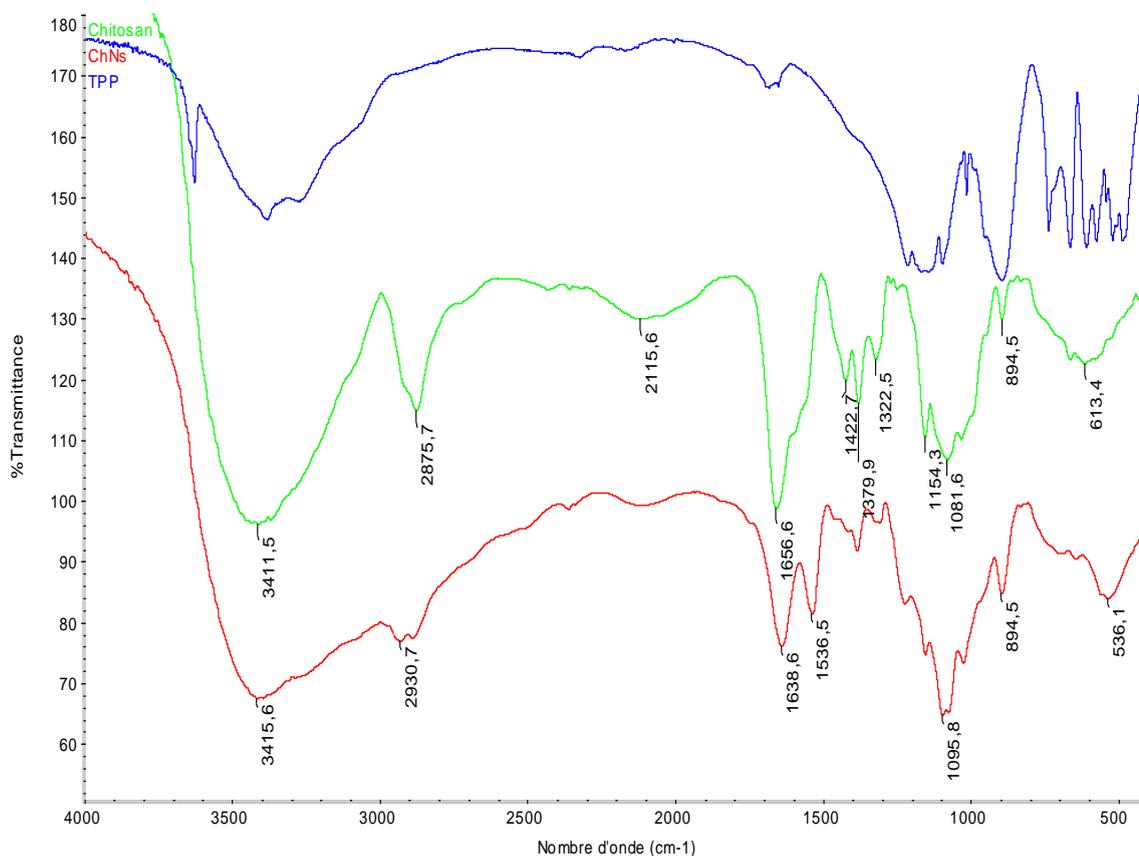
Une augmentation substantielle des diamètres des pores de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) et du volume des micropores peut être observée, ce qui suggère la formation de nouveaux pores au cours de la procédure de préparation. Cela signifie également que la réduction de la taille des particules pourrait améliorer les propriétés d'adsorption du matériau, car la surface est augmentée et facilite l'accès à ses pores. La figure III-13.b montre la courbe de distribution de la taille des pores pour les ChNs. La taille moyenne des pores obtenue, calculée par la méthode (BJH), était d'environ 180 Å.

**Tableau III-4** Porosités et paramètres structuraux du CS et des ChNs.

Échantillon	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume moyen des pores (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)	Taille moyenne des pores (Å <sup>•</sup> )
CS	1.16	3.78	122.08
ChNs	19.42	20.67	180

### III.1.4.3 Spectrométrie infrarouge (FTIR)

Le FTIR est largement utilisée pour la détermination de la structure des composés chimique et analyser les interactions possibles entre leurs groupements fonctionnels. Pour vérifier la formation de nanoparticules de CS-TPP, les spectres FTIR du CS, TPP et des ChNs ont été enregistrés et sont représentés dans les figures III-14 et III-15.

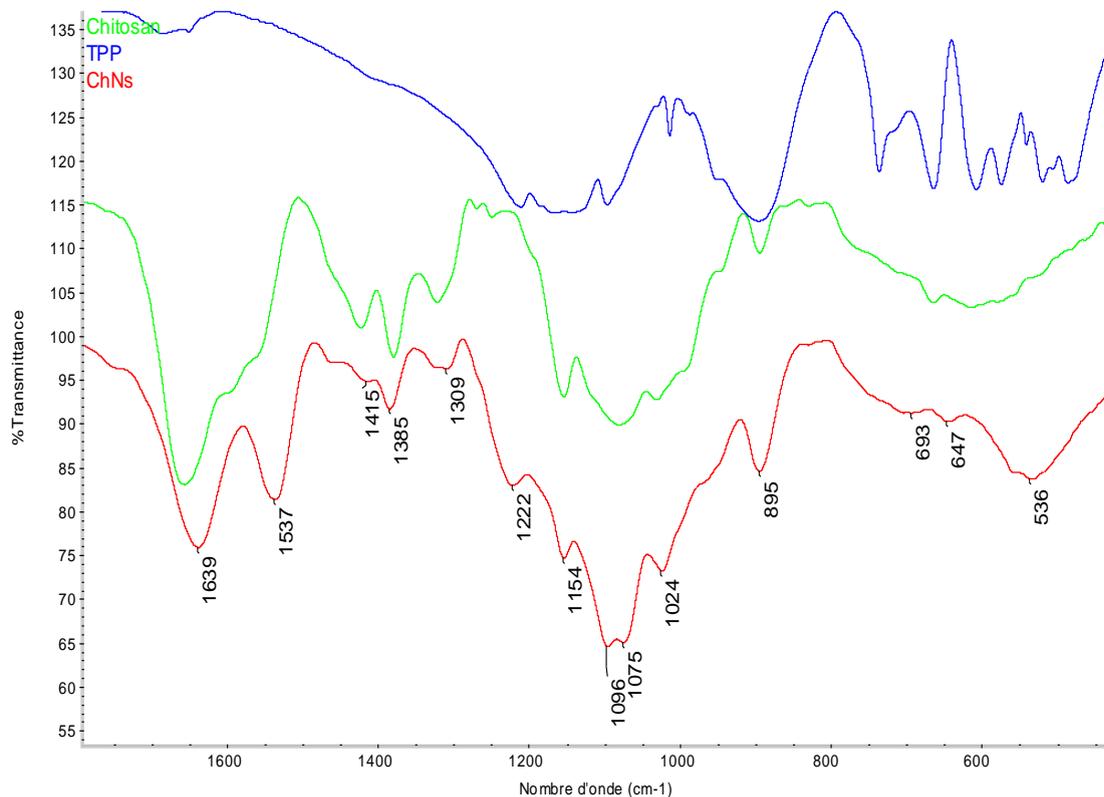


**Figure III-14** Spectre FTIR du CS, TPP et des ChNs dans la gamme spectrale comprise entre 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le spectre du CS, les bandes apparaissant entre 3500 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'étirement -OH et -NH, la bande observée à 2875  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'étirement symétrique et asymétrique des liaisons C-H. Les pics à 1651 et 1551  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à l'étirement -CONH<sub>2</sub> et -NH<sub>2</sub>, respectivement (Zhao, Wang, & Lou, 2022). Les bandes apparaissant entre 1680 et 1480  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à l'existence de groupements amines primaires et aux vibrations de flexion N-H du CS à terminaison amine. Le pic à 1379  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'étirement C-O du groupement alcool primaire (Subramani & Thinakaran, 2017). La liaison  $\beta$ -glycosidique entre les carbones 1 et 4 et la liaison C-O a été observée à 1081  $\text{cm}^{-1}$

(Ali, et al., 2020). L'étirement des vibrations de flexion des groupements  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$  ont été attribués respectivement aux bandes  $1422$  et  $1322\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Le spectre du TPP présente des bandes à  $1222\text{ cm}^{-1}$ ,  $1154\text{ cm}^{-1}$ ,  $1075\text{ cm}^{-1}$  et  $901\text{ cm}^{-1}$ , qui sont associées à l'étirement P–O, à la vibration d'étirement du groupe  $\text{PO}_2$ , à la vibration d'étirement du groupe  $\text{PO}_3$  et à l'étirement P–O–P, respectivement (da Silva, Camparotto, Grego-Lira, Franco-Picone, & Prediger, 2020). En outre, la bande à  $540\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la déformation de la liaison P=O (Agarwal, et al., 2018).

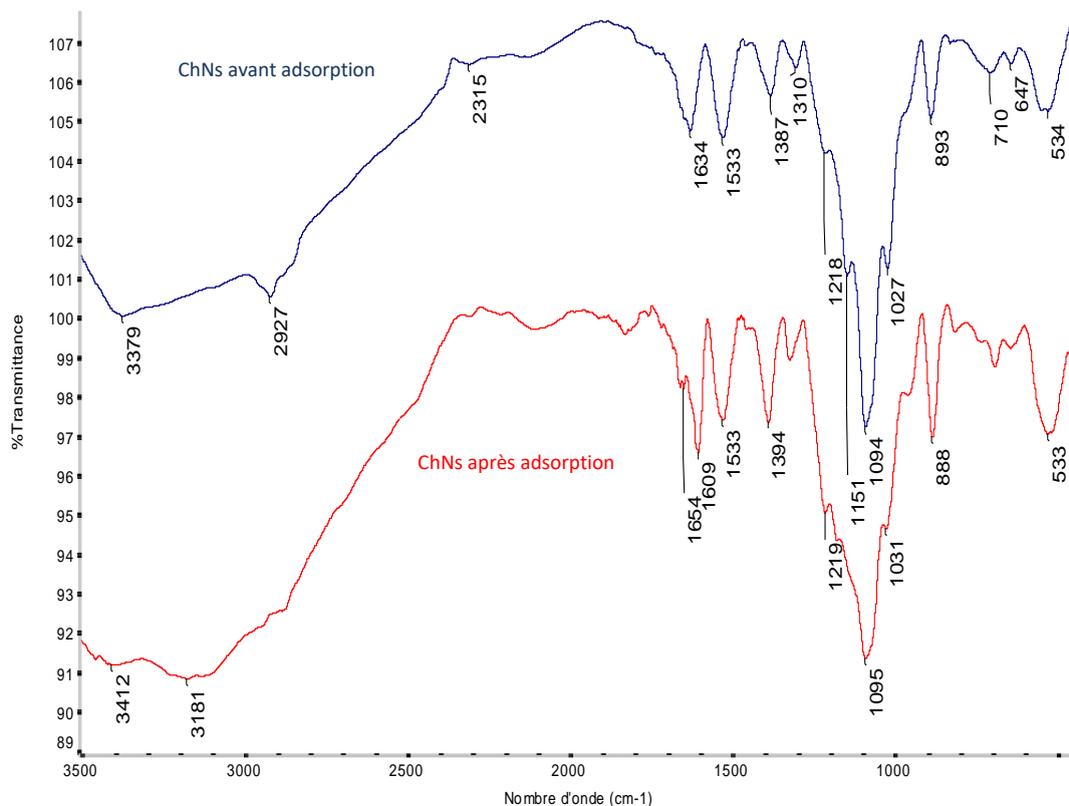


**Figure III-15** Spectre FTIR du TPP, CS et des ChNs dans la gamme spectrale comprise entre  $1800$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le spectre des ChNs, les pics à  $1651$  et  $1551\text{ cm}^{-1}$  du CS se sont déplacés à  $1639$  et  $1537\text{ cm}^{-1}$ . Cela peut être dû à la liaison entre les ions phosphate et ammonium. Ces résultats prouvent que les groupements  $-\text{CONH}_2$  et  $-\text{NH}_2$  du CS ont été réticulés avec les molécules de TPP pendant la formation des ChNs (Anand, Sathyapria, Maruthupandy, & Hameedha Beevi, 2018) (da Silva, Camparotto, Grego-Lira, Franco-Picone, & Prediger, 2020). L'apparition de nouveaux pics à  $1222$  et  $895\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au P=O qui résulte de l'interaction entre la charge négative du TPP et la charge positive du CS (Sivakami, et al., 2013).

Après l'adsorption des deux colorants BM/MO (figure III-16), plusieurs déplacements de bandes ont été observés : de 3379 à 3412  $\text{cm}^{-1}$  (étirement  $-\text{OH}$ ), de 1634 à 1609  $\text{cm}^{-1}$  (flexion  $\text{N}-\text{H}$ ) et de 1027 à 1031  $\text{cm}^{-1}$  (étirement symétrique  $-\text{COO}$ ). Les déplacements de ces bandes sont attribués à l'interaction des molécules de colorant avec les groupes fonctionnels des ChNs.

Les bandes d'absorption disparaissant autour de 1151  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être dues à l'étirement  $\text{C}-\text{N}$  ou à des groupes sulfoniques (Wang, Zhou, Jiang, & Sun, 2008). La disparition d'un pic qui était déjà présent dans le spectre des ChNs avant l'adsorption indique qu'il y a eu une rupture de la liaison (Al-Baldawi, et al., 2020). Par ailleurs, le spectre FTIR des ChNs après adsorption des colorants présentait des bandes supplémentaires situées à 1654  $\text{cm}^{-1}$ , liées à la liaison  $\text{C}-\text{C}$  de l'anneau aromatique du BM et/ou du MO, en raison de la présence de BM/MO attachés aux sites actifs des ChNs.



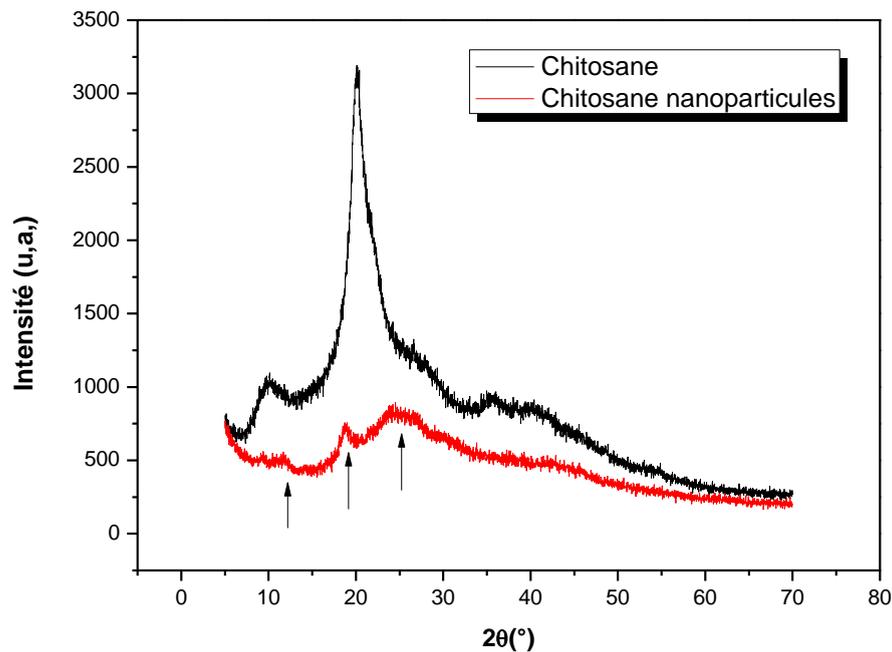
**Figure III-16** Spectre FTIR des ChNs avant et après adsorption simultanée du BM et du MO.

#### III.1.4.4 Caractérisation par Diffraction aux rayons X (DRX)

Des analyses DRX ont été effectuées pour déterminer la variation physique du CS après réticulation avec les ions de TPP. Les diagrammes DRX du CS et des ChNs sont présentés dans la figure III-17. L'effet de la réticulation du CS sur la structure cristalline des ChNs a été évalué par les changements de l'intensité des pics. Le diagramme de diffraction du CS dérivé de la

chitine de crevette ( $\alpha$  chitine) montre deux pics de réflexion à  $2\theta = 10^\circ$  et  $22,5^\circ$  correspondant à la forme cristalline II (*Lazaridou, et al., 2020*). Sachant que la chitine  $\alpha$  présente une structure plus cristalline avec des arrangements antiparallèle. L'ajout du TPP a entraîné la formation d'un matériau amorphe (nanoparticules) puisqu'un faible pic large a été enregistré à  $2\theta = 25^\circ$ . Il est donc clair que la gélification ionique et les interactions créées entre CS/TPP ont réduit la cristallinité des ChNs. Cela implique une structure plus amorphe des ChNs et le début de la formation de nouvelles phases à  $2\theta$  de  $11,7^\circ$ ,  $18,7^\circ$  et  $27,2^\circ$  due à l'interaction entre le TPP et le CS. Ces résultats sont en accord avec les travaux rapportés par (*Pan, et al., 2020*) (*Bagheri, Ariaii, & Motamedzadegan, 2021*).

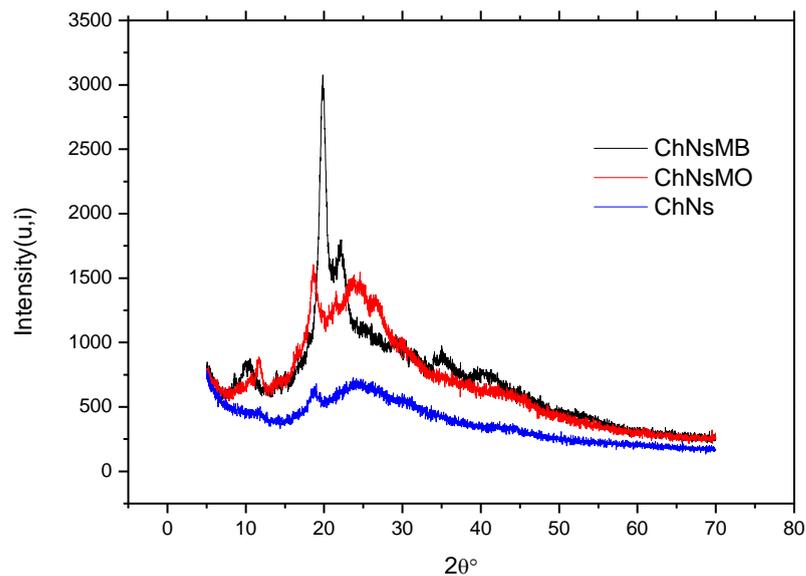
Cependant, plusieurs études ont montré que la procédure de séchage peut affecter la cristallinité du polymère. Piron et al ont observé que la procédure de lyophilisation limitait également la cristallinité du matériau (*Piron, Accominotti, & Domard, 1997*).



**Figure III-17** Diagrammes DRX du CS et des ChNs.

Après l'adsorption du BM, le diagramme de diffraction des ChNs présente des changements structurels (figure III-18), tous les pics DRX ont été déplacés à  $2\theta = 10,5^\circ$ ,  $19,8^\circ$  et  $22^\circ$  après l'adsorption du BM. Ainsi, il peut être suggéré que l'adsorption de BM affecte la cristallinité des ChNs et prédit que les molécules du colorant cationique BM diffusent à l'intérieur des nanoparticules (*Romdhane, Satlaoui, Nasraoui, Charef, & Azouzi, 2020*) et que l'adsorption n'est pas seulement un processus physique, mais aussi une chimio-sorption.

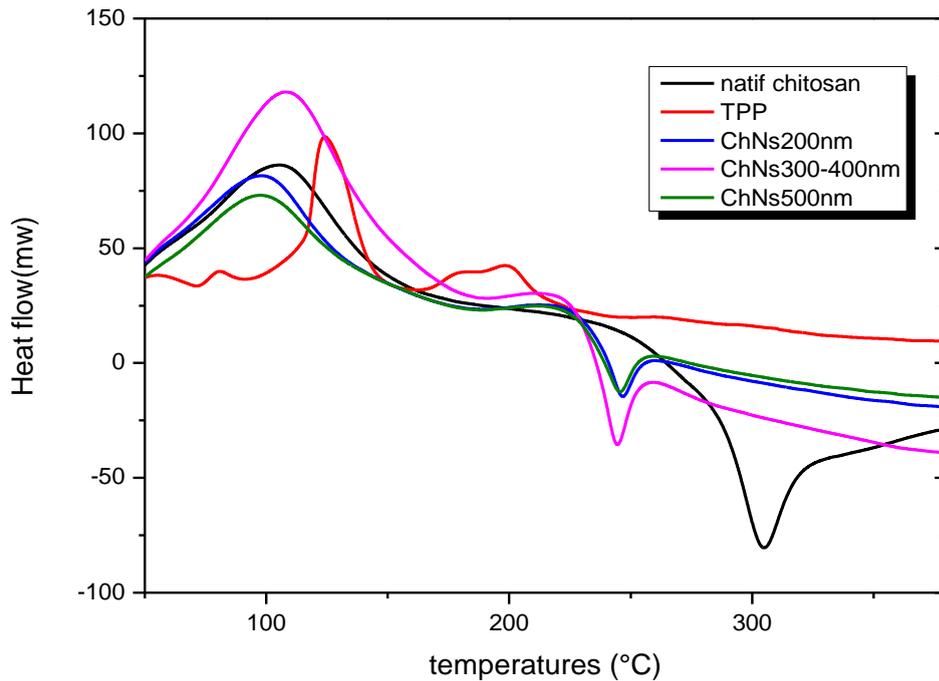
De plus, la comparaison des diagrammes de diffraction des ChNs avant et après adsorption du MO ne montre pas de changement considérable. Cela signifie que la structure cristalline des nanoparticules n'a pas été affectée par l'adsorption du colorant anionique. Ces observations nous permettent de prédire que l'adsorption du MO a lieu à la surface des ChNs (*Majumdar, Baishya, & Mahanta, 2019*).



**Figure III-18** Diagrammes DRX des ChNs avant et après adsorption de MB et MO.

#### III.1.4.5 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Le comportement de décomposition thermique du CS, du TPP et des ChNs a été étudié par DSC et illustré dans la figure III-19. L'analyse DSC des nanoparticules à base de CS/TPP a révélé des informations sur la nature de la transformation après réticulation. Le spectre DSC du CS brut a montré la présence de deux pics : un pic exothermique à 105°C attribuée à l'élimination de l'eau absorbée (*Ali, et al., 2020*) et le second endothermique à 304°C qui est dû à la décomposition des chaînes de CS (*Sivakami, et al., 2013*). Parallèlement, la courbe DSC des ChNs présente un large pic exothermique en dessous de 100°C qui est dû à la suppression de l'eau absorbée et un pic endothermique à 246°C associée à la rupture de la liaison entre le CS et l'acide phosphorique. En revanche, le spectre du TPP ne présente qu'un pic exothermique à 124°C.



**Figure III-19** Courbes DSC du CS, TPP et différentes tailles de ChNs.

La réticulation entre les molécules CS et les ions TPP a induit une diminution de la valeur du pic endothermique qui s'est déplacée d'environ 50°C et une diminution de la valeur de l'enthalpie de 435 J/g pour le CS brut à 193 J/g pour les ChNs (200 nm). La synthèse des ChNs a modifié leur comportement à la fois en termes de perte de masse et de température de dégradation. Cette modification de la stabilité thermique peut être attribuée à la nouvelle distribution de la structure cristalline des ChNs (voir section VII.4.4.). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Bhumkar et Pokharkar (*Bhumkar & Pokharkar, 2006*).

La comparaison des nanoparticules de différentes tailles montre clairement qu'il n'y a pratiquement pas eu de changement dans le pic exothermique. Les valeurs d'enthalpie des ChNs ne présentent également pas changement significatif, quelle que soit la taille des ChNs (*tableau III-5*).

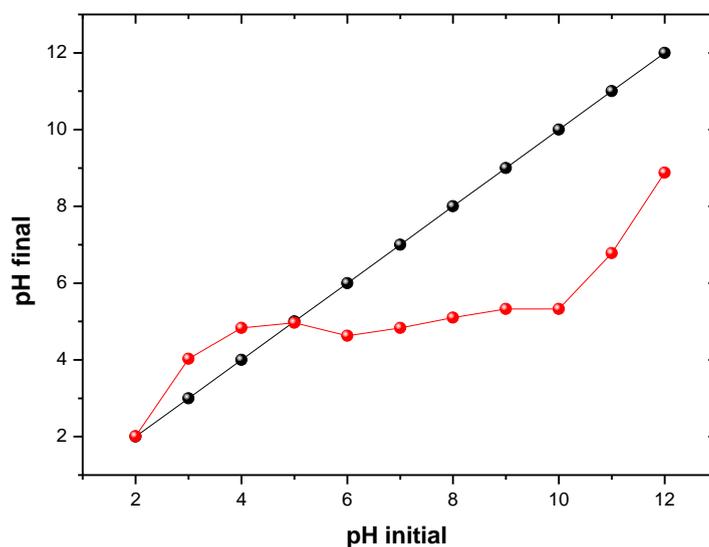
**Tableau III-5** Caractéristiques Thermiques du CS, TPP et des ChNs de différentes Taille.

	<i>Endotherme</i>		<i>Exotherme</i>	
	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
<b>CS</b>	304	435.1	106	-807
<b>ChNs 200nm</b>	246	193.5	99.02	-1507
<b>ChNs 300-400nm</b>	244	189.5	98.27	-1365
<b>ChNs 500nm</b>	245	189.5	108.4	-1600
<b>TPP</b>			124	-221.7

## III.2 Etude de la biosorption du BM et MO sur les ChNs

### III.2.1 Détermination du point de charge zéro (pH<sub>PCZ</sub>) des ChNs

Le point de charge zéro (pH<sub>PCZ</sub>) est défini comme le pH auquel le nombre total de charges positives et négatives à la surface de l'adsorbant employé devient égal (*Kong & Wilson, 2020*). La figure III-20 permet de déduire que le pH<sub>PCZ</sub> des ChN est d'environ 5. La valeur du pH<sub>PCZ</sub> peut être un paramètre influent pour une meilleure compréhension des interactions qui se produisent à la surface des matériaux, en particulier pour les entités adsorbées chargées, lorsque le mécanisme d'adsorption dominant est contrôlé par des interactions électrostatiques. La charge de surface de l'adsorbant est négative à pH > pH<sub>PCZ</sub> en raison de l'adsorption des ions OH<sup>-</sup> ou de la déprotonation des ions hydrogène, tandis qu'elle est positive à pH < pH<sub>PCZ</sub> en raison de l'adsorption des ions hydrogène de la solution (*Kong & Wilson, 2020*).



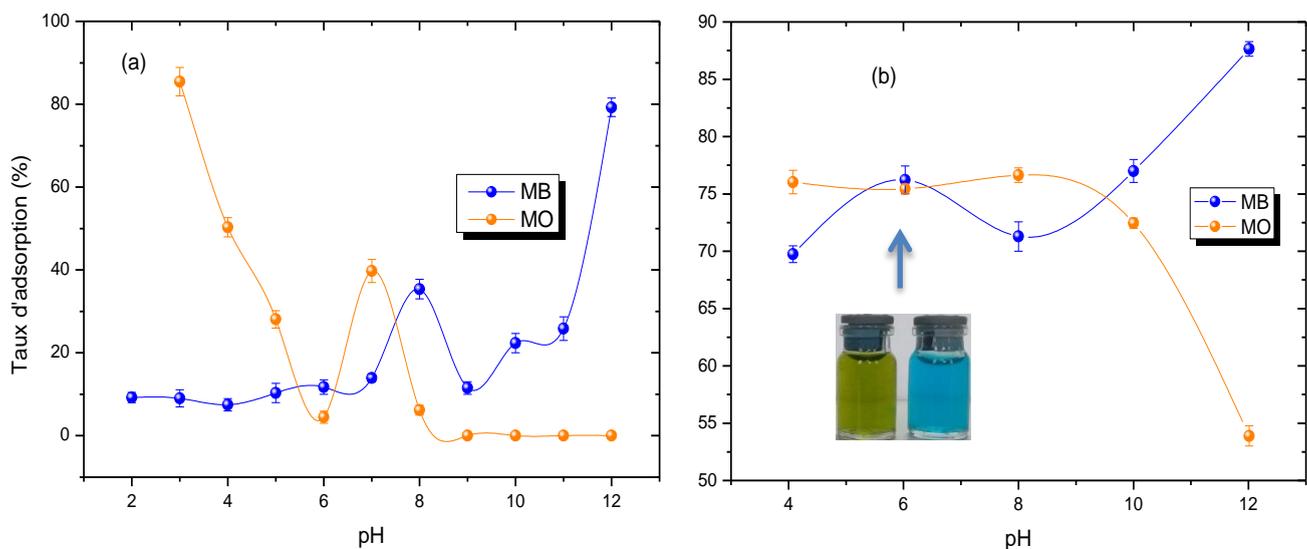
**Figure III-20** Le point de charge zéro des ChNs

### III.2.2 Effet du pH

Le pH initial est un paramètre critique qui influe sur les processus d'adsorption. Ce paramètre régit l'état d'ionisation de l'adsorbant et peut influencer la quantité de colorant adsorbé sur un solide. Dans le présent travail, l'efficacité de l'adsorption de colorants cationiques et anioniques a été étudiée pour une large gamme de valeurs de pH, de 2 à 12. Le pH des solutions de colorants a été ajusté aux valeurs requises en ajoutant du HCl ou du NaOH.

Pour le système d'adsorption à colorant unique, les concentrations initiales des deux colorants ont été fixées à 50 mg/L. Les quantités de colorants résiduels ont été mesurées par UV visible aux longueurs d'ondes maximales spécifiques pour chaque colorant (annexe 3). La figure III-21.a montre que l'élimination maximale du BM (79,25 %) a été obtenue à une valeur de pH élevé égal à 12, tandis que l'élimination du MO a atteint son maximum à des pH faibles (85,43 % à pH 3). Lorsque le pH diminue dans la solution, les groupements amines présents sur les ChNs ont tendance à être protonés à des degrés divers. Ainsi, le nombre de sites disponibles pour la chélation du BM diminue, ce qui entraîne une répulsion électrostatique du BM et une attraction des molécules de MO chargées négativement.

En revanche, à des valeurs de pH plus élevées, les ligands de l'adsorbant, tels que le  $P_3O_{10}^{5-}$  (TPP), peuvent augmenter la densité d'ions négatifs à la surface et, par conséquent, l'adsorption électrostatique des molécules du MB chargées positivement à la surface des ligands augmente et le taux d'adsorption augmente également. Ceci peut être confirmé par le point de charge zéro des ChNs. Comme indiqué précédemment, il a été démontré expérimentalement que le  $pH_{PCZ}$  des ChNs était de 5.



**Figure III-21** Effet du pH sur l'efficacité d'adsorption de MB et MO dans le système d'adsorption simple (a) ( $C_0$  BM=50mg/L,  $C_0$  MO=50mg/L) et le système d'adsorption binaire (b) par ChNs ( $C_0$  BM=30mg/L,  $C_0$  MO=30mg/L, température ambiante, 200 tpm).

Ainsi, au-dessus de cette valeur, les ChNs sont chargées négativement et favorisent l'adsorption du BM chargées positivement en raison de l'attraction électrostatique. En revanche, en dessous de cette valeur, les ChNs sont chargés positivement et favorisent l'adsorption du MO chargés négativement plutôt que de BM chargés positivement en raison de la répulsion

électrostatique. On peut donc en déduire que les ChNs présentent une capacité sélective fortement dépendante du pH pour le MO et le BM. Des résultats similaires ont été obtenus par (Ly, *et al.*, 2019) (Shi, *et al.*, 2022)

La figure III-21.b montre l'évolution du taux d'élimination des deux colorants en fonction du pH dans un système d'adsorption binaire. Dans ce cas, les concentrations initiales du BM et du MO ont été fixées à 30 mg/L. Il est clair que l'efficacité d'élimination entre les valeurs de pH comprise entre 4-10 ne présente pas de différence significative (70-78%) pour les deux colorants, alors que le changement est très important à pH 12. Le maximum d'élimination du BM a été obtenu à pH 12 (87,64%), alors qu'il s'agit de l'efficacité d'adsorption minimale pour le MO (53,88%). Contrairement à l'adsorption simple, la capacité d'adsorption des deux colorants étudiés en système binaire ne dépend pas du pH de la solution, ni de la charge de l'adsorbant sauf pour un pH très alcalin.

Au vu de ce qui précède, on peut en déduire que la co-adsorption du colorant cationique et du colorant anionique sur les ChNs n'est pas contrôlée uniquement par des interactions électrostatiques. Contrairement à l'adsorption simple, l'adsorption binaire peut être attribuée aux liaisons hydrogènes et/ou aux interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les anneaux aromatiques des colorants et les ChNs. Par conséquent, pour le reste de l'étude, le pH a été fixé dans le système d'adsorption à la valeur optimale d'élimination de chaque colorant (12 pour le BM et 3 pour le MO), alors qu'il a été fixé à la valeur de 6 dans le cas de la co-adsorption.

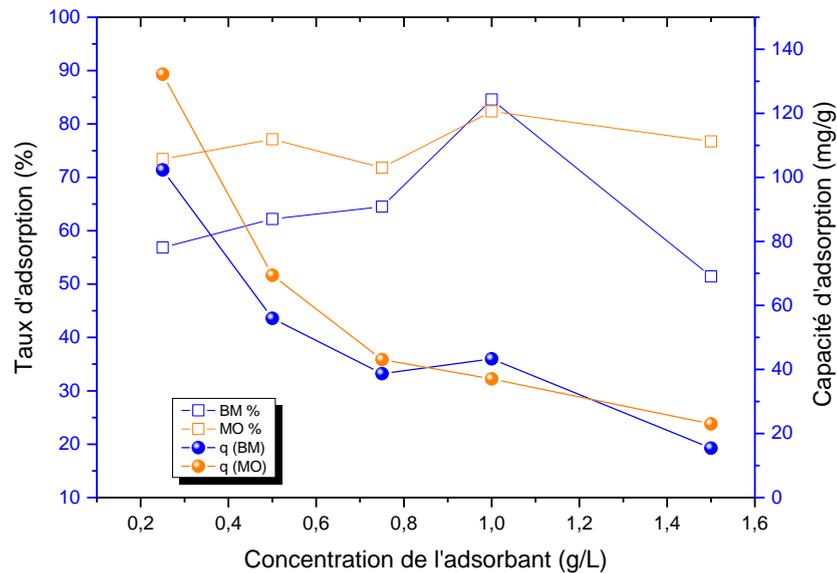
### III.2.3 Effet de la concentration de l'adsorbant

La dose de l'adsorbant est un paramètre important puisqu'elle détermine la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour une concentration initiale donnée des colorants (BM et MO) dans les conditions optimales.

La figure III-22 montre l'effet de la concentration de l'adsorbant sur le taux d'adsorption et la quantité adsorbée  $q_t$ . Il a été observé que le taux d'adsorption augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre après 1 g/L, ce qui correspond à 84% et 82% de la quantité initiale du BM et du MO adsorbée respectivement sur les ChNs.

En effet, la disponibilité de plus de site d'adsorption en raison de l'augmentation des groupements fonctionnels actifs entraîne une augmentation de la vitesse d'adsorption. Sous une concentration constante de colorant (30 mg/L), une réduction de la capacité d'adsorption  $q_t$  a été observée avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant. La réduction de la quantité de

colorant adsorbé peut être due à l'agrégation des particules, résultant d'une masse élevée d'adsorbant (*Rojas-García, et al., 2014*). Cela conduirait à une diminution de la surface totale de l'adsorbant et à une augmentation de la longueur du chemin de diffusion. Ces observations sont en accord avec d'autres études (*da Silva, Camparotto, Grego- Lira, Franco -Picone, & Prediger, 2020*) (*Alshahrani, Alorabi, Hassan, Amna, & Azizi, 2022*). Par conséquent, dans les expériences suivantes, la concentration d'adsorbant a été fixée à 1g/L.

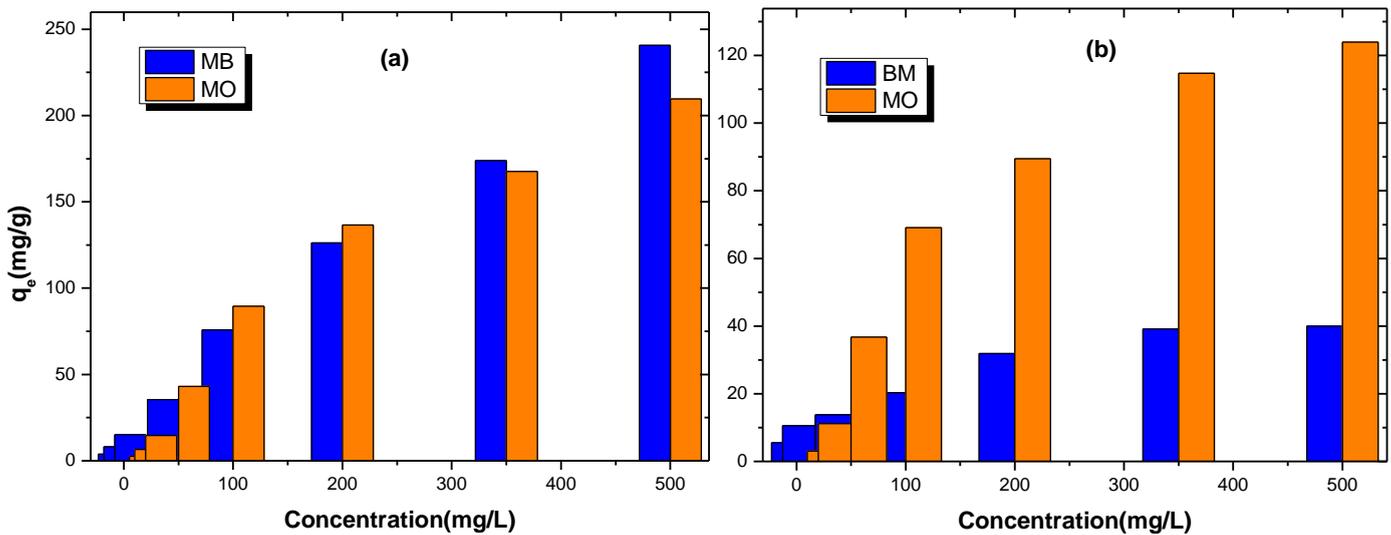


**Figure III-22** Effet de la concentration de l'adsorbant sur le taux et la capacité d'adsorption des ChNs (C0 BM=30mg/L, C0 MO=30mg/L, température ambiante, 200 tpm).

### III.2.4 Effet de la concentration initiale du colorant

Les résultats obtenus (figure III-23) montrent pour les deux colorants et les deux systèmes étudiés qu'une augmentation de la concentration initiale du colorant conduit à une augmentation de la quantité de colorant adsorbé sur ChNs.

Dans le système d'adsorption à colorant unique, l'augmentation de la concentration initiale du colorant de 10 à 100 mg/L, la quantité de BM et de MO adsorbé sur les ChNs à l'équilibre a augmenté de 8.08 à 75.75 mg/g et de 6.63 à 89.58mg/g respectivement.



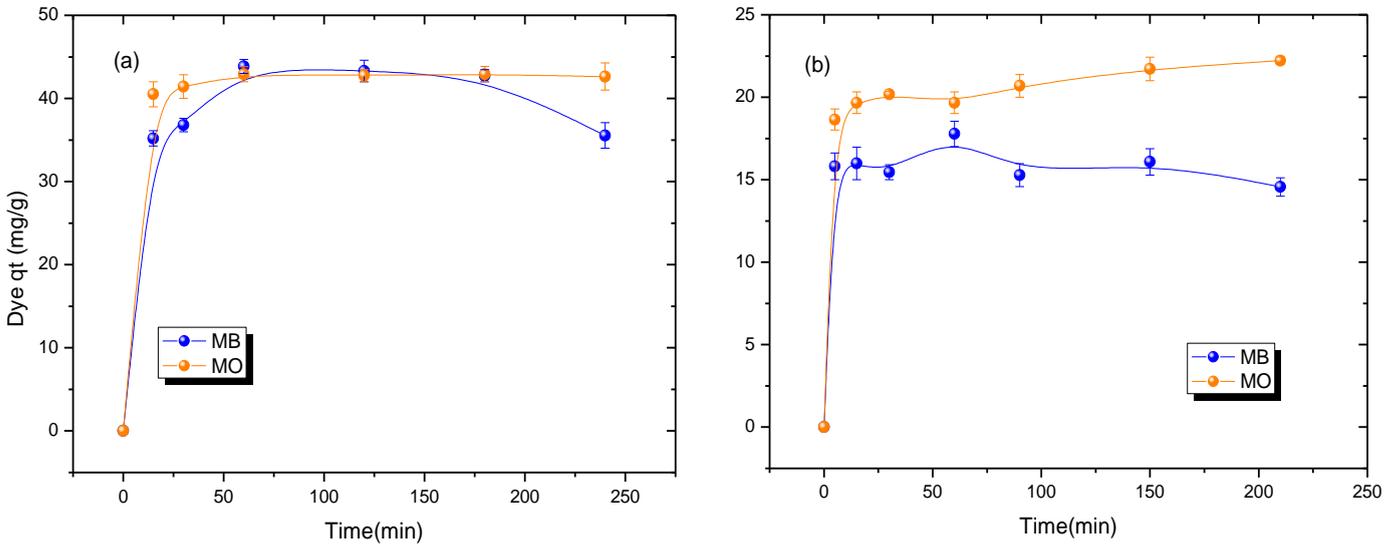
**Figure III-23** Effet de la concentration des colorants sur l'efficacité d'adsorption dans le système d'adsorption simple (a) et (b) binaire par ChNs (1g/L d'adsorbant, température ambiante, 200 tpm).

### III.2.5 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre important pour la réalisation de systèmes d'adsorption et elle est nécessaire pour sélectionner les conditions optimales de fonctionnement d'un procédé à l'échelle pilote.

L'effet du temps de contact sur l'élimination simple et simultanée du BM et du MO a été étudié. Comme le montre la figure III-24, la capacité d'adsorption  $q_t$  a augmenté rapidement au début de la plage de temps (0-15 min) et s'est ensuite stabilisée, ce qui indique la saturation progressive des sites d'adsorption à la surface des ChNs. Les résultats obtenus ont montré que les ChNs sont très efficaces pour l'adsorption des colorants cationiques et anioniques (figure III-24.a). Environ 81% et 70% de BM et MO ont été adsorbés respectivement dans les 15 premières minutes et l'équilibre a été atteint dans les 30 minutes pour les deux colorants dans le système d'adsorption à colorant unique.

Les résultats de la co-adsorption des deux colorants ont révélé également (figure III-24.b) que la capacité d'adsorption des colorants augmente avec le temps de contact jusqu'à atteindre l'équilibre après 30 min.



**Figure III-24** Effet du temps de contact sur capacité d’adsorption du BM et du MO dans le système d’adsorption simple (a) ( $C_0$  BM=50mg/L,  $C_0$  MO=50mg/L) et le système d’adsorption binaire (b) par ChNs ( $C_0$  BM=30mg/L,  $C_0$  MO=30mg/L, température ambiante, 200 tpm).

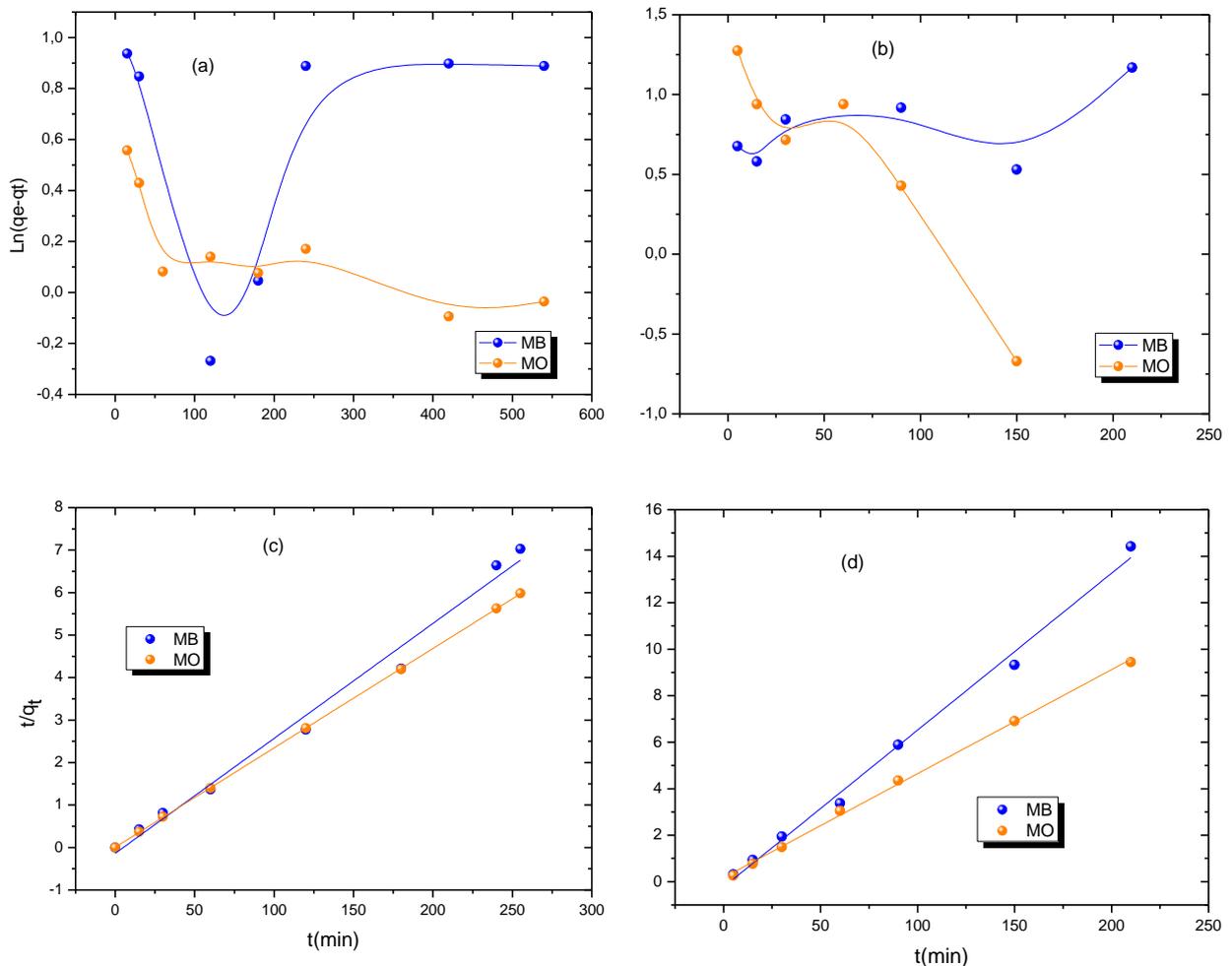
Les données expérimentales ont été modélisées par deux modèles cinétiques, à savoir les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre selon les équations II.21 et II.23 respectivement. Les résultats calculés sont présentés dans le *tableau III-6*.

**Tableau III-6** Paramètres cinétiques de l’adsorption simple et binaire du BM et du MO sur les ChNs.

		<i>Pseudo-first-order model</i>			<i>Pseudo-second-order model</i>		
		$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$	$R^2$
		(mg/g)	( $min^{-1}$ )		(mg/g)	(g/mg/min)	
<i>Simple</i>	<i>BM</i>	20.033	0.004	0.035	36.95	0,007	0.986
	<i>MO</i>	6.606	0.110	0.500	43.32	0.043	0.999
<i>Binaire</i>	<i>BM</i>	1.659	0.0008	0.161	14.82	0.020	0.993
	<i>MO</i>	0.032	3.017	0.700	22.35	0.011	0.998

Les résultats obtenus montrent que les coefficients de régression linéaires obtenus à partir du modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont faibles. En outre, il existe des différences significatives entre les valeurs de  $q_e$  calculées et expérimentales, indiquant que le modèle du premier ordre ne reproduit pas la cinétique d’adsorption des deux colorants et pour les deux systèmes étudiés sur les ChNs. Des constatations similaires ont été rapportées pour l’adsorption simultanée du BM et du MO sur des films composite à base de CS (*Rostami & Khodaei, 2023*).

Il a été constaté que les données expérimentales sont mieux décrit par le modèle de pseudo-second ordre ( $R^2 > 0.9$ ) pour toutes les expériences étudiées BM et MO dans les systèmes d'adsorption simple et binaire (figure III-25). De plus, la valeur de la capacité d'adsorption calculée par le modèle de pseudo-second ordre est très proche des résultats expérimentaux. Par conséquent, la chimisorption s'est avérée être l'étape limitant la vitesse, contrôlant l'adsorption du BM et du MO sur les ChNs où les forces de valence sont impliquées par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbé (*Rojas-García, et al., 2014*).



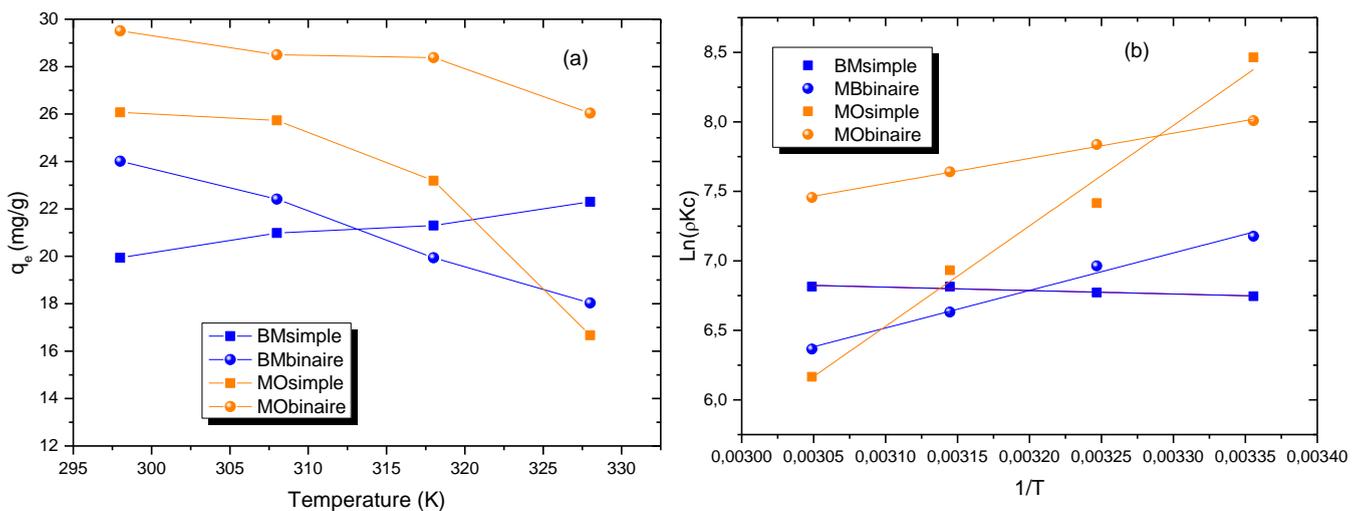
**Figure III-25** Modèle de pseudo-premier ordre (a) adsorption simple (b) adsorption binaire de BM, modèle du pseudo-second ordre (c) adsorption simple (d) adsorption binaire du BM et MO sur les ChNs.

Le paramètre  $k_2$  qui représente la vitesse d'adsorption des colorants a révélé que l'adsorption du MO (0,043 g/mg.min) était plus rapide que celle du BM (0,007 g/mg.min) dans le système d'adsorption simple. Par contre, dans le système d'adsorption binaire, l'adsorption

semble être plus rapide pour le BM (0,020 g/mg.min) que pour le MO (0,011 g/mg.min) sur les nanoparticules.

### III.2.6 Etude thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques relatives au processus d'adsorption, à savoir l'énergie libre de Gibbs standard ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), ainsi que l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) sont calculées. Pour ce faire, le graphique de  $\ln(\rho K_c)$  en fonction de  $f(1/T)$  est tracé, et ce pour différentes températures (25, 35, 45, 55°C) (Figure III-26.b). La valeur de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine, celle de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) à partir de la pente, alors que celle de l'énergie libre de Gibbs standard ( $\Delta G^\circ$ ) à partir de l'équation de Van Hoff (équation I.26).



**Figure III-26.** Capacité d'adsorption en fonction de la température (a). Variation de  $\ln(\rho K_c)$  en fonction de  $(1/T)$  (b) pour l'adsorption simple et binaire du BM et du MO par les ChNs.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption  $q_e$  diminuait avec l'augmentation de la température pour le colorant anionique pour le système simple et binaire et aussi pour le colorant cationique en solution binaire alors qu'elle augmentait avec l'augmentation de la température pour le colorant cationique en système simple (figure III-26.a).

Les données présentées dans le *tableau III-7* montrent des valeurs négatives  $\Delta H^\circ$ , indiquant que l'adsorption simple et simultanée du colorant anionique est probablement un processus exothermique (*Labidi A. , Salaberria, Fernandes, Labidi, & Abderrabba, 2019*). En revanche, les résultats de la variation du taux d'adsorption du BM en fonction de la température

montrent une valeur positive de  $\Delta H^\circ$ , indiquant un processus endothermique spontané pour l'adsorption du colorant cationique surtout dans une solution ne contenant que ce dernier.

Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) pour le MO et le BM indiquent que les adsorptions simple et simultanée des deux colorants sont spontanées et favorables à différentes températures (Qiu, et al., 2022).

En conclusion, l'adsorption des colorants anioniques par ChNs est un processus exothermique spontané et l'adsorption individuelle du colorant cationique par ChNs est un processus endothermique spontané. Des résultats similaires ont été obtenus par (Zhang Y., Wan, Zhao, & Li, 2019) pour la biosorption de colorants anioniques et cationique par le CS brut et modifié à différentes températures.

**Tableau III-7** Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption simple et binaire du BM et du MO sur les ChNs.

<i>Colorant</i>		<i>Tp (K°)</i>	<i><math>\Delta H^\circ</math> (J/mol)</i>	<i><math>\Delta S^\circ</math> (J/mol.K)</i>	<i><math>\Delta G^\circ</math> kJ/mol</i>
<b>BM</b>	<b>Simple</b>	298	2047.25	62.94	-16.70
		308			-17.33
		318			-18.00
		328			-18.57
	<b>Binaire</b>	298	-22451.45	-15.41	-17.85
		308			-17.7
		318			-17.54
		328			-17.39
<b>MO</b>	<b>Simple</b>	298	-60073.80	-131.94	-20.75
		308			-19.43
		318			-18.11
		328			-16.79
	<b>Binaire</b>	298	-15064.96	16.095	-19.86
		308			-20.02
		318			-20.18
		328			-20.34

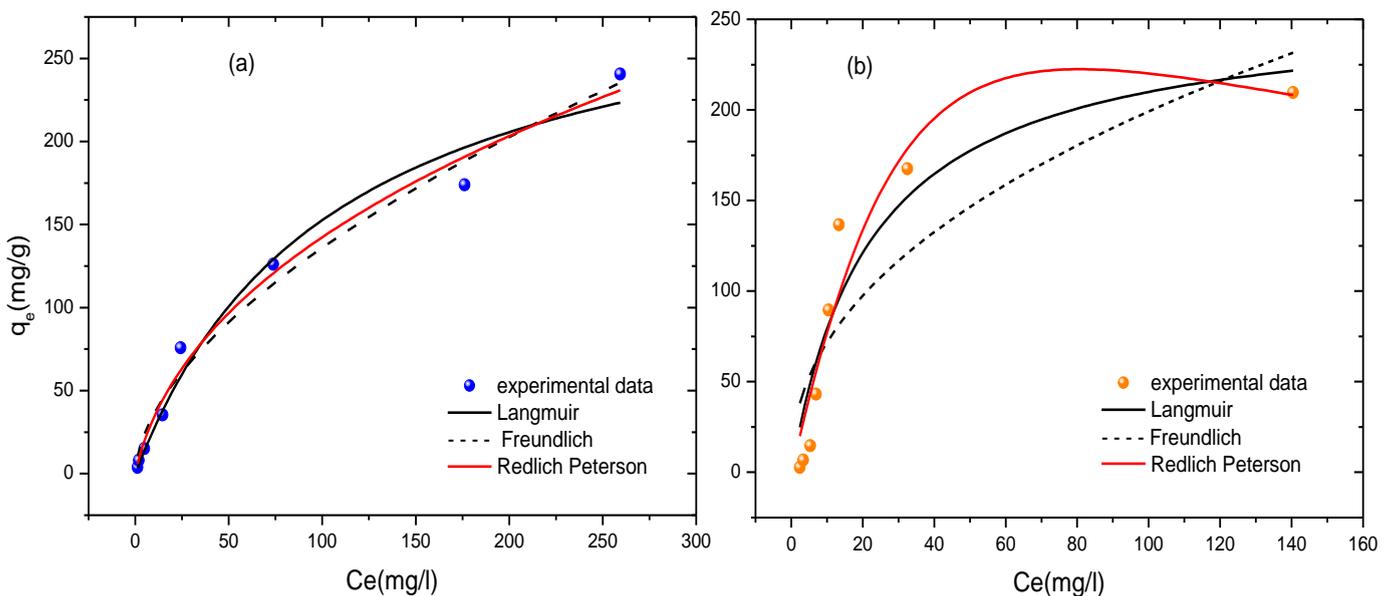
### III.2.7 Isothermes d'adsorption

Les expériences d'adsorption en solutions à colorant unique ont été réalisées au pH optimal d'adsorption de chaque colorant, pendant 60 min avec 1 g/L de ChNs et les concentrations initiales du BM et du MO ont été variées de 5 à 1000 mg/L.

Comme le montre la figure III-27.a, l'efficacité d'élimination du BM augmente de 20% à 52% en augmentant la concentration initiale de ce dernier de 5 à 1000 mg/L. Cependant, la capacité de sorption passe de 3,81 mg/g à 240,61 mg/g. Cependant, il a été constaté que lorsque

la concentration du MO est augmentée de 5 mg/L à 1000 mg/L, l'efficacité d'élimination passe de 48% à 70% alors que la capacité d'adsorption passe de 2,59 mg/g à 209,5 mg/g (Figure III-27). Avec une augmentation de la concentration initiale du BM ou du MO, la force motrice augmente et par conséquent la capacité d'absorption augmente.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Redlich Peterson ont été utilisés pour comprendre en profondeur les comportements d'adsorption simple du BM et du MO. Le *tableau III-8* présente un résumé des paramètres obtenus à partir des modèles isothermes d'adsorption simple. Ces paramètres ont été fournis par l'analyse de régression non linéaire, à l'aide du logiciel Origin 8.5. La somme des erreurs au carré (SSE), l'écart type de Marquardt (MPSD) et le coefficient de détermination  $R^2$  ont été utilisés pour identifier le modèle d'isotherme le mieux adapté aux données expérimentales.



**Figure III-27** Isothermes d'adsorption (a) du BM et (b) du MO sur ChNs dans un système d'adsorption simple.

La capacité d'adsorption du BM était supérieure à celle du MO. La constante de Langmuir  $K_1$  estime l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. La constante de Langmuir  $K_1$  obtenue pour le MO est supérieure à celle du BM suggérant que l'interaction MO-ChNs est plus stable que celle du BM-ChNs. Le facteur de séparation  $R_L$  associé à l'isotherme de Langmuir est d'environ 0,68 et 0,31 pour le BM et le MO dans le système d'adsorption simple respectivement ( $0 < R_L < 1$ ) ce qui indique un processus d'adsorption favorable. La constante de Freundlich  $n$

obtenue pour les deux colorants est inférieure à 1 ce qui reflète un processus d'adsorption avec interaction chimique entre les molécules d'adsorbat (*Ragadhita & Nandiyanto, 2021*).

Il peut être déduit de la comparaison des valeurs  $R^2$ ,  $MPSD$  et  $SSE$  pour chaque modèle que le modèle de Redlich Peterson s'adapte le mieux aux données de l'équilibre d'adsorption du BM et du MO sur les ChNs. Étant une combinaison des isothermes de Langmuir et Freundlich, l'équation de Redlich-Peterson se réduit à l'équation de Freundlich à des concentrations élevées de l'adsorbat (*Al-Ghouti & Daana, 2020*). Ce résultat suggère qu'à une concentration d'équilibre élevée, le processus d'adsorption des deux colorants suit l'isotherme de Freundlich et suit l'isotherme de Langmuir à de faibles concentrations.

**Tableau III-8** Paramètres des isothermes d'adsorption du BM et du MO dans le système à colorant unique.

<i>Modèles d'isothermes</i>	<i>Paramètres</i>	<i>Colorants</i>	
		<i>MB</i>	<i>MO</i>
<i>Langmuir</i>	$q_m(mg/g)$	315.01	257.05
	$K_l(min^{-1})$	0.0093	0.044
	$R^2$	0.97	0.87
	$SSE$	187.94	809.46
	$MPSD$	0.18	0.87
<i>Freundlich</i>	$K_F(g/mg/min)$	9.56	25.77
	$n$	0.57	0.44
	$R^2$	0.98	0.72
	$SSE$	146.2	856.73
	$MPSD$	2.34	2.71
<i>Redlich Peterson</i>	$K_{rp}(L/mg)$	6.38	8.40
	$a_{rp}((L/mg)^\beta)$	0.22	0.003
	$\beta$	0.59	1.486
	$R^2$	0.98	0.890
	$SSE$	141.86	681.32
	$MPSD$	0.35	1.68

Les expériences de co-adsorption ont été réalisées à pH 6 pendant 60 min avec 1 g/L de ChNs et en faisant varier les concentrations initiales du BM et du MO de 10 à 500 mg/L. En plus des trois isothermes utilisés pour le système d'adsorption à colorant unique, deux modèles

isothermes multi composants (Langmuir non modifié et Freundlich étendu) ont été appliqués pour ajuster les données de l'équilibre de co-adsorption du BM en présence d'une concentration fixe de MO (30 mg/L) et de MO en présence d'une concentration fixe de BM (30 mg/L) respectivement sur les ChNs.

Le *tableau III-9* présente les paramètres des modèles d'isothermes obtenus. Les résultats montrent clairement que les capacités d'adsorption des ChNs pour les colorants BM et MO dans le système binaire sont inférieures à celles des solutions à colorant unique. Cette réduction est beaucoup plus importante pour le BM. Les capacités d'adsorption des ChNs pour le BM en solution binaire ont diminué de 315.01 mg/g à 49.05 mg/g, alors qu'elles ont diminué de 257.05 mg/g à 137.03 mg/g pour le MO. Contrairement à l'adsorption d'un seul colorant où la capacité d'adsorption du BM est supérieure à celle du MO, dans un système d'adsorption binaire, la capacité d'adsorption du MO est la plus élevée.

**Tableau III-9** Paramètres des isothermes d'adsorption simultanée du BM et du MO.

<i>Modèle d'isotherme</i>	<i>Paramètre</i>	<i>Polluant</i>	
		<i>MB</i>	<i>MO</i>
<b>Langmuir</b>	$q_m(\text{mg/g})$	49.05	137.03
	$K_l(\text{min}^{-1})$	0.011	0.02
	$R^2$	0.914	0.946
	$SSE$	14.42	126.35
	$MPDS$	0.4112	2.0263
<b>Freundlich</b>	$K_F(\text{g/mg/min})$	3.005	11.40
	$n$	0.44	0.41
	$R^2$	0.979	0.87
	$SSE$	3.42	294.93
	$MPDS$	0.1377	3.3017
<b>Redlich Peterson</b>	$K_{rp}$	21679.48	2.93
	$a$	7212.78	0.020
	$B$	0.551	1.009
	$R^2$	0.972	0.93
	$SSE$	4.57	157.85
	$MPDS$	0.1561	2.4603
<b>Langmuir</b>	$K_1$	0.088	0.79
<b>Non-modifié</b>	$K_2$	1.806	1.18

	$R^2$	0.709	0.94
	$SSE$	49.157	126.35
	$MPDS$	0.9895	2.5210
<b>Freundlich étendu</b>	$x1$	0.808	1.005
	$y1$	1.176	-466.68
	$z1$	0.836	-68.31
	$R^2$	0.898	0.84
	$SSE$	17.229	368.65
	$MPDS$	0.7430	3.6914

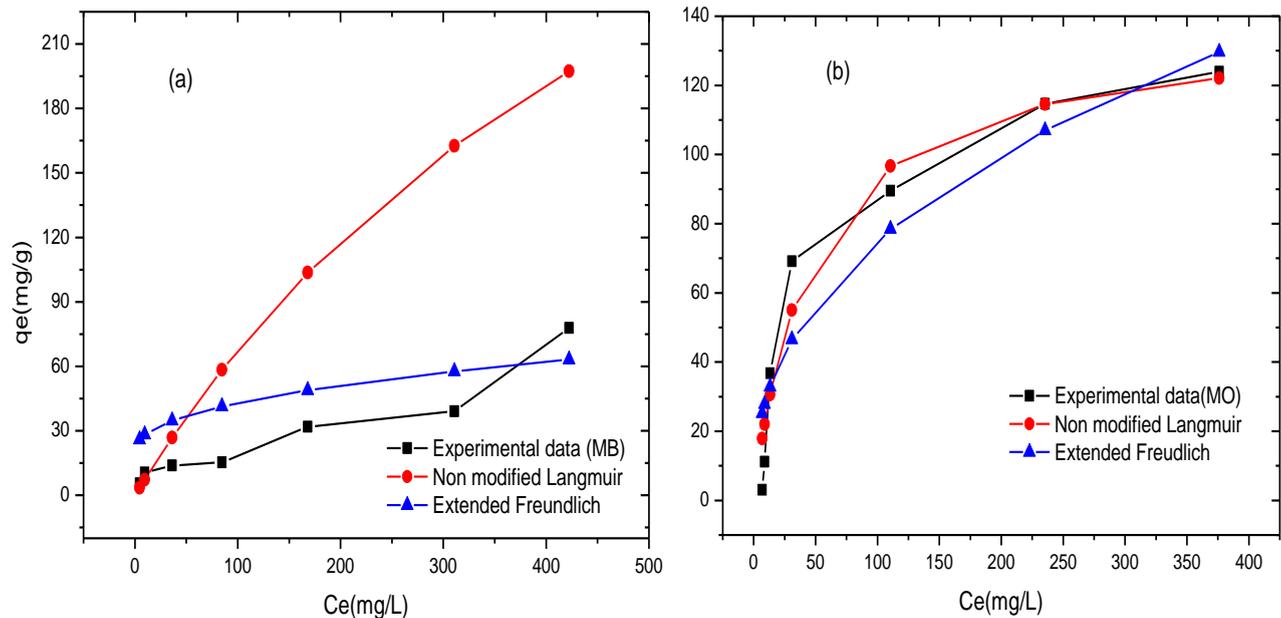
La constante d'adsorption de Langmuir est plus grande pour le MO que pour le BM, ce qui indique que l'interaction MO-adsorbant est plus forte que celle du BM. Ceci peut être expliqué par la compétition partielle ou totale entre les ions adsorbés pour les sites de liaison sur les ChNs. Une fois qu'une molécule d'adsorbat occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu. La différence d'affinité de certains adsorbats pour les sites d'adsorption peut être expliquée par leurs propriétés ioniques (*Etcı, Bektas, & Oncel, 2010*) telles que le rayon ionique, la charge, le potentiel ionique, l'électronégativité et la configuration électronique.

Les figures III-28.a et III-28.b montrent la comparaison des données d'adsorption expérimentales avec les valeurs théoriques générées à partir des équations de Langmuir non modifiées et de Freundlich étendues pour des solutions binaires de colorants BM/MO et MO/BM respectivement.

L'application des isothermes d'adsorption à un seul colorant (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson) à l'adsorption simultanée montre que le modèle de Freundlich décrit le mieux l'adsorption à l'équilibre du BM tandis que celle de la MO est mieux décrite par l'isotherme de Langmuir (*tableau III-9*).

D'autre part, la comparaison des valeurs  $R^2$ ,  $SSE$  et  $MPDS$  des isothermes multi-composantes indique que l'isotherme de Langmuir non modifiée s'est avérée appropriée pour la description de l'adsorption du MO en solution binaire tandis que l'isotherme de Freundlich étendue semble mieux décrire l'adsorption du BM dans un système binaire. Les valeurs de  $SSE$  obtenues pour le MO, 126 (Langmuir non modifié) et 368 (Freundlich étendu), sont élevées par rapport à celles présentées pour le BM (isotherme de Langmuir non modifié 49, Freundlich étendu 17), ce qui indique une très mauvaise adaptation aux données expérimentales pour le MO. Cependant, l'isotherme de Langmuir non modifiée et l'isotherme de Freundlich étendue n'ont pas

pu refléter de manière adéquate le type d'interactions qui existent entre l'adsorbant et les molécules de colorants. Ces résultats suggèrent que le comportement à l'équilibre du BM est différent de celui du MO sur les nanoparticules et implique un mécanisme plus complexe dans un système binaire.



**Figure III-28** Modèles de Langmuir non modifié et Freundlich étendu pour (a) BM et (b) MO dans un système d'adsorption binaire sur ChNs.

Sur la base des résultats précédents (cinétique, équilibre et analyse FTIR, DRX), il a été noté que le processus d'adsorption des colorants sur les ChNs est une réaction chimique entre les colorants et les groupes fonctionnels du CS, en particulier les groupes hydroxyle et amines. La structure typique du CS et ses groupements fonctionnels lui permettent d'interagir avec des molécules de colorants anioniques et cationiques via différents mécanismes d'adsorption. Les mécanismes d'adsorption possibles sont présentés dans la figure III-29.

Pour le système d'adsorption simple, l'interaction électrostatique était dominante dans les conditions acides et alcalines pour l'élimination du MO et du BM respectivement, tandis que l'interaction  $\pi$ - $\pi$  et la liaison hydrogène étaient disponibles dans toutes les conditions. Dans le cas de l'adsorption simultanée des deux colorants, l'interaction électrostatique, la liaison hydrogène et l'interaction  $\pi$ - $\pi$  étaient les principaux mécanismes d'adsorption dans toutes les conditions, sauf en condition alcaline forte, où l'interaction électrostatique est le principal mécanisme d'adsorption. Ceci vérifie et confirme la compétition partielle ou totale entre les ions adsorbés pour les sites de liaison sur les ChNs.

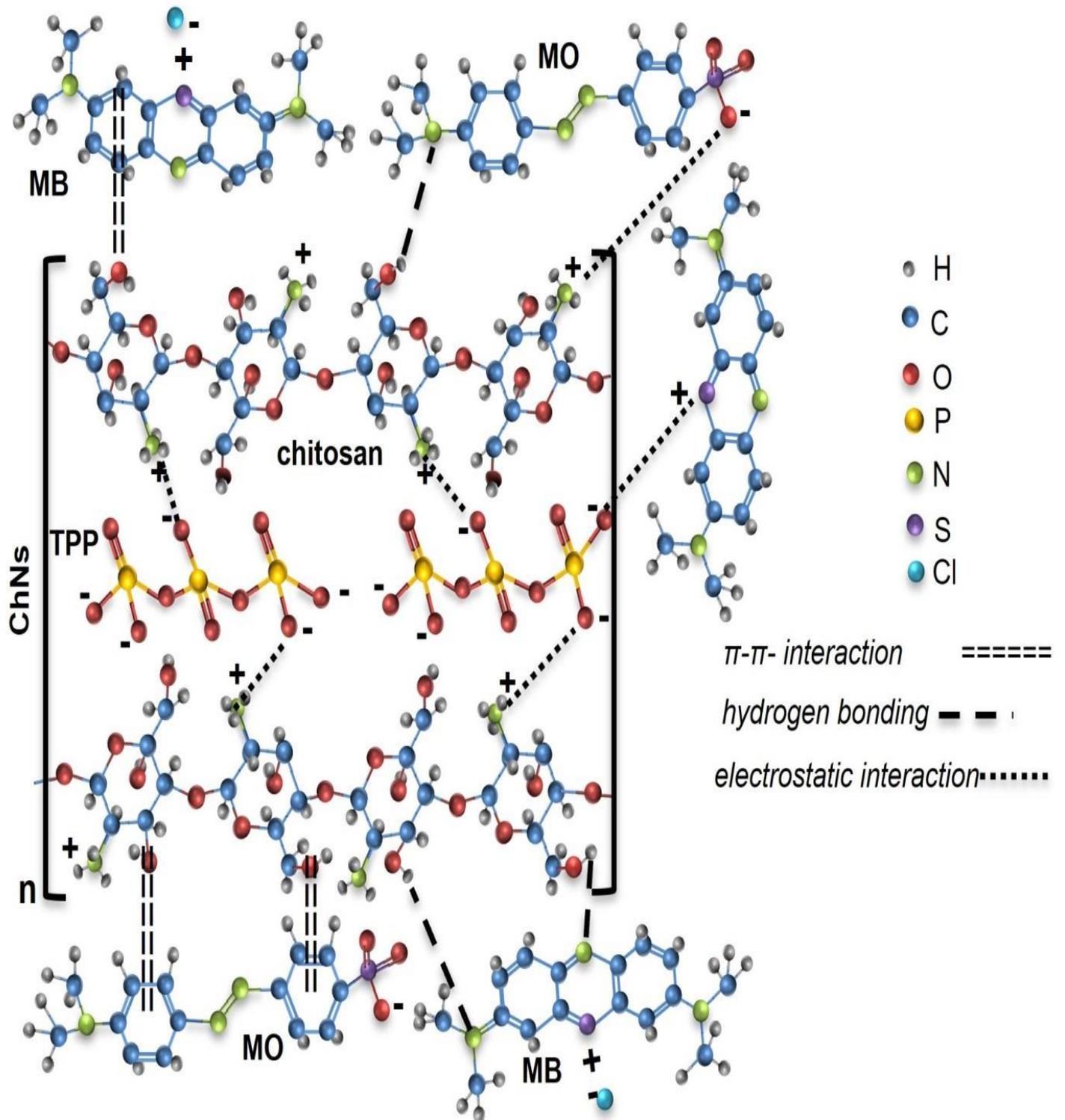


Figure III-29 Illustration schématique des mécanismes d'adsorption possibles du MB et du MO sur les ChNs.

Le *tableau III-10* élucide l'effet interactif et les constantes de compétition entre le BM et le MO dans un système d'adsorption binaire. Le mélange binaire d'adsorbats contenant du BM et du MO à des concentrations variables indique un comportement antagoniste pour le BM car son élimination diminue en présence de MO ( $q_p/q_s < 1$ ). La capacité d'adsorption du MO diminue dans la solution contenant du BM ; ceci a également révélé le comportement antagoniste du MO. Cette réduction de la capacité d'adsorption peut être attribuée à un certain nombre de facteurs combinés. Parmi ces facteurs, on peut citer (1) la modification de la charge de surface de l'adsorbant après l'adsorption ; (2) l'interaction entre les contaminants en solution ; (3) l'adsorption compétitive entre les contaminants pour les sites actifs sur la surface de l'adsorbant qui peut se lier à la fois à MB et MO où les effets de déplacement remplacent l'autre colorant des sites d'adsorption (Hassanein & Koumanova, 2012); et (4) lorsqu'un contaminant est adsorbé sur son site actif, son groupe non fonctionnel peut bloquer les sites actifs pour l'adsorption d'autres contaminants (Mavinkattimath, Kodialbail, & Govindan, 2017).

Des tendances antagonistes similaires ont pu être observées dans d'autres solutions de colorants binaires de BM et MO (Ahmaruzzaman & Reza, 2015), Rhodamine B et bleu de méthylène (Rathore, Dohare, & Mondal, 2016), bleu brillant Remazol et orange dispersé (Mavinkattimath, Kodialbail, & Govindan, 2017), MO and rhodamine 6G (Rh6G) (Rehman, Aslam, Shawabkeh, Hussein, & Mahmood, 2020).

**Tableau III-10** Constantes de compétition et effet interactif entre le BM et le MO dans un système d'adsorption binaire.

<i>Colorant dans le système binaire</i>	<i>Constantes Compétition</i>				
	<i>Effect interactive</i>	<i>P<sub>f</sub></i>	<i>IE</i>	<i>S<sub>(ij)</sub></i>	<i>R<sub>Qi</sub>(%)</i>
<i>MB</i>	Antagoniste	22.88	0.956	0.167	42.85
<i>MO</i>	Antagoniste	1.86	0.463	5.971	19.08

Les valeurs calculées du *P-factor* étaient supérieures à 1 pour les deux colorants cationique et anionique, ce qui montre que l'adsorption du composant (BM/MO) est inhibée en présence d'un autre composant (MO/BM). De plus, le rapport de sélectivité calculé, S (MO/BM) est supérieur à un, ce qui implique que l'adsorbant a plus d'affinité avec le composant MO qu'avec le composant BM. Ceci est confirmé par la valeur plus élevée de l'effet inhibiteur (*IE*) indiquant que l'adsorption de BM est supprimée en présence du colorant MO. Ces conclusions sont clairement confirmées par les résultats expérimentaux où la coloration du mélange BM/MO qui apparaissait verte avant le contact avec l'adsorbant est devenue bleue après l'adsorption (figure III-21). Cela signifie que la quantité de MO adsorbée par les ChNs était beaucoup plus

élevée que celle du BM. Les résultats obtenus ont confirmé que l'adsorbant ChNs a plus d'affinité avec le colorant anionique qu'avec le colorant cationique.

Afin d'évaluer la capacité d'absorption du biosorbant préparé, la comparaison des capacités d'adsorption du BM et du MO dans les systèmes simple et binaire sur certains adsorbants de la littérature a été présentée dans le *tableau III-11*. L'efficacité des ChNs pour éliminer le BM et le MO en système d'adsorption simple à partir d'une solution aqueuse est relativement élevée (BM : 315 mg/g, MO : 257 mg/g) par rapport aux autres adsorbants listés dans le même tableau.

**Tableau III-11** : Comparaison des capacités d'adsorption simple et binaire du BM et du MO sur plusieurs types d'adsorbants.

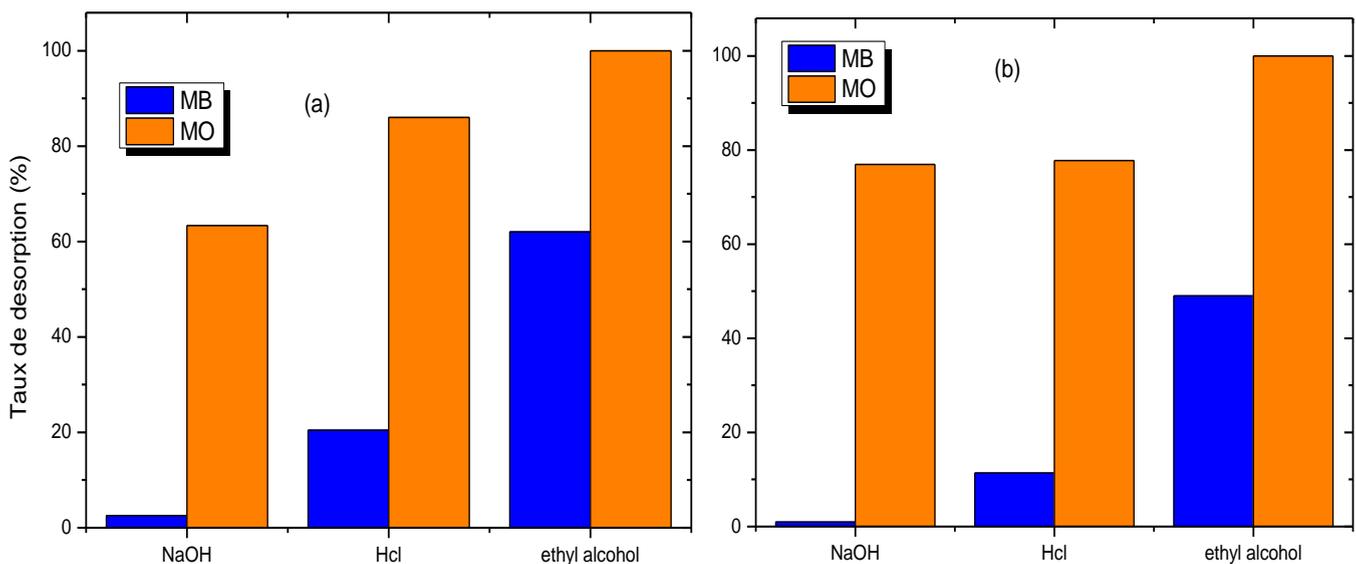
<i>Adsorbant</i>	<i>Adsorption simple</i> <i>q<sub>e</sub> (mg/g)</i>		<i>Adsorption</i> <i>simultanée q<sub>e</sub></i> <i>(mg/g)</i>		<i>Référence</i>
	<i>BM</i>	<i>MO</i>	<i>BM</i>	<i>MO</i>	
<i>Present travail</i>	<b>315.01</b>	<b>257.05</b>	<b>49.05</b>	<b>137.03</b>	
<i>Déchets de pâte à papier</i>	251	285.71	157.48	142.85	<i>(Ahmaruzzaman &amp; Reza, 2015)</i>
<i>UiO-66-NH<sub>2</sub></i>	—	—	549.6	148.4	<i>(Lv, et al., 2019)</i>
<i>Nanoparticules UiO-66-NO<sub>2</sub></i>	41.7	142.9	—	—	<i>(Hien, Nam, &amp; Dai, 2021)</i>
<i>Résidus de cédrat à doigt</i>	581.40	934.58	—	—	<i>(Gong, et al., 2013)</i>
<i>CS/composite de rectorite organique</i>	24,69	5,56	—	—	<i>(Zeng, et al., 2015)</i>
<i>Cendres résiduelles</i>	40.98	35.61	—	—	<i>(Savc &amp; Uysal, 2017)</i>
<i>Film composite à base de CS</i>	—	—	471.12	230.87	<i>(Rostami &amp; Khodaei, 2023)</i>
<i>ZIF-67@LDH</i>	57,24	180,5	—	—	<i>(Nazir, et al., 2020)</i>
<i>Unmodified chitosan</i>	30	9.86	—	—	<i>(Saha, et al., 2010)</i>
<i>CS –glutaraldehyde beads</i>	101.4	7	—	—	<i>(Xing, Sun, &amp; Li, 2009)</i>

D'autre part, des valeurs raisonnables de capacité d'absorption des deux colorants en système binaire ont été obtenues (BM : 49 mg/g, MO : 137 mg/g), en particulier celle du MO par rapport aux autres adsorbants cités. Il peut aussi être constaté qu'il y a une similarité importante entre les résultats obtenus dans le présent travail et ceux rapportés par Ahmaruzzaman et Reza (2015). Que ce soit pour l'adsorption simple ou simultanée, les capacités maximales d'adsorption obtenues sont comparables pour les deux colorants. L'interaction entre le BM et le MO dans les deux études a suivi une interaction antagoniste. Cette dernière a été expliquée sur la base d'une

interaction électrostatique, des groupes fonctionnels présents sur l'adsorbant et de la chimie de surface par rapport à l'adsorbant.

### III.2.8 Tests de régénération de l'adsorbant

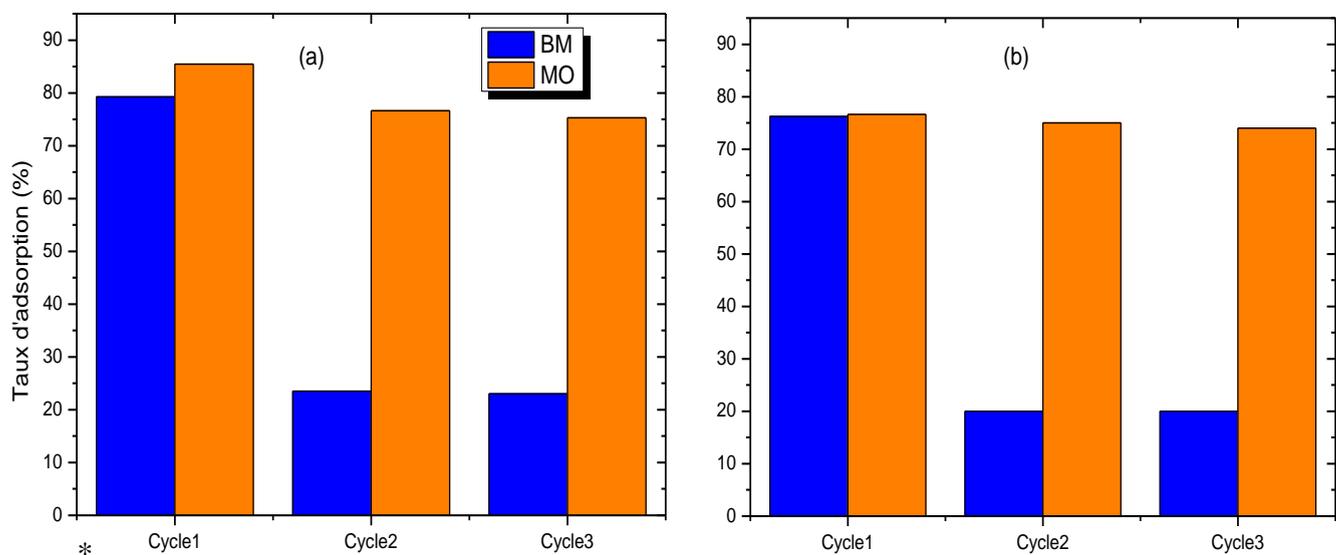
Pour évaluer la réutilisation du système, des tests de régénération ont été effectués. La régénération de l'adsorbant utilisé en vue d'une nouvelle élimination du colorant a été testée au moyen de procédés en Batch. Différents agents de désorption ont été testés (NaOH 6 %, HCL 5 % et alcool éthylique absolu). Les conditions de désorption étaient identiques à celles utilisées pour l'adsorption. Comme le montre la figure III-30.a, le MO peut être éliminé efficacement par tous les agents de désorption utilisés et pour les deux systèmes d'adsorption étudiés simples et binaires, mais son taux de désorption le plus élevé (presque 100 %) est obtenu avec l'alcool éthylique absolu.



**Figure III-30** Taux de désorption des ChNs avec différents agents de désorption

Contrairement au BM, dont la désorption était difficile sauf pour l'éthanol absolu, le taux de désorption a atteint environ 64 % et 49 % pour les systèmes d'adsorption simple et binaire respectivement. Ces résultats confirment que la liaison adsorbat-adsorbant des deux colorants avec les ChN est différente et qu'elle est beaucoup plus faible dans le cas du MO. Par conséquent, l'agent d'éluion utilisé pour le test de réutilisation est l'éthanol. Qiu, et al., (2022) ont utilisé l'éthanol comme agent d'éluion pour la désorption du BM à partir de déchets de papier de bambou et de CS. Jin et al. (2018) ont également rapporté que l'effet de désorption le plus élevé pour le BM a été obtenu en utilisant de l'alcool éthylique (*Jin, Li, Yang, & Cui, 2018*).

La régénération des ChNs a été évaluée sur 3 cycles de régénération successive et les résultats sont illustrés dans la figure III-31. Le taux d'adsorption du colorant anionique a légèrement diminué après 3 cycles d'adsorption-désorption, passant de 85,43 % à 75,3 % et de 76,63 % à 74 % pour les systèmes simples et binaires respectivement. Parallèlement, l'efficacité d'élimination du BM a diminué de manière significative au cours du deuxième cycle d'utilisation, mais elle ne change pratiquement pas pour le cycle suivant. Cette diminution du taux d'adsorption est due au fait qu'une partie du colorant résiduel est adsorbée à la surface de l'adsorbant. Ces résultats indiquent que l'adsorbant synthétisé présente une bonne capacité de réutilisation, en particulier pour le colorant anionique.



**Figure III-31** Performance des ChNs après 3 cycles d'adsorption-désorption pour l'élimination simple (a) et binaire (b) du BM et du MO.

## Conclusion

Dans le présent travail, des ChNs ont été synthétisées par la méthode de gélification ionique. Une optimisation adéquate utilisant un plan factoriel fractionnaire  $2^{(5-2)}$  a été appliquée pour étudier l'influence de certains facteurs (poids moléculaire du CS, concentration en CS, concentration en TPP, rapport CS/TPP et vitesse d'agitation) sur la taille moyenne et la charge de surface des ChNs. Cette méthodologie a permis d'établir deux modèles mathématiques permettant de décrire l'effet combiné des facteurs sélectionnés en même temps et leurs interactions. Le modèle des équations obtenues montre que la taille moyenne peut être minimisée en réduisant la vitesse d'agitation, la masse moléculaire du CS (par conséquent l'augmentation de la dose d'irradiation), la concentration en CS ou la concentration en TPP dans les limites du domaine d'étude sélectionné pour chaque facteur. En revanche, la charge de surface peut être maximisée en augmentant la masse moléculaire du CS (diminution de la dose d'irradiation), la concentration du CS et la vitesse d'agitation. Les effets d'interaction entre ces variables jouent également un rôle important dans la taille moyenne finale et le potentiel zêta des ChNs produits.

Les ChNs synthétisées ont été utilisées comme adsorbant pour l'élimination simple et binaire de colorant cationique et anionique. Les nanoparticules choisies pour cette application présentent une taille moyenne de  $232 \pm 25$  nm, un indice de polydispersité étroit (0,178) et un potentiel zêta de  $+33,05 \pm 8,67$  mV. Ces ChNs ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (SEM), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (XRD) et adsorption de l'azote (BET). Les performances d'adsorption ont été étudiées en évaluant l'impact des conditions d'adsorption, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de l'adsorbant et la concentration du colorant. Les données cinétiques ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et de l'orange de méthyle (MO), dans les systèmes d'adsorption simple et binaire, suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Parmi les différents modèles d'isothermes étudiés, le modèle de Redlich Peterson a été le mieux adapté pour l'adsorption d'un colorant unique, alors que les modèles de Langmuir non modifié et de Freundlich étendu ont fourni une bonne approximation des données d'équilibre en solution binaire. Comparativement à l'adsorption binaire, l'adsorption de colorant unique a montré une capacité d'adsorption plus élevée. Les capacités d'adsorption maximales en solution aqueuse à colorant unique étaient de 315,01 et 257,05 mg/g pour le BM et le MO respectivement. Dans le système d'adsorption binaire, les capacités d'adsorption ont diminué pour atteindre 49,05 et 137,03 mg/g pour le BM et le MO respectivement.

Les ChNs ont montré une efficacité d'élimination élevée non seulement pour les colorants anioniques, mais aussi pour les colorants cationiques dans le système d'adsorption simple. D'autre part, des valeurs raisonnables de capacité d'élimination ont été obtenues pour les deux colorants dans le système binaire, en particulier pour le MO.

Les études de co-adsorption de colorants ont été réalisées pour explorer les interactions et les effets compétitifs entre le colorant cationique (BM) et anionique (MO) lors du processus d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption du BM et du MO dans une solution aqueuse à colorant unique est basé principalement sur l'interaction électrostatique. En revanche, les mécanismes d'adsorption des deux colorants sur les nanoparticules dans une solution mixte sont différents l'un de l'autre et impliquent un mécanisme plus complexe. Ces conclusions sont étayées par les résultats des analyses FTIR et XRD.

L'étude a révélé une interaction antagoniste entre les molécules BM et MO, qui entravent mutuellement l'adsorption des deux colorants sur les ChNs. Le biosorbant présente une plus grande affinité pour la rétention de MO que pour celle du BM dans le système binaire.

Il convient de noter que le nanomatériau peut adsorber sélectivement le MO à partir de la solution mixte contenant le BM et le MO dans des conditions acides, tandis qu'il a montré une adsorption hautement sélective pour le BM dans des conditions très alcalines. Plus important encore, le nanomatériau présente une bonne capacité d'élimination simultanée du BM et du MO dans des conditions neutres même avec l'effet antagoniste entre les deux colorants. Le biosorbant épuisé montre une bonne stabilité et une capacité de réutilisation pour les trois cycles d'adsorption-désorption testés surtout dans le cas du MO.

En conclusion, les ChNs pourraient être des matériaux biosorbants très prometteurs, efficace et économique pour le traitement des eaux usées contenant divers colorants.

En perspective de cette étude visant à valider l'utilisation des ChNs en tant qu'adsorbant efficace, plusieurs propositions sont avancées :

1. Améliorer l'efficacité d'adsorption des polluants cationiques en greffant des groupements carboxyliques sur le nano-chitosane : Cette approche consiste à modifier chimiquement les ChNs en ajoutant des groupements carboxyliques, ce qui augmentera leur capacité à adsorber les polluants cationiques. En effet, ces groupements chargés négativement pourraient potentiellement mieux adsorber les polluants cationiques par des interactions électrostatiques.

---

Par ailleurs, nous avons déjà réalisé le greffage de groupements carboxyliques (acide acrylique) sur les ChNs. Des tests expérimentaux devraient être alors effectués pour évaluer l'efficacité de cette modification et son impact sur les performances d'adsorption des ChNs aux colorants anionique et cationique en système simple et binaire.

2. Étendre l'étude à l'adsorption des colorants par les ChNs en mode dynamique, simulant ainsi les conditions réelles d'un système d'épuration. Cela permettra d'évaluer la capacité des ChNs à adsorber efficacement les colorants dans un flux continu et de déterminer leur capacité de régénération pour une utilisation prolongée.

3. Élargir l'utilisation des ChNs comme adsorbant pour retenir d'autres types de polluants : outre les polluants cationiques et les colorants, il convient d'explorer la capacité des ChNs à adsorber d'autres types de polluants présents dans les effluents, tels que les polluants organiques, les métaux lourds et autres contaminants émergents. Des études spécifiques devraient être menées pour évaluer l'adsorption de ces contaminants et analyser les mécanismes d'interaction entre les ChNs et les différentes classes de polluants.

4. Élargir l'utilisation du nano-chitosane au traitement des effluents réels : afin de valider pleinement l'applicabilité des ChNs en tant qu'adsorbant dans des applications pratiques, il est essentiel d'étendre les études aux effluents réels provenant d'industries textiles, agroalimentaires, pharmaceutiques ou autres, afin de déterminer l'efficacité des ChNs dans la purification de ces effluents et de considérer les éventuels défis liés à la présence d'autres composants ou substances co-existantes.

## Références bibliographiques

- AbdElhakeem, M. A., Ramadan, M. M., & Basaad, F. (2016). Removing of heavymetals from water by chitosan nanoparticles. *Journal of Advances in Chemisry*, *11*, 3765–3771 .
- Abel Adekanmi, A., Siti NurulAin, M., Luqman, C., Thomas, S., Kia, L., & Mohammad, A. (2019). Simultaneous adsorption of cationic dyes from binary solutions by Thiourea-modified Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid): Detailed isotherm and kinetic studies. *Materials*, *12*, 2903.doi: 10.3390/ma12182903.
- Abomosallam, M., Elalfy, M., Zheng, Z., & al. (2022). Adsorption kinetics and thermodynamics of toxic metal ions onto chitosan nanoparticles extracted from shrimp shells. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, *7*, 35–47.https://doi.org/10.1007/s41204-021-00179-0.
- Adeyi, A., Jamil, S., Ain, M., Chuah Abdullah, L., Yaw Choong, T., & Lau, K. A. (2019). Simultaneous Adsorption of Cationic Dyes from Binary Solutions by Thiourea-Modified Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid): Detailed Isotherm and Kinetic Studies. *Materials*, *12*, 2903.doi:10.3390/ma12182903.
- Agarwal, M., Agarwal, M., Shrivastav, N., Pandey, S., Das, R., & Gaur, P. (2018). Preparation of Chitosan Nanoparticles and their In-vitro Characterization. *International Journal of Life-Sciences Scientific Research*, *4*(2), 1713-1720. DOI:10.21276/ijlssr.2018.4.2.17.
- Ahmaruzzaman, M., & Reza, R. (2015). Decontamination of cationic and anionic dyes in single and binary mode from aqueous phase by mesoporous pulp waste. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, *34*, 724-735. https://doi.org/10.1002/ep.12055.
- Ahmed, M., Mashkoo, F., & Nasar, A. (2020). Development, Characterization, and Utilization of Magnetized Orange Peel Waste as a Novel Adsorbent for the Confiscation of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution. *Groundwater for Sustainable Development*, *10*, 100322.
- Al-Baldawi, I., Abdullah, S. S., Almansoor, A. F., Ismail, N., Abu Hasan, H., & Anuar, N. (2020). Role of *Salvinia molesta* in biodecolorization of methyl orange dye from water. *Scientific Reports*, *10*, 13980. DOI: 10.1038/s41598-020-70740-5.
- Albayati, T., Sabri, A., & Alazawi, R. (2016). Separation of Methylene Blue as Pollutant of Water by SBA-15 in a Fixed-Bed Column. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *41*, 2409–2415.
- Alene, A., Abate, G., & Habte, A. (2020). Bioadsorption of Basic Blue Dye from Aqueous Solution onto Raw and Modified Waste Ash as Economical Alternative Bioadsorbent. *Journal of Chemistry*, *11*, https://doi.org/10.1155/2020/8746035.
- Alghamdi, W., & El Mannoubi, I. (2021). Investigation of Seeds and Peels of *Citrullus Colocynthis* as Efficient Natural Adsorbent for Methylene Blue Dye. *Processes*, *9*, 1279.
- Al-Ghouti, M., & Daana, D. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Material*, *393*, 122383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- Ali, F., Ali, N., Bibi, I., Said, A., Nawaz, S., Ali, Z., . . . Bilal, M. (2020). Adsorption Isotherm, Kinetics and Thermodynamic of Acid Blue and Basic Blue Dyes onto Activated Charcoal. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, *2*, 100040.

- Ali, M., Aboelfadl, M., Selim, A., Khalil, H., & Elkady, G. (2018). Chitosan nanoparticles extracted from shrimp shells, application for removal of Fe(II) and Mn(II) from aqueous phases. *Separation Science and Technology*, *53*, 2870–2881.
- Ali, N., Khan, A., Malik, S., Badshah, S., Bilal, M., & Iqbal, H. (2020). Chitosan-based green sorbent material for cations removal from an aqueous environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*, 104064. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.10>.
- Alshahrani, A. A., Alorabi, A. Q., Hassan, M. S., Amna, T., & Azizi, M. (2022). Chitosan-Functionalized Hydroxyapatite-Cerium Oxide Heterostructure: An Efficient Adsorbent for Dyes Removal and Antimicrobial Agent. *Nanomaterials*, *12*, 2713. <https://doi.org/10.3390/nano12152713>.
- Al-Tohamy, R., Ali, S., Li, F., Okasha, K., Mahmoud Yehia, A., Elsamahy, T., . . . Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental safety*, *231*, 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- Alver, E., & Metin, A. U. (2017). Chitosan based metal-chelated copolymer nanoparticles: Laccase immobilization and phenol degradation studies. *International Biodeterioration and Biodegradation*, *125*, 235–242.
- Alyasi, H., Mackey, H., & McKay, G. (2022). Comparison of Cadmium Adsorption from Water Using Same Source Chitosan and Nanochitosan: Is It Worthwhile to Go Nano? *Journal of Polymers and the Environment*, *30*, 2727–2738. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02344-7>.
- Anand, M., Sathyapria, P., Maruthupandy, M., & Hameedha Beevi, A. (2018). Synthesis of chitosan nanoparticles by TPP and their potential mosquito larvicidal application. *Frontiers in Laboratory Medicine*, *2*, 72. <https://doi.org/10.1016/j.flm.2018.07.003>.
- Anushree, C., & Philip, J. (2019). Efficient removal of methylene blue dye using cellulose capped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofluids prepared using oxidation-precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *567*, 193–204 .
- Aramesh, N., Reza Bagheri, A., & Bilal, M. (2021). Chitosan-based hybrid materials for adsorptive removal of dyes and underlying interaction mechanisms Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *183*, 399–422. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.158>.
- Ayawei, N., Ebelegi, A., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, *2017*, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- Bagheri, R., Ariaii, P., & Motamedzadegan, A. (2021). Characterization, antioxidant and antibacterial activities of chitosan nanoparticles loaded with nettle essential oil. *Food Measure*, *15*, 1395–1402. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00738-0>.
- Bakatula, E., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*, 7823–7833. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>.
- Balarak, D., Bazzi, M., Shehu, Z., & Chandrika, K. (2020). Application of Surfactant-Modified Bentonite for Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution. *Oriental Journal of Chemistry*, *36*, 293–299.

- Becerra, J., Rodriguez, M. L., Noris-Suarez, K., & Gonzalez, G. (2022). Chitosan-collagen-hydroxyapatite membranes for tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 33, 18. <https://doi.org/10.1007/s10856-022-06643-w>.
- Benamer, S., Mahlous, M., Tahtat, D., NacerKhodja, A., Arabi, M., Lounici, H., & Mameri, N. (2011). Radiation synthesis of chitosan beads grafted with acrylic acid for metal ions sorption. *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 1391-1397. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.06.013>.
- Benamer-Oudih, S., Tahtat, D., Nacer Khodja, A., Mahlous, M., Guittoum, A., & Kebbouche-Gana, S. (2022). Radiation grafting of acrylic acid on chitosan nanoparticles. *3rd International Conference on Radiation and Applications*, Novembre 21-23.
- Benettayeb, A., Morsli, A., Elwakeel, K., Hamza, M., & Guibal, E. (2021). Recovery of Heavy Metal Ions Using Magnetic Glycine—Modified Chitosan—Application to Aqueous Solutions and Tailing Leachate. *Applied Science* 2021, 11, 8377.
- Benettayeb, A., Seihoub, F., Pal, P., Ghosh, S., Usman, M., Hua Chia, C., . . . (2023). Chitosan Nanoparticles as Potential Nano-Sorbent for Removal of Toxic Environmental Pollutants. *Nanomaterials*, 13, 447. <https://doi.org/10.3390/nano13030447>.
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G., Zerrouq, F., & Lairini, S. (2021). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types Review. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103031. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031>.
- Bhowmik, M., Deb, K., Debnath, A., & Saha, B. (2018). Mixed phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite for enhanced adsorption of methyl orange dye: neural network modeling and response surface methodology optimization. *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e4186.
- Bhumkar, D., & Pokharkar, V. (2006). Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: A technical note. *AAPS Pharm SciTech*, 7(50), 138. <https://doi.org/10.1208/pt070250>.
- Boulika, H., El Hajam, M., Hajji Nabih, M., Riffi Karim, I., Idrissi Kandri, N., & Zerouale, A. (2023). Definitive screening design applied to cationic & anionic adsorption dyes on Almond shells activated carbon: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Materials Today Proceedings*, 72, 3336–3346. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.358>.
- Box, G., & Draper, N. (2007). *Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses* (éd. 2nd ed.). New York: Wiley.
- Box, G., Hunter, W., & Hunter, J. (2005). *Statistics for Experimenters* (éd. 2nd ed). New York: Wiley.
- Brunel, F., Véron, L., David, L., Domard, A., & Delair, T. (2008). A Novel Synthesis of Chitosan Nanoparticles in Reverse Emulsion. *Langmuir*, 24(20), 11370–11377. doi:10.1021/la801917a .
- Bugnicourt, L., Alcouffe, P., & Ladaviere, C. (2014). Elaboration of chitosan nanoparticles: Favorable impact of a mild thermal treatment to obtain finely divided, spherical, and colloiddally stable objects. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 476-486.
- Calinoiu, L. F., Stefanescu, B. E., Pop, I. D., Muntean, L., & Vodnar, D. C. (2019). Chitosan coating applications in probiotic microencapsulation. *Coatings*, 9(3), 194.

- Calvo, P., Remunan-Lopez, C., Vila-Jata, J., & Alonso, M. (1997). Chitosan and chitosan ethylene oxide propylene oxide blocks copolymer nanoparticles as a novel carriers fo protein and vaccines. *14*, 1431-1436.
- CAP/PR. (2002). *Prevention de la pollution dans l'industrie textile dans la région mediteranéenne*.
- Cash, P., Stankovic, T., & Storga, M. (2016). *Experimental desing reserch: approaches, perspectives, applications*. springer.
- Charlesby, A. (1981). Crosslinking and degradation of polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, *18*(1-2), 59-66. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(81\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0146-5724(81)90064-9).
- Chen, X., Hossain, M., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y., Islam, M., & Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. *Chemosphere*, *307*, 135545. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2022.135545.
- Cheng, J., Zhan, C., Wu, J., Cui, Z., Si, J., Wang, Q., . . . Turng, L. (2020). Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine. *ACS Omega*, *5*, 5389–5400.
- Choudhary, R., Joshi, A., Kumari, S., Kumaraswamy, R., & Saharan, V. (2017). Preparation of Cu-chitosan nanoparticle and its effect on growth and enzyme activity during seed germination in maize. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, *6*, 669–673.
- Contreras, M., Grande-Tovar, C., Vallejo, W., & Chaves-López, C. (2019). Bio-Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by *Galactomyces geotrichum* KL20A. *Water*, *11*, 282.
- Cox, D. (1958). *Planning of experiments*. New York: John Wiley and sons.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. *Environmental Chemistry Letters*, *17*, 195–213.
- da Silva Alves, D., Healy, B., Pinto, L., Cadaval, T. J., & Breslin, C. (2021). Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments. *Molecules*, *26*, 594. <https://doi.org/10.3390/ molecules2603>.
- da Silva, P., Camparotto, N., Grego- Lira, K., Franco -Picone, C., & Prediger, P. (2020). Adsorptive removal of basic dye onto sustainable chitosan beads: Equilibrium, kinetics, stability, continuous-mode adsorption and mechanism. *Sustainable Chemistry and pharmacy*, *18*, 100318. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100318> .
- Das, S., & Pattanayak, S. (2020). *Nanotechnological Approaches in Sustainable Agriculture and Plant Disease Management*. In *Organic Agriculture* (Vol. 2). London, UK,: Ed. IntechOpen.
- Divya, K., & Jisha, M. S. (2018). Chitosan nanoparticles preparation and applications. . *Environmental Chemistry Letters*, *16*, 101–112. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0670-y>.
- Doan, C., Tran, T., Wang, C.-L., & Wang, S.-L. (2020). Microbial Conversion of Shrimp Heads to Proteases and Chitin as an Effective Dye Adsorbent. *Polymers*, *12*, 2228.
- Du, J., Sun, R., Zhang, S., Govender, T., Zhang, L., Xiong, C., & Peng, Y. (2004). Novel polyelectrolyte carboxymethyl konjac glucomannan-chitosan nanoparticles for drug delivery. *Macromolecule Rapid Communication*, *25*, 954-958.

- Du, Z., Liu, J., Zhang, T., Yu, Y., Zhang, Y., Zhai, J., . . . Liu, B. (2020). Data on the preparation of chitosan-tripolyphosphate nanoparticles and its entrapment mechanism for egg white derived peptides. *Data in brief*, *28*, 1048412. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104841>.
- Durakovic, B. (2017). design of experiments application, concepts, examples:state of art. *periodicals of engineering and Natural Sciences*, *5*(3), 421-439.
- Ebelegi, A., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2020). Inter pretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, *10*, 166-182. <https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103010>.
- Ebi, O., Falilat Taiwo, A., & Tunde Folorunsho, A. (2018). Kinetic Modelling of the Biosorption of Methylene Blue onto Wild Melon (*Lagenariasphaerica*). *American Journal of Chemical Engineering*, *6*, 126–134.
- El Messaoudi, N., El Khomri, M., El Mouden, A., Bouich, A., Jada, A., Lacherai, A., . . . Américo-Pinheiro, J. (2022). Regeneration and reusability of non-conventional low-cost adsorbent to remove dyes from wastewaters in multiple consecutive adsorption-desorption cycles: a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03604-9>.
- Eljiedi, A., & Kamari, A. (2017). Removal of methyl orange and methylene blue dyes from aqueous solution using lala clam (*Orbicularia orbiculata*) shell. *American Institute of Physics (AIP) Conference Proceedings*, 1847.
- El-Shabouri, M. (2002). Positively charged nanoparticles for improving the oral bioavailability of cyclosporin-A. *International journal of pharmaceutics*, *249*, 101-108.
- Erbacher, P., Zou, S., Bettinger, T., Steffan, A., & Remy, J. (1998). Chitosan-based vector/DNA complexes for gene delivery biophysical characteristics and transfection ability. *15*, 1332-1339.
- Etcı, O., Bektas, N., & Oncel, M. (2010). Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite. *Environmental Earth Science*, *61*, 231-240. DOI: 10.1007/s12665-009-0338-4.
- Fan, W., Yan, W., Xu, Z., & Ni, H. (2012). Formation mechanism of monodisperse, low molecular weight chitosan nanoparticles by ionic gelation technique. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *90*, 21–7.
- Gan, Q., Wang, T., Cochrane, C., & McCarron, P. (2005). Modulation of surface charge, particle size and morphological properties of chitosan–TPP nanoparticles intended for gene delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *44*, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.06.001>.
- Ghasemi, S., Jafari, S., Assadpour, E., & Khomeiri, M. (2018). Nanoencapsulation of d limonene within nanocarriers produced by pectin-whey protein complexes. *Food Hydrocolloids*, *77*, 152–162.
- Ghobadi, N., Ghobadi, S., Burkholder, M., & Habibypour, R. (2021). Nanoparticles development for pulmonary vaccination: challenges and opportunities. *Nanomedicine Journal*, *8*(1), 1–13.
- Girish, C. (2017). Various Isotherm Models for Multicomponent Adsorption: A Review. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, *8*, 80–86.

- Girish, C. (2018). Simultaneous adsorption of pollutants onto the adsorbent review of interaction mechanism between the pollutants and the adsorbent. *International Journal of Engineering & Technology*, 7 (4), 3613-3622. doi: 10.14419/ijet.v7i4.19671.
- Gong, R., Ye, J., Dai, W., Yan, X., Hu, J., Hu, X., . . . Huang, H. (2013). Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution with Finger-Citron-Residue-Based Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 14297-14303. <https://doi.org/10.1021/ie402138>.
- Goupy, J. (1990). Étude comparative de divers plans d'expériences. *Revue de statistique appliquée*, 4, 5-40.
- Goupy, J. (1999). *Plan d'expériences pour surface de réponse*. Paris: Dunod.
- Goupy, J., & Creighton, L. (2006). *Introduction Aux Plans D'expériences* (éd. 3 ème ed). Paris: Dunod.
- Goupy, J. (2017). *Les plans d'expériences : Optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats* (éd. 5ème). Paris: Dunod.
- Grenha, A., Gomes, M., Rodrigues, M., Santo, V., Mano, J., Neves, N., & Reis, R. (2010). Development of new chitosan/carrageenan nanoparticles for drug delivery applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 92, pp. 1265-1272.
- Ha, N., Nguyen, T., Wang, S., & Nguyen, A. (2019). Preparation of NPK nanofertilizer based on chitosan nanoparticles and its effect on biophysical characteristics and growth of coffee in green house. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 51–63.
- Hameed, A. Z., Aravind Raj, S., Kandasamy, J., Baghdadi, A., & Shahzad, M. (2022). Chitosan: A Sustainable Material for Multifarious Applications. *Polymers*, 14, 2335. <https://doi.org/10.3390/polym14122335>.
- Hamza, M., Wei, Y., Benettayeb, A., Wang, X., & Guibal, E. (2019). Efficient removal of uranium, cadmium and mercury from aqueous solutions using grafted hydrazide-micro-magnetite chitosan derivative. *Journal of Material Science*, 55, 4193–4212.
- Hanafi, M., & Sapawe, N. (2020). A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*, 31, A141–A150.
- Haq, I., & Raj, A. (2018). Biodegradation of Azure-B dye by *Serratia liquefaciens* and its validation by phytotoxicity, genotoxicity and cytotoxicity studies. *196*, 58-68.
- Hassanein, T., & Koumanova, B. (2012). Binary mixture sorption of basic dyes onto wheat straw. *Bulgarian Chemical Communications*, 44, 131–138.
- Hayward, D. O., & Tranpell, B. M. (1964). *"Chemisorption"* (éd. 2nd). London: Butter Worths.
- Hien, T., Nam, T., & Dai, T. (2021). Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2021, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2021/5512174>.
- Hong, G., Yu, T., Lee, H., & Ma, C. (2021). Using Rice Bran Hydrogel Beads to Remove Dye from Aqueous Solutions. *Sustainability*, 13, 5640. .

- Hou, C., Hu, B., & Zhu, J. (2018). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over TiO<sub>2</sub> Pretreated with Varying Concentrations of NaOH. *Catalysts*, 8, 575.
- Hu, B., Pan, C., Sun, Y., Hou, Z., Ye, H., Hu, B., & Zeng, X. (2008). Optimization of Fabrication Parameters To Produce Chitosan-Tripolyphosphate Nanoparticles for Delivery of Tea Catechins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 7451–7458.
- Hu, W., Wang, Z., Xiao, Y., Zhang, S., & Wang, J. (2019). Advances in crosslinking strategies of biomedical hydrogels. *Biomaterials Science*, 7(3), 843–855.
- Hussain, Z., & Sahudin, S. (2016). Preparation, characterisation and colloidal stability of chitosan tripolyphosphate nanoparticles: optimisation of formulation and process parameters. *International journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, 8(3), 297-308.
- Islam, N., Dmour, I., & Taha, M. (2019). Degradability of chitosan micro/nanoparticles for pulmonary drug delivery. *Heliyon*, 5, e01684. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01684>.
- Islam, S., Bhuiyan, M., & Islam, M. (2017). Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering. *Journal of Polymers and the Environment*, 25, 854–866.
- Ismail, M., Akhtar, K., Khan, M., Kamal, T., Ali Khan, M., Asiri, A., . . . and Khan, S. (2019). Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-Remediation. *Current Pharmaceutical Desig*, 25, 3653-3671.
- Istratie, R., Stoia, M., Păcurariu, C., & Locovei, C. (2016). Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 3704-3722. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.012>.
- Jantarathin, S., Borompichaichartkul, C., & Sanguandeeikul, R. (2017). Microencapsulation of probiotic and prebiotic in alginate-chitosan capsules and its effect on viability under heat process in shrimp feeding. *Materials Today Proceedings*, 4(5), 6166–6172.
- Ji, Y., Xu, F., Wei, W., Gao, H., Zhang, K., Zhang, G., . . . Zhang, P. (2021). Efficient and fast adsorption of methylene blue dye onto a nanosheet MFI zeolite. *Journal of Solid State Chemistry*, 295, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121917> 121917.
- Jin, Q., Li, Y., Yang, D., & Cui, J. (2018). Chitosan-derived three-dimensional porous carbon for fast removal of methylene blue from wastewater. *Royal Society of Chemistry Advances*, 8, 1255-1264. DOI: 10.1039/C7RA11770A.
- Journal officiel de la République Algérienne N°26 23. (2006). *Décret exécutif n°06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, du 20 Rabie ElAouel 1427 correspondant au 19 Avril 2006*.
- Kafeel Ahmad, M. (2023). Feasibility of the adsorption as a process for its large scale adoption across industries for the treatment of wastewater: Research gaps and economic assessment. *Journal of Cleaner Production*, 388, 136014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136014>.
- Kananont, N., Pichyangkura, R., Chanprame, S., Chadchawan, S., & Lim-panavech, P. (2010). Chitosan specificity for the in vitro seed germination of two dendrobium orchids (asparagales: Orchidaceae). *Sientia horticultura*, 124(2), 239–247.

- Kehinde, J. A. (2014). *CHEMICAL ENGINEERING UNIT OPERATIONS, SYNTHESIS AND BASIC DESIGN CALCULATIONS* (Vol. 1). Nigeria: BOMN PRINTS.
- Khalaf, E., Abood, N., Atta, R., Ramírez-Coronel, A., Alazragi, R., & al. (2023). Recent progressions in biomedical and pharmaceutical applications of chitosan nanoparticles: A comprehensive review. *International Journal of Biological Macromolecules* 231, 231, 123354. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123354> .
- Khamis, M., Ibrahim, T., Jumean, F., Sara, Z., & Atallah, B. (2020). Cyclic Sequential Removal of Alizarin Red S Dye and Cr(VI) Ions Using Wool as a Low-Cost Adsorbent. *Processes*, 8, 556.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., . . . Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14, 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- Khan, S., & Malik, A. (2018). Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. *Environmental Science and Pollution Research - International*, 25(5), 4446-4458.
- Kong, D., & Wilson, L. D. (2020). Uptake of Methylene Blue from Aqueous Solution by Pectin–Chitosan Binary Composites. *Journal of Composites Science* , 4, 95. doi:10.3390/jcs4030095.
- Koukaras, E., Papadimitriou, S. B., & Froudakis, G. (2012). Insight on The formation of chitosan nanoparticles through ionotropic gelation with tripolyphosphate. *Molecular Pharmaceutics*, 9, 2856–2862.
- Koyuncu, H., & Kul, A. (2020). Removal of methylene blue dye from aqueous solution by nonliving lichen (*Pseudevernia furfuracea* as a novel biosorbent. *Applied Water Science*, 10, 72.
- Kurczewska, J. (2022). Chitosan-montmorillonite hydrogel beads for effective dye adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 48, 102928. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102928>.
- Kwork, K., Len, K., Chen, F., & Gorden, M. (2014). Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan. *Journal of colloid and interface science*, 416, 1-10.
- Labidi, A., Salaberria, A. M., Fernandes, S. C., Labidi, J., & Abderrabba, M. (2019). Functional Chitosan Derivative and Chitin as Decolorization Materials for Methylene Blue and Methyl Orange from Aqueous Solution. *Materials*, 12, 361. doi:10.3390/ma12030361.
- Labidi, A., Salaberria, A., Fernandes, S., Labidi, J., & Abderrabba, M. (2019). Functional Chitosan Derivative and Chitin as Decolorization Materials for Methylene Blue and Methyl Orange from Aqueous Solution. *Materials*, 12, 361. doi:10.3390/ma12030361.
- Lazaridou, M., Christodoulou, E., Nerantzaki, M., Kostoglou, M., Lambropoulou, D., Katsarou, A., . . . Bikiaris, D. N. (2020). Formulation and In-Vitro Characterization of Chitosan-Nanoparticles Loaded with the Iron Chelator Deferoxamine Mesylate (DFO). *Pharmaceutics*, 12, 238. doi:10.3390/pharmaceutics12030238.
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C., Pamphile, J., & Polonio, J. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290.

- Li, Q., Liu, C., & Yu, Y. (2015). Separation of monodisperse alginate nanoparticles and effect of particle size on transport of vitamin E. *Carbohydrate Polymer*, *124*, 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.007>.
- Li, X., Wang, Y., Feng, C., Chen, H., & Gao, Y. (2022). Chemical modification of chitosan for developing cancer nanotheranostics. *Biomacromolecules*, *23*, 2197–2218.
- Lipatova, I., Makarova, L., & Yusova, A. (2018). Adsorption Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions by Chitosan Nanoparticles Deposited on the Fibrous Carrier. *Chemosphere*, *212*, 1155–1162.
- Liu, C., Wang, B., Deng, Y., Cui, B., Wang, J., Chen, W., & He, S. (2015). Performance of a New Magnetic Chitosan Nanoparticle to Remove Arsenic and Its Separation from Water. *Journal of Nanomaterials*, *2015*, 1–9. doi:10.1155/2015/191829.
- Liu, H., & Gao, C. (2009). Preparation and properties of ionically cross-linked chitosan nanoparticles. *Polymer Advanced Technology*, *20*, 613–619. DOI: 10.1002/pat.1306.
- Liu, Q. (2020). Pollution and treatment of dye waste-water. *Earth and Environmental Science*, *514*, 052001. doi:10.1088/1755-1315/514/5/052001.
- Luo, W., Bai, Z., & Zhu, Y. (2018). Fast removal of Co(ii) from aqueous solution using porous carboxymethyl chitosan beads and its adsorption mechanism. *RSC Advances*, *8*, 13370–13387. DOI: 10.1039/C7RA13064C.
- Lv, S., Liu, J., Ma, H., Wang, Z., Li, C., Zhao, N., & Wang, S. (2019). Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs. *Microporous and Mesoporous Material*, *282*, 179–187. DOI: 10.1007/s11356-017-9278.
- Madian, N. G., El-hossainy, M., & Khalil, W. (2018). Improvement of the physical properties of chitosan by  $\gamma$ -ray degradation for wound healing. *Results in Physics*, *11*, 951–955. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.10.051>.
- Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpa, M. (2022). Adsorption isotherm models: a comprehensive and systematic review (2010– 2020). *Science of the Total Environment*, *812*, 151334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>.
- Majumdar, S., Baishya, A., & Mahanta, D. (2019). Kinetic and Equilibrium Modeling of Anionic Dye Adsorption on Polyaniline Emeraldine Salt: Batch and Fixed Bed Column Studies. *Fibers Polymers*, *20*(6), 1226–1235. doi:10.1007/s12221-019-8355-8.
- Maleki, G., Woltering, E., & Mozafari, M. (2022). Applications of chitosan-based carrier as an encapsulating agent in food industry. *Trends in Food Science & Technology*, *120*, 88–99.
- Maleš, L., Fakin, D., Bračič, M., & Gorgieva, S. (2020). Efficiency of Differently Processed Membranes Based on Cellulose as Cationic Dye Adsorbents. *Nanomaterials*, *10*, 642 .
- Maluin, F., & Hussein, M. (2020). Chitosan-based agronanochemicals as a sustainable alternative in crop protection. *Molecules*, *25*, 1611.

- Massoudinejad, M., Rasoulzadeh, H., & Ghaderpoori, M. (2019). Magnetic chitosan nanocomposite: Fabrication, properties, and optimization for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, *206*, 844–853 .
- Mavinkattimath, R., Kodialbail, V., & Govindan, S. (2017). Simultaneous adsorption of Remazol brilliant blue and Disperse orange dyes on red mud and isotherms for the mixed dye system. *Environmental Science and Pollution Research* , *24*, 189. DOI: 10.1007/s11356-017-9278-9 .
- Metcalf & Eddy, Inc. (1991). *Wastewater Engineering. Treatment Disposal and Reuse* (éd. 3 ). (McGraw-Hill, Éd.) New York.
- Mhemeed, A. H. (2018). A General Overview on the Adsorption. *Indian Journal of Natural Sciences*, *9*(51), 16127-16131.
- Mittal, H., Sinha Ray, S., Singh Kaith, B., Kaur Bhatia, J., Sukriti Sharma, J., & Alhassan, S. (2018). Recent progress in the structural modification of chitosan for applications in diversified biomedical fields. *European Polymer Journal*, *109*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.013>.
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., & Crini, G. (2019). Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. *Environmental Chemistry Letters* , *17* (4), 1667–1692.
- Mortezaee, K., Narmani, A., Salehi, M., Bagheri, H., Farhood, B., Haghi-Aminjan, H., & Najafi, M. (2021). Synergic effects of nanoparticles-mediated hyperthermia in radiotherapy/chemotherapy of cancer. *Life Science*, *269* , 119020. doi: 10.1016/j.lfs.2021.119020.
- Muley, A. B., Ladole, M. R., Suprasanna, P., & Dalvi, S. G. (2019). Intensification in biological properties of chitosan after  $\gamma$ -irradiation. *International Journal of Biological Macromolecules* , *131*, 435–444. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.072>.
- Murcia-Salvador, A., Pellicer, J., Fortea, M., Gómez-López, V., Rodríguez-López, M., Núñez-Delicado, E., & Gabaldón, J. (2019). Adsorption of Direct Blue 78 Using Chitosan and Cyclodextrins as Adsorbents. *Polymers*, *11*, 1003.
- Myers, R., Montgomery, D., & Anderson-Cook, C. (2009). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. (éd. 3rd edt ). New York: Wiley.
- Nacer Khodja, A., Mahlous, M., Tahtat, D., Benamer, S., Larbi Youcef, S., Chader, H., . . . Mameri, S. (2013). Evaluation of healing activity of PVA/chitosan hydrogels on deep second degree burn: Pharmacological and Toxicological test. *Burns* , *39*, 98-104. DOI: 10.1016/j.burns.2012.05.021 .
- Nageswararao, P., & Babu, D. (2019). Assessment of anti-microbial activity of chitin, chitosan and shrimp shell of *Litopenaeus vannamei* from bhimavaram farms, west Godavari district, Andhra Pradesh. *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, *7*(4), 353-355.
- Naskar, S., Sharma, S., & Kuotsu, K. (2019). Chitosan-based nanoparticles: an overview of biomedical applications and its preparation. *The Journal of Drug Delivery Science and Technology*, *49*, 66–81.
- Nazir, M., Khan, N., Cheng, C., Shah, S., Najam, T., Arshad, M., & Rehman, A. (2020). Surface induced growth of ZIF-67 at Co-layered double hydroxide: Removal of methylene blue and methyl

- orange from water. *Applied Clay Science*, *190*, 105564. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1931855>.
- Negm, N., Hefni, H., Abd-Elaal, A., Badr, E., & Abou Kana, M. (2020). Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *152*, 681–702.
- Ngulube, T., Gumbo, J., Masindi, V., & Maity, A. (2017). An Update on Synthetic Dyes Adsorption onto Clay Based Minerals: A State-of-Art Review. *Journal of Environmental Management*, *191*, 35–57.
- Ohya, Y., Shiratani, M., Kobayashi, H., & Ouchi, T. (1994). Release behavior of 5- fluorouracil from chitosan-gel nanospheres immobilizing 5- fluorouracil coated with polysaccharides and their cell specific cytotoxicity. *Pure Applied Chemistry*, *31*, 629e642.
- Oliveira, C., Magnani, M., Sales, C., Pontes, A., Campos-Takaki, G., Stamford, T., & Souza, E. (2014). Effects of chitosan from *Cunninghamella elegans* on virulence of post-harvest pathogenic fungi in table grapes (*Vitis labrusca* L.). *International Journal of Food Microbiology*, *171*, 54–6.
- Osagie, C., Othmani, A., Ghosh, S., Malloum, A., Kashitarash Esfahani, Z., & Ahmadi, S. (2021). Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, *14*, 2195–2218 .
- Pan, C., Qian, J., Fan, J., Guo, H., Gou, L., Yang, H., & Liang, C. (2019). Preparation nanoparticle by ionic cross-linked emulsified chitosan and its antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *568*, 362-370.
- Pan, C., Qian, J., Zhao, C., Yang, H., Zhao, X., & Guo, H. (2020). Study on the relationship between crosslinking degree and properties of TPP crosslinked chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *241*, 116349. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116349>.
- Pandit, A., Indurkar, A., Deshpande, C., Jaina, R., & Dandekar, P. (2021). A systematic review of physical techniques for chitosan degradation. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, *2*, 100033. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100033>.
- Pang, Y., Tong, Z., Tang, L., Liu, Y., & Luo, K. (2018). Effect of humic acid on the degradation of methylene blue by peroxymonosulfate. *Open Chemistry*, *16*, 401–406.
- Pap, S., Kirk, C., Bremner, B., Turk Sekulic, M., Gibb, S., Maletic, S., & Taggart, M. (2020). Synthesis optimisation and characterisation of chitosan-calcite adsorbent from fishery-food waste for phosphorus removal. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*, 9790–9802.
- Pedroso-Santana, S., & Fleitas-Salazar, N. (2020). Ionotropic gelation method in the synthesis of nanoparticles/microparticles for biomecal purposes. *Polymer International*, *5*, 443-447.
- Pellicer, J., Rodríguez-López, M., Fortea, M., Lucas-Abellán, C., Mercader-Ros, M., López-Miranda, S., . . . al., e. (s.d.). Adsorption Properties of  $\beta$ - and Hydroxypropyl- $\beta$ -Cyclodextrins Cross-Linked with Epichlorohydrin in aqueous solution. A sustainable recycling strategy in textile dyeing process. *Polymers*, *11*, 252.
- Piran, F., Khoshkhoo, Z., & Hosseini, S. E. (2020). Controlling the antioxidant activity of green tea extract through encapsulation in chitosan-citrate nanogel. *Journal of Food Quality*, 2020.

- Piron, E., Accominotti, M., & Domard, A. (1997). Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Role of Physical and Physicochemical Parameters on the Kinetics of Sorption. *Langmuir*, 13 (6), 1653–1658. doi:10.1021/la960765d.
- Prasanna, S., Bakshi, D., Selvakumar, K., & Kadirvelu, N. K. (2020). Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 1072–1083.
- Priyadarshi, R., & Rhim, J. (2020). Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 62, 102346.
- Qiu, C., Tang, Q., Zhang, X., Li, M., Zhang, X., Xie, J., . . . de Hoop, H. (2022). High-efficient double-cross-linked biohybrid aerogel biosorbent prepared from waste bamboo paper and chitosan for wastewater purification. *Journal of Cleaner Production*, 338, 130550. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130550>.
- Quinn, G., & Keough, M. (2002). *Experimental design and data analysis for biologists*. Cambridge: Univ.Press.Cambridge, UK.
- Ragadhita, R., & Nandiyanto, A. B. (2021). How to Calculate Adsorption Isotherms of Particles Using Two-Parameter Monolayer Adsorption Models and Equations. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 6, 205-234. <https://doi.org/10.17509/ijost.v6i1.32354>.
- Rajabi, M., McConnell, M., Cabral, J., & Ali, M. (2021). Chitosan hydrogels in 3D printing for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 260, 117768.
- Rajendran, S., Priya, A., Senthil Kumar, P., Hoang, T. K., Sekar, K., Yeen Chong, K., . . . Loke Show, P. (2022). A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. *Chemosphere*, 303, 135146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135146>.
- Rápó, E., & Tonk, S. (2021). *Molecules*, 26, 5419. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>.
- Rápó, E., Aradi, L., Szabó, Á., Posta, K., Szép, R., & Tonk, S. (2020). Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R Textile Dye from Aqueous Solutions by Using Eggshell Waste Biosorbent. *Scientific Reports*, 10, 8385.
- Rashtbari, Y., Sher, F., Afshin, S., Hamzadeh bahrami, A., Ahmadi, S., Azhar, O., . . . Poureshgh, Y. (2022). Green synthesis of zero-valent iron nanoparticles and loading effect on activated carbon for furfural adsorption. *Chemosphere*, 287, 132114.
- Rathore, V., Dohare, D., & Mondal, P. (2016). Competitive adsorption between arsenic and fluoride from binary mixture on chemically treated laterite. *Journal of Environmental Chemistry and Engineering*, 4, 2417–2430. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.017>.
- Rehman, M. Z., Aslam, Z., Shawabkeh, R. A., Hussein, I. A., & Mahmood, N. (2020). Concurrent adsorption of cationic and anionic dyes from environmental water on amine functionalized carbon. *Water Science & Technology*, 81(3).
- Rojas-García, E., López- Medina, R., May- Lozano, M., Hernández- Pérez, I., Valero, M. J., & Maubert-Franco, A. M. (2014). Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzene tricarboxylate. *Materials*, 7, 8037-8057.

- Romdhane, D., Satlaoui, Y., Nasraoui, R., Charef, A., & Azouzi, R. (2020). Adsorption, Modeling, Thermodynamic, and Kinetic Studies of Methyl Red Removal from Textile-Polluted Water Using Natural and Purified Organic Matter Rich Clays as Low-Cost Adsorbent. *Journal of Chemistry*, 1–17. doi:10.1155/2020/4376173.
- Rosales-Martínez, H. S., Cornejo-Mazon, M., Arroyo-Maya, I. J., & Hernandez Sanchez, H. (2018). Chitosan micro- and nanoparticles for vitamin encapsulation. *Nanotechnology applications in the food industry*, 42.
- Rostami, M. S., & Khodaei, M. M. (2023). Chitosan-based composite films to remove cationic and anionic dyes simultaneously from aqueous solutions: Modeling and optimization using RSM. *International Journal of Biological Macromolecules*, 235, 123723. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123723>.
- Saavedra, G., Figueroa, N., Poblete, L., Cherian, S., & Figueroa, C. (2016). Effects of preharvest applications of methyl jasmonate and chitosan on postharvest decay, quality and chemical attributes of fragaria chiloensis fruit. *Food Chemistry*, 190, 448–453.
- Saha, T., Bhoumik, N., Karmaker, S., Ahmed, M., Ichikawa, H., & Fukumori, Y. (2010). Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution. *Journal of Water Resource and Protection*, 2, 898–906. doi:10.4236/jwarp.2010.210107.
- Sahranavard, M., Zamanian, A., Ghorbani, F., & Shahrezaee, M. (2020). A critical review on three dimensional-printed chitosan hydrogels for development of tissue engineering. *Bioprinting*, 17, e00063.
- Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Yuvaraj, D., Jeevanantham, S., Aishwaria, P., Gnanasri, P., . . . Rangasamy, G. (2023). A review on extraction of polysaccharides from crustacean wastes and their environmental applications. *Environmental Research*, 221, 115306. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115306>.
- Sarmiento, B., Martins, S., Ribeiro, A., Veiga, F., Neufeld, R., & Ferreira, D. (2006). Development and comparison of different nanoparticulate polyelectrolyte complexes as insulin carriers. *International Journal of Peptide Research and Therapeutics*, 12, 131-138.
- Savc, I., & Uysal, M. (2017). Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by Using Waste Ash. *Journal of Natural and Applied Sciences*, 21, 831-835. DOI:10.19113/SDUFBED.46521.
- Sawtarie, N., Cai, Y., & Lapitsky, Y. (2017). Preparation of chitosan/tripolyphosphate nanoparticles with highly tunable size and low polydispersity. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 157, 110-117.
- Sejie, F., & Tabbiruka, M. (2016). Removal of methyl orange (MO) from water by adsorption onto modified local clay (kaolinite). *Physical Chemistry*, 6(2), 39–48.
- Shajahan, A., Shankar, S., Sathiyaseelan, A., Narayan, K. S., Narayanan, V., Kaviyarsan, V., & Ignacimuthu, S. (2017). Comparative studies of chitosan and its nanoparticles for the adsorption efficiency of various dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1449-1458. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.05.

- Shao, Z., Lu, J., Ding, J., Fan, F., Sun, X., Li, P., . . . Hu, Q. (2021). Novel green chitosan-pectin gel beads for the removal of Cu(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 176, 217–225.
- Sharma, B., Dangi, A. K., & Shukla, P. (2018). Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: A review. *Journal of Environmental Management*, 210, 10-22.
- SharmaK, K., Vyas, R., Singh, K., & Dalai, A. (2018). Degradation of a synthetic binary dye mixture using reactive adsorption : Experimental and modeling studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 5732–5743.
- Sheikh, A., Mohamed, S., Alhakamy, N., & Kesharwani, P. (2022). Recent development of aptamer conjugated chitosan nanoparticles as cancer therapeutics. *International Journal of Pharmaceutics*, 620, 121751. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121751>.
- Shi, Y., Song, G., Li, A., Wang, J., Wang, H., Sun, Y., & Ding, G. (2022). Graphene oxide-chitosan composite aerogel for adsorption of methyl orange and methylene blue: Effect of pH in single and binary systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128595.<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128595>.
- Shoueir, K., El-Desouky, N., Rashad, M., Ahmed, M. K., Janowska, I., & El-Kemary, M. (2021). Chitosan based-nanoparticles and nanocapsules: overview, physicochemical features, applications of a nanofibrous scaffold, and bioprinting. *International Journal of Biological Macromolecules*, 167, 1176-1197.DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.11.072.
- Siddeeg, S., Tphoon, M., Mnif, W., & Ben Rebah, F. (2019). Iron Oxide/Chitosan Magnetic Nanocomposite Immobilized Manganese Peroxidase for Decolorization of Textile Wastewater. *Processes*, 8, 5.
- Sivakami, M. S., Gomathi, T., Venkatesan, J., Jeong, H. S., Kim, S. K., & Sudha, P. N. (2013). Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. *International journal of Biological Macromolecules*, 57, 204.doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.03.005.
- Stojanovska, E., Canbay, E., Pampal, E., Calisir, M., Agha, O., Polat, Y., . . . Kilic, A. (2016). A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC Advances*, 6(86), 83783–83801.
- Subramani, S., & Thinakaran, N. (2017). Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of textile dyes onto chitosan. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 1–10.<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.024>.
- Sullivan, D., Cruz-Romero, M., Collins, T., Cummins, E., Kerry, J. P., & Morris, M. (2018). Synthesis of monodisperse chitosan nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 83, 355-364. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.010>.
- Sun, L., Hu, D., Zhang, Z., & Deng, X. (2019). Oxidative degradation of methylene blue via PDS-based advanced oxidation process using natural pyrite. *International Journal of Environmental Health Research*, 16, 4773.
- Tahtat, D., Mahlous, M., Benamer, S., Nacer Khodja, A., Oussedik-Oumehdi, H., & Laraba-Djebari, F. (2013). Oral delivery of insulin from alginate/chitosan crosslinked by glutaraldehyde.

- International Journal of Biological Macromolecules*, 58, 160-168. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.03.064.
- Tahtat, D., Mahlous, M., Benamer, S., NacerKhadja, A., & LarbiYoucef, S. (2012). Effect of molecular weight on radiation chemical degradation yield of chain scission of g-irradiated chitosan in solid state and in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 659–665.
- Tajdini, F., Amini, M., Nafissi-Varcheh, N., & Faramarzi, M. (2010). Production, physiochemical and antimicrobial properties of fungal chitosan from *Rhizomucor miehei* and *Mucor racemosus*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 47(2), 180–183.
- Thirunavukkarasu, A., Nithya, R., & Sivashankar, R. (2020). A review on the role of nanomaterials in the removal of organic pollutants from wastewater. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 19, 751–778.
- Thomas, D. K., & Charlesby, A. (1960). Viscosity Relationship in Solutions of Polyethylene Glycols. *Journal of Polymer Science, XLII*, 195-202, doi:10.1002/pol.1960.1204213922.
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: a review. *Science Total Environment*, 717, 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
- Tompkins, F. C. (1978). *“Chemisorption of gasses on metals”*. London: Academic Press.
- Ur Rahim, H., Qaswar, M., Uddin, M., Giannini, C., Herrera, M., & Rea, G. (2021). Nano-enable materials promoting sustainability and resilience in modern agriculture. *Nanomaterials*, 11, 2068.
- Villegas-Peralta, Y., López -Cervantes, J., Santana, T. J., Sánchez- Duarte, R. G., Sánchez -Machado, D. I., Martínez -Macías, M., & Correa- Murrieta, M. (2021). Impact of the molecular weight on the size of chitosan nanoparticles: characterization and its solide state. *Polymer Bulletin*, 78, 813–832 <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03139-x>.
- Villegas-Peralta, Y., López-Cervantes, J., Madera Santana, T., & al. (2021). Impact of the molecular weight on the size of chitosan nanoparticles: characterization and its solid-state application. *Polymer Bulletin*, 78, 813–832. <https://doi.org/10.1007/s00289-x>.
- Wan, W., Xu, C., & Mao, X. (2020). Chitosan: Structural modification, biological activity and application. Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4532–4546. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.042>.
- Wang, H., Li, Z., Yahyaoui, S., Hanafy, H., Seliem, M., Bonilla Petriciolet, A., . . . Li, Q. (2020). Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advance modeling. *Chemical Engineering Journal*, 128116. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128116>.
- Wang, J., & Zhuang, S. (2022). Chitosan-based materials: Preparation, modification and application. *Journal of Cleaner Production*, 355, 131825. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131825>.
- Wang, Q., Wang, Y., & Chen, L. A. (2019). Green Composite Hydrogel Based on Cellulose and Clay as Efficient Absorbent of Colored Organic Effluent. *Carbohydrate Polymer*, 210, 314–321.

- Wang, X. S., Zhou, Y., Jiang, Y., & Sun, C. (2008). The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Material*, 157, 374–385. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.004.
- Wanga, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods.review. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- Weber, W., Ginlet, P., & KTZ, L. (1991). Sorption in subsurface systems Concept, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25, 499-528.
- Wekoye, J., Wanyonyi, W., Wangila, P., & Tonui, M. (2020). Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2020.01.004>.
- Wong, S., Ghafar, N., Ngadi, N., Razmi, F., Inuwa, I., Mat, R., & Amin, N. (2020). Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Scientific Reports*, 10, 2928. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60021-6>.
- Wu, C., & Hamada, M. (2009). *Experiments: Planning, Analysis and Parameter Design Optimization*. (éd. 2nd edt ). New York: Wiley.
- Xing, Y., Sun, X., & Li, B. (2009). Poly(methacrylic acid)-modified chitosan for enhancement adsorption of water-soluble cationic dyes. *Polymer Engineering & Science*, 49(2), 272–280. DOI: 10.1002/pen.21253.
- Yadav, A., Venkata Radharani, N., Gorain, M., Bulbule, A., Shetti, D., Roy, G., . . . Kundu, G. (2020). RGD functionalized chitosan nanoparticle mediated targeted delivery of raloxifene selectively suppresses angiogenesis and tumor growth in breast cancer. *Nanoscale*, 12, 10664-10684.
- Yanat, M., & Schroen, K. (2021). Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles; with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging. *Reactive and Functional Polymer*, 161, 104849. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104849>.
- Yang, H., & Hon, M. (2009). The effect of the molecular weight of chitosan nanoparticles and its application on drug delivery. *Microchemical Journal*, 92(1), 87–91. doi:10.1016/j.microc.2009.02.001.
- Yeow, P., Wong, S., & Hadibarata, T. (2020). Removal of Azo and Anthraquinone dye by plant biomass as adsorbent—a review. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11, 8218–8232. DOI:10.33263/briac111.82188232.
- Yu, S., Pang, H., Huang, S., Tang, H., Wang, S., Qiu, M., . . . al. (2021). Recent advances in metal-organic framework membranes for water treatment: A review. *Science and Total Environment*, 800, 149662.
- Zahid, A., Ahmed, R., ur Rehman, S., Augustine, R., Tariq, M., & Hasan, A. (2019). Nitric oxide releasing chitosan-poly (vinyl alcohol) hydrogel promotes angiogenesis in chick embryo model. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 901–910.

- Zareie, C., Najafpour, G., & Sharifzadeh baei, M. (2013). Preparation of nanochitosan as an effective sorbent for the removal of copper ions from aqueous solutions. *International Journal of Engineering*, 26(8), 829-836.
- Zeng, L., Xie, M., Zhang, Q., Kang, Y., Guo, X., Xiao, H., . . . Luo, J. (2015). Chitosan/organic rectorite composite for the magnetic uptake of methylene blue and methyl orange. *Carbohydrate Polymers*, 123, 89-98. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.021.
- Zhang, L., Wei, J., Zhao, X., Li, F., Jiang, F., Zhang, M., & Cheng, X. (2016). Competitive adsorption of strontium and cobalt onto tin antimonite, Chemical Engineering Journal. *Chemical Engineering Journal*, 285, 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.013>.
- Zhang, Y., Wan, H., Zhao, J., & Li, J. (2019). Biosorption of anionic and cationic dyes via raw and chitosan oligosaccharide-modified Huai Flos Chrysanthemum at different temperatures. *RSC Advances*, 9, 11202. DOI: 10.1039/c9ra00378a.
- Zhao, X., Wang, X., & Lou, T. (2021). Preparation of fibrous chitosan/sodium alginate composite foams for the adsorption of cationic and anionic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 403, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124054> 124054.
- Zhao, X., Wang, X., & Lou, T. (2022). Simultaneous adsorption for cationic and anionic dyes using chitosan-electrospun sodium alginate nanofiber composite sponges. *Carbohydrate Polymers*, 276, 118728. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118728>.
- Zhou, S., Du, Z., Li, X., Zhang, Y., He, Y., & Zhang, Y. (2019). Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: Kinetics and transformation products . *Royal Society Open Science*, 6, 190351.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent Advances for Dyes Removal Using Novel Adsorbents: A Review. *Environ. Pollut.*, 252, 352–365.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents:a review. *Environmental Pollution*, 252, 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
- Znad, H., Abbas, K., Hena, S., & Awual, M. (2018). Synthesis a novel multilamellar mesoporous TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 218–227.

## Annexes

## Annexe 1 : Table de Cochran, Fisher et de Student

Table de Cochran: Degré de liberté  $\nu = n - 1$ .

$\nu_x$													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	$\infty$
0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880	0.7341	0.6602	0.5813	0.5000
0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6333	0.6167	0.6025	0.5466	0.4748	0.4031	0.3333
0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884	0.4366	0.3720	0.3093	0.2500
0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118	0.3645	0.3066	0.2513	0.2000
0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682	0.3568	0.3135	0.2612	0.2119	0.1667
0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3974	0.3726	0.3535	0.3384	0.3259	0.3154	0.2756	0.2278	0.1833	0.1429
0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3595	0.3362	0.3185	0.3043	0.2926	0.2829	0.2462	0.2022	0.1616	0.1250
0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3286	0.3067	0.2901	0.2768	0.2659	0.2568	0.2226	0.1820	0.1446	0.1111
0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2823	0.2666	0.2541	0.2439	0.2353	0.2032	0.1655	0.1308	0.1000
0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2299	0.2187	0.2098	0.2020	0.1737	0.1403	0.1100	0.0833
0.4709	0.3346	0.2758	0.2419	0.2195	0.2034	0.1911	0.1815	0.1736	0.1671	0.1429	0.1144	0.0889	0.0667
0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1735	0.1602	0.1501	0.1422	0.1357	0.1303	0.1108	0.0879	0.0675	0.0500
0.3434	0.2354	0.1907	0.1656	0.1493	0.1374	0.1286	0.1216	0.1160	0.1113	0.0942	0.0743	0.0567	0.0417
0.2929	0.1980	0.1593	0.1377	0.1237	0.1137	0.1061	0.1002	0.0958	0.0921	0.0771	0.0604	0.0457	0.0333
0.2370	0.1576	0.1259	0.1082	0.0968	0.0887	0.0827	0.0780	0.0745	0.0713	0.0595	0.0462	0.0347	0.0250
0.1737	0.1131	0.0895	0.0765	0.0682	0.0623	0.0583	0.0552	0.0520	0.0497	0.0411	0.0316	0.0234	0.0167
0.0998	0.0632	0.0495	0.0419	0.0371	0.0337	0.0312	0.0292	0.0279	0.0266	0.0218	0.0165	0.0120	0.0083
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Kanji, Gopal K. **100 Statistical Tests**. London: SAGE Publication Ltd., 1993.

## Tables de Fisher

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993
70	3.978	3.128	2.736	2.503	2.346	2.231	2.143	2.074	2.017	1.969
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951
90	3.947	3.098	2.706	2.473	2.316	2.201	2.113	2.043	1.986	1.938
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927
150	3.904	3.056	2.665	2.432	2.274	2.160	2.071	2.001	1.943	1.894
200	3.888	3.041	2.650	2.417	2.259	2.144	2.056	1.985	1.927	1.878
400	3.865	3.018	2.627	2.394	2.237	2.121	2.032	1.962	1.903	1.854

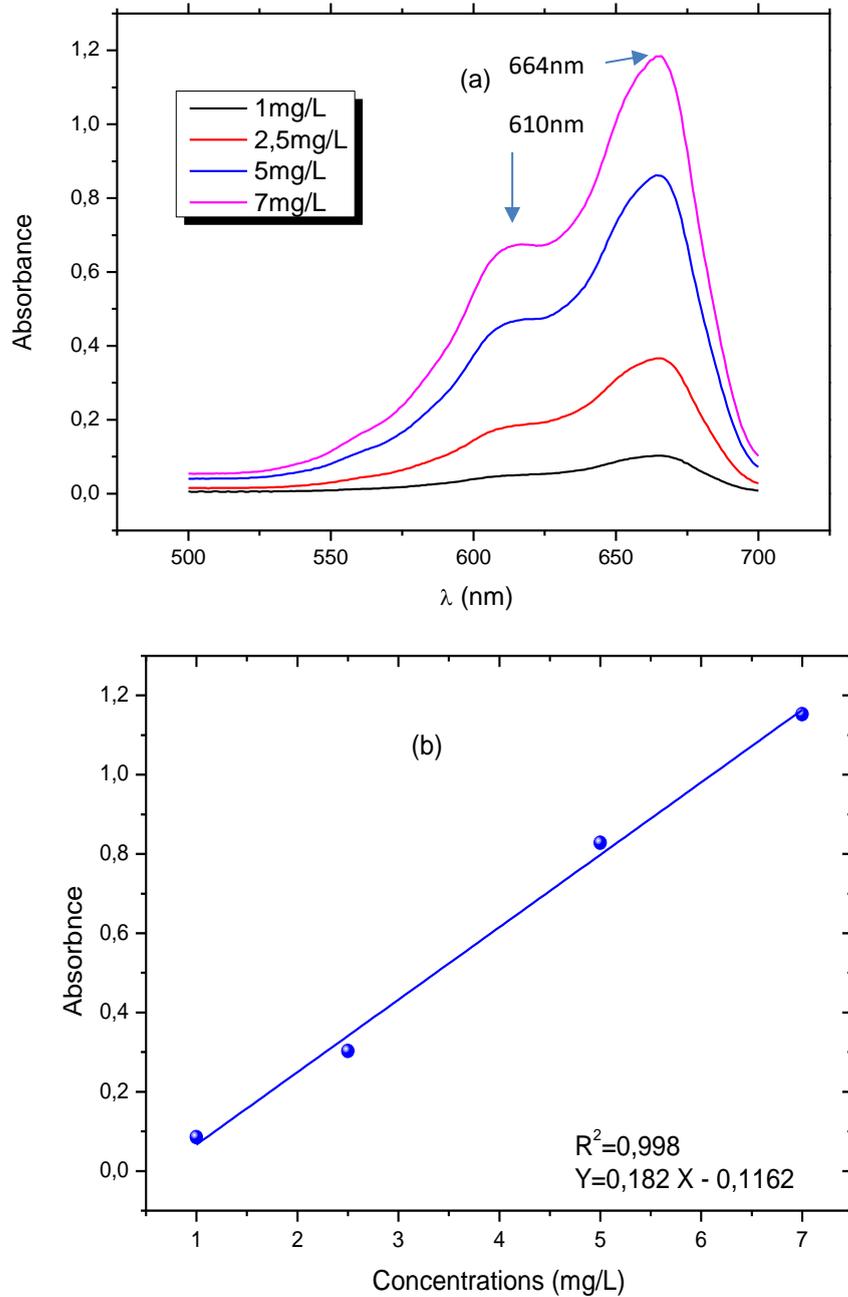
Table de Student

$k$	$\gamma$										
	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.010	0.005	0.0025	0.0010	0.0005
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	127.3	318.3	636.6
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.09	22.33	31.60
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.21	12.92
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
50	0.679	0.849	1.047	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	2.937	3.261	3.496
60	0.679	0.848	1.045	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
80	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	2.887	3.195	3.416
100	0.677	0.845	1.042	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	2.871	3.174	3.390
120	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
$\infty$	<u>0.674</u>	<u>0.842</u>	<u>1.036</u>	<u>1.282</u>	<u>1.645</u>	<u>1.960</u>	<u>2.326</u>	<u>2.576</u>	<u>2.807</u>	<u>3.090</u>	<u>3.291</u>

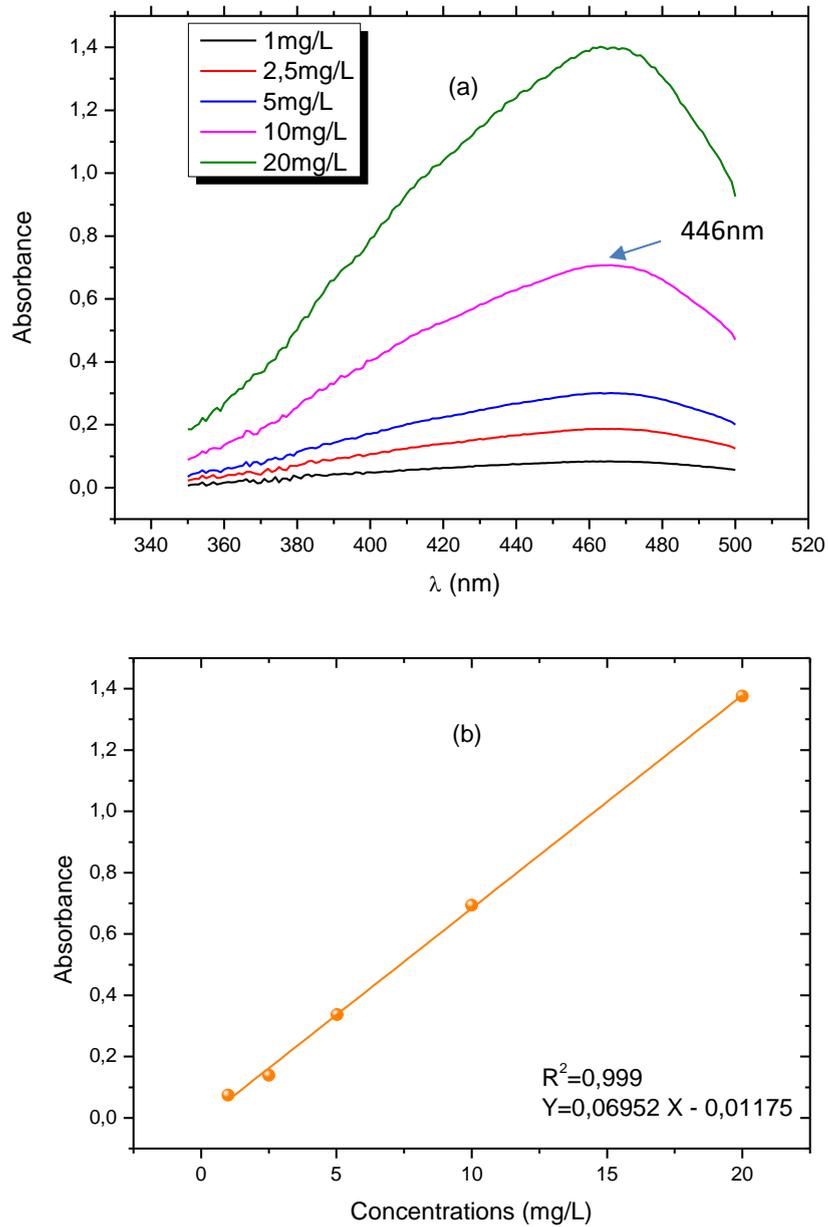
## Annexe 2 : Conditions de mesure DRX

File name	C:\Program Files\Philips\X'Pert Software\Data\DRX CRNA
Comment	Exported by X'Pert SW
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5,0100
End Position [°2Th.]	69,9900
Step Size [°2Th.]	0,0200
Scan Step Time [s]	1,2000
Scan Type	Continuous
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	1,0000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	1,0000
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,54060
K-Alpha2 [Å]	1,54443
K-Beta [Å]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

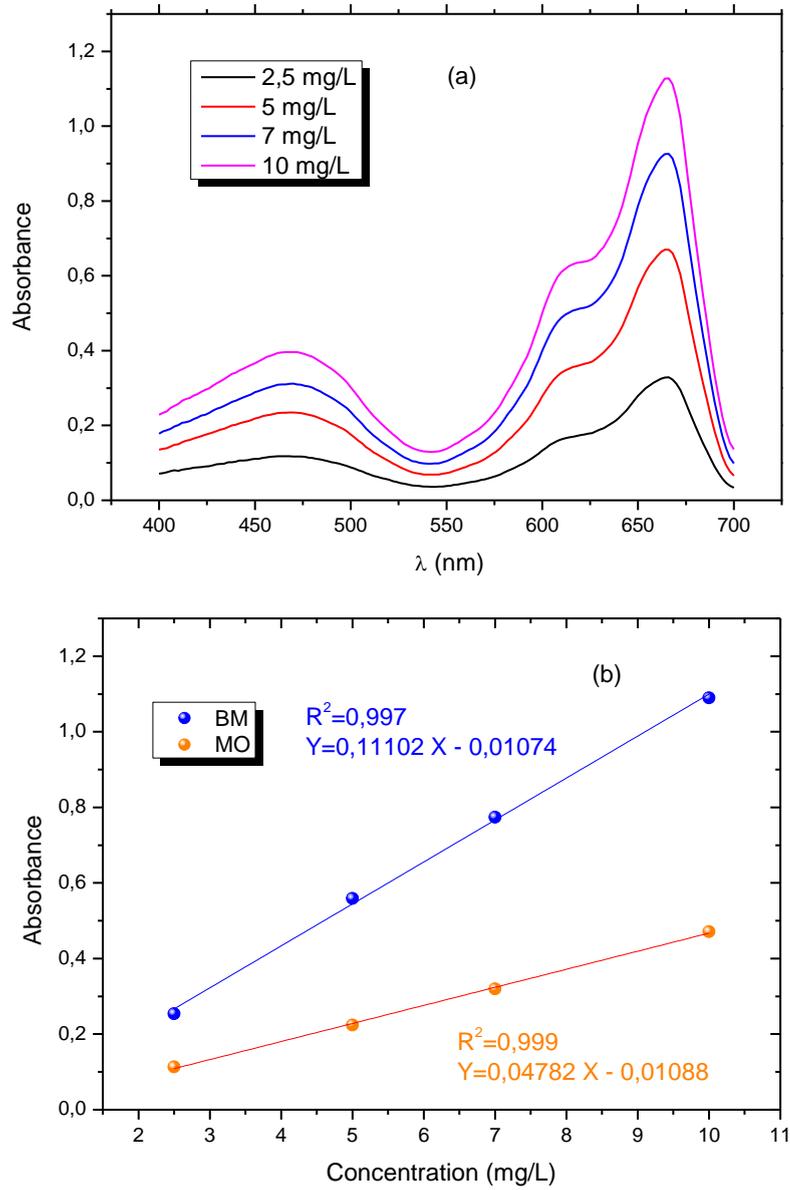
## Annexe 3 : Longueurs d'onde d'absorption des colorants et exemples de courbes d'étalonnage



**Figure A.I.** Spectre UV de la solution de BM à différentes concentrations (a) et courbe d'étalonnage à la longueur d'onde maximale correspondante (b).



**Figure A. II.** Spectre UV de la solution du MO à différentes concentrations (a) et courbe d'étalonnage à la longueur d'onde maximale correspondante (b).



**Figure A.III.** Spectre UV de la solution binaire BM/MO à différentes concentrations (a) et courbe d'étalonnage à la longueur d'onde maximale correspondantes à chaque colorant (b).

## Annexe 4 : Analyse des erreurs de l'équilibre d'adsorption

Les résultats de l'analyse des erreurs de l'équilibre d'adsorption individuelle et simultanée du BM et du MO sont résumés dans les tableaux ci- dessous.

Tableau I : Analyse des erreurs de l'adsorption simple du BM et du MO par les ChNs.

		ERSSQ	HIBRYD	ARE	MPSD	EABS	R <sup>2</sup> aj
Langmuir	BM	1129.60	<b>156.187</b>	<b>12.639</b>	<b>0.1888</b>	66.082	0.97
Freudlich		5664.013	4412.866	139.106	2.340	198.818	0.98
Redlich-Peterson		<b>911.817</b>	231.134	21.012	0.351	<b>58.506</b>	0.98
Langmuir	MO	24670.239	3300.928	<b>60.315</b>	<b>0.879</b>	320.530	0.87
Freudlich		<b>4796.214</b>	4248.856	151.628	2.711	<b>176.725</b>	0.72
Redlich-Peterson		21695.607	<b>4023.332</b>	92.642	1.681	312.814	0.89

Tableau II : Analyse des erreurs de l'adsorption binaire du BM et du MO par les ChNs.

Modèle d'isotherme		ERSSQ	HIBRYD	ARE	MPSD	EABS	R <sup>2</sup> aj
Langmuir	BM	57.686	143.519	22.443	0.411	13.813	0.914
Freudlich		20.174	<b>26.813</b>	<b>8.978</b>	<b>0.137</b>	182.637	0.979
Redlich-Peterson		<b>13.717</b>	30.467	9.044	0.156.	<b>8.001</b>	0.972
Langmuir	MO	656.279	<b>1491.198</b>	<b>83.361</b>	<b>2.026</b>	<b>57.417</b>	0.946
Freudlich		1507.612	3894.261	134.016	3.301	89.753	0.874
Redlich-Peterson		<b>471.155</b>	2177.673	90.894	2.460	67.697	0.93

Modèle d'isotherme		ERSSQ	HIBRYD	ARE	MPSD	EABS	R <sup>2</sup> aj
Extended Langmuir	BM	685.438	1279.498	65.478	0.989	62.026	0.709
Modified Freundlich		<b>233.345</b>	<b>565.294</b>	<b>44.919</b>	<b>0.743</b>	<b>36.552</b>	<b>0.898</b>
Extended Langmuir	MO	4064.80	<b>3403.006</b>	<b>108.546</b>	<b>2.521</b>	143.265	0.94
Modified Freundlich		1507.612	4867.826	134.016	3.691	<b>89.753</b>	0.84

## Valorisation

### A. Publications Internationales :

1. S. Benamer Oudih, D. Tahtat, A. Nacer Khodja, M. Mahlous, Y. Hammache, A.-E. Guittoum, S. Kebbouche Gana, *Chitosan nanoparticles with controlled size and zeta potential*, Polym. Eng. Sci. 2023, 63(3) 1011-1021. <https://doi.org/10.1002/pen.26261>
2. S. Benamer Oudih, D. Tahtat, A. Nacer Khodja, M. Mahlous, B. Mensouri, A.-E. Guittoum, S. Kebbouche Gana, *Sorption behavior of chitosan nanoparticles for single and binary removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution*, Environ Sci Pollut Res, (2023). <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27907-0>

### B. Communications Internationales :

1. S. Benamer Oudih, D. Tahtat, A. Nacer Khodja, M. Mahlous, A. Guittoum, S. Kebbouche-Gana. "Synthesis of chitosan nanoparticles with controlled size and zeta potential: Application of factorial experimental design", Frontiers of Polymer Colloids from Synthesis to Macro-Scale and Nano-Scale Applications. 24-28 July 2022, Prague.
2. S. Benamer Oudih, D. Tahtat, A. Nacer Khodja, M. Mahlous, A. Guittoum, S. Kebbouche-Gana, *Radiation grafting of acrylic acid on chitosan nanoparticles*, 3rd International Conference on Radiations and Applications. 21-23 November 2022, Algiers.

### C. Brevet :

1. S. Benamer, D. Tahtat, A. Nacer Khodja, M. Mahlous, A. Guittoum, S. Kebbouche-Gana. *Composition et procédé de fabrication d'un nanomatériau adsorbant de colorants à base de chitosane*. Janvier 2022. Brevet N° 11250.

## ملخص

في هذه الدراسة، تم تصنيع جسيمات نانوية من الكيتوزان (ChNs) واستخدامها كمادة مازة لإزالة الصبغات الكاتيونية (الأزرق الميثيليني MB) والأنيونية (البرتقالي الميثيلي MO) بشكل فردي ومزدوج. تم إعداد ChNs من خلال طريقة التشكيل الأيوني باستخدام ثلاثي الفوسفات (TPP) كعامل ربط مشترك. تم تحسين عملية إنتاج ChNs باستخدام تصميم عاملي من الدرجة الثانية (2<sup>5-2</sup>)، مع الكشف عن تأثير كل من الكتلة الجزيئية المتوسطة للكيتوزان، تركيز الكيتوزان، تركيز TPP، النسبة CS/TPP وسرعة التحريك على حجم وشحنة الجسيمات النانوية الناتجة. تم تحديد الحجم المتوسط للجسيمات وشحنتها السطحية باستخدام Zetasizer Nano ZS. تم توصيف الجسيمات النانوية المصنعة باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء بالتحول الفوري (FTIR)، تحليل مساحة السطح بطريقة برنور-إميت-تيلر (BET)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، طيف الأشعة السينية (XRD) ومنحنى التمييز الحراري التفاضلي (DSC). أظهرت التجارب أن حجم الجسيمات النانوية يتأثر بالكتلة الجزيئية المتوسطة للكيتوزان، تركيزه وتركيز TPP وسرعة التحريك ضمن المستويات المختارة. بينما تتأثر الشحنة السطحية للجسيمات النانوية بشكل كبير بالكتلة الجزيئية المتوسطة للكيتوزان وتركيزه وسرعة التحريك. أظهرت تجارب الامتزاز الفردي أن إزالة MB كانت أكثر كفاءة في وسط قاعدي، في حين أظهر امتصاص MO كفاءة أعلى في وسط حامضي. كان من الممكن إزالة MB و MO من المحاليل المختلطة باستخدام ChNs تحت ظروف متعادلة، أشارت حركية الامتزاز إلى أن امتصاص MB و MO في كل من الأنظمة الفردية والثنائية تبع نموذج الترتيب الثاني الزائف. تم استخدام منحنيات لانكمير، وفرويندليش، وريدليش-بيترسون لوصف توازن الامتزاز الفردي رياضياً، في حين تم استخدام منحنيات لانكمير غير المعدلة وفرويندليش الممتدة لتحقيق توافق نتائج توازن الامتزاز المشترك، كانت أقصى قدرات امتصاص الـ MB و MO في أنظمة امتزاز الصبغة الفردية 315.01 و 257.05 ملغم/غ، على التوالي. على النقيض من ذلك، بالنسبة لنظام الامتزاز الثنائي، كانت قدرات الامتزاز 49.05 و 137.03 ملغم/غ، على التوالي. قدرة امتصاص MB انخفضت في المحاليل التي تحتوي على MO، والعكس صحيح، مما يشير إلى سلوك مضاد بين MB و MO على ChNs. الكلمات المفتاحية: جسيمات نانوية من الكيتوزان، الحجم المتوسط، الشحنة السطحية، الصبغات الكاتيونية، الصبغات الأنيونية، الامتزاز الفردي، الامتزاز المزدوج.

## Résumé

Dans cette étude, des nanoparticules de chitosane (ChNs) ont été élaborées et utilisées comme adsorbant pour l'élimination simple et simultanée de colorants cationiques (bleu de méthylène BM) et anioniques (méthyle orange MO). Les ChNs ont été préparés selon la méthode de gélification ionique en utilisant du tripolyphosphate de sodium (TPP). L'optimisation du processus de synthèse des ChNs en utilisant un plan factoriel fractionnaire 2<sup>(5-2)</sup> a été réalisée pour analyser l'influence du poids moléculaire, de la concentration du chitosane (CS), de la concentration de TPP, du rapport CS/TPP et de la vitesse d'agitation sur la taille finale des nanoparticules et le potentiel zêta. Les réponses mesurées de la taille moyenne des particules et de la charge de surface ont été déterminées par le Zetasizer Nano ZS. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par FTIR, BET, SEM, XRD, DSC. Les expériences ont montré que la taille des nanoparticules synthétisées dépendait de la concentration du CS, du poids moléculaire du CS, de la concentration en TPP et de la vitesse d'agitation dans les limites choisies. Cependant, le potentiel zêta a été significativement influencé par le poids moléculaire du CS, la concentration du CS et par la vitesse d'agitation. Les expériences d'adsorption en batch ont montré qu'en mode d'adsorption simple, l'élimination du BM est meilleure en pH alcalin, contrairement à l'absorption du MO qui présente une plus grande efficacité d'élimination en milieu acide. L'élimination simultanée du BM et du MO de la solution binaire par les ChNs a été réalisée dans des conditions neutres. Les résultats des études cinétiques d'adsorption ont montré que l'adsorption du BM et du MO pour les systèmes d'adsorption simple et binaire s'adaptent au modèle du pseudo-second ordre. Les isothermes de Langmuir, Freundlich et Redlich Peterson ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption simple, tandis que les isothermes de Langmuir non modifié et de Freundlich étendu ont été utilisées pour ajuster les résultats de l'équilibre de co-adsorption. Les capacités maximales d'adsorption du BM et du MO dans un système d'adsorption de colorant unique étaient respectivement de 315,01 et 257,05 mg/g. D'autre part, dans le système d'adsorption binaire, les capacités d'adsorption étaient respectivement de 49,05 et 137,03 mg/g. La capacité d'adsorption du BM diminue dans une solution contenant du MO et vice versa, ce qui suggère un comportement antagoniste du BM et du MO sur les ChNs.

**Mots clés :** nanoparticules de chitosane, taille moyenne, potentiel zêta, colorant cationique, colorant anionique, adsorption simple, adsorption simultanée

## Abstract

In this study, chitosan nanoparticles (ChNs) were synthesized and employed as an adsorbent for the individual and simultaneous removal of cationic (methylene blue, MB) and anionic (methyl orange, MO) dyes. ChNs were prepared through the ionic gelation method using sodium tripolyphosphate (TPP) as a crosslinking agent. A 2<sup>(5-2)</sup> fractional factorial design optimized the ChNs production process, examining the effects of average molecular weight, chitosan (CS) concentration, TPP concentration, the CS/TPP ratio, and stirring speed on the resulting nanoparticles' size and zeta potential. The average particle size and surface charge were determined using a Zetasizer Nano ZS. The synthesized nanoparticles were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC). The experiments revealed that the size of the nanoparticles was influenced by CS molecular weight, chitosan concentration, TPP concentration, and stirring speed within the selected levels. However, the zeta potential was significantly impacted by CS molecular weight, chitosan concentration, and stirring speed. Batch adsorption experiments demonstrated that, in single adsorption mode, MB removal was more efficient in alkaline pH, while MO uptake showed higher removal efficiency in acidic media. Simultaneous removal of MB and MO from mixed solutions using ChNs was achievable under neutral conditions. The adsorption kinetics indicated that the adsorption of MB and MO in both individual and binary adsorption systems followed the pseudo-second-order model. Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson isotherms were employed to mathematically describe the single adsorption equilibrium, while non-modified Langmuir and extended Freundlich isotherms were used to fit the co-adsorption equilibrium results. The maximum adsorption capacities of MB and MO in single dye adsorption systems were 315.01 and 257.05 mg/g, respectively. In contrast, for the binary adsorption system, the adsorption capacities were 49.05 and 137.03 mg/g, respectively. The adsorption capacity of MB decreased in solutions containing MO, and vice versa, indicating an antagonistic behavior between MB and MO on ChNs.

**Key words:** Chitosan nanoparticles, average size (AS), zeta potential (ZP), cationic dye, anionic dye, single adsorption, binary adsorption.