

ÉTUDE DE LA DÉNITRATATION PAR DES ADSORBATS NATURELS (CHITINE ET CHITOSANE)

S. Annouar, A. Soufiane, M. Mountadar

Université d'El Jedida – Maroc

Cette étude concerne la préparation des trois matériaux adsorbants naturels : chitine brute, chitine et chitosane extraites à partir de crustacés, en vue d'étudier l'élimination des nitrates à partir d'un effluent synthétique. Le processus d'adsorption des nitrates sur ces supports est décrit à l'aide des modèles de Freundlich et Langmuir dans leur forme linéarisée. L'étude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le processus de dénitrification a été entreprise. Et afin de s'approcher des conditions de dénitrification des eaux, nous nous sommes intéressés également à l'étude de l'influence de la présence des contre-ions sur la capacité d'élimination des ions nitrate sur le chitosane. Par ailleurs, nous avons cherché les conditions optimales de désorption en utilisant une solution basique.

This study relates to the preparation of three natural adsorbent materials: rough chitin, chitin and chitosane extracted starting from shellfish shrimps, in order to study the elimination of nitrates from a synthetic effluent. The process of nitrates adsorption on these supports is described using the models of Freundlich and Langmuir in its linearized form.

The study of the influence of some physicochemical parameters on the process of denitrification was undertaken. And in order to approach the operational conditions of denitrification water, we were also interested to study the influence of the presence of counter ions on the elimination capacity of the ions nitrate on the chitosane. Beside, we sought the optimum conditions for desorption by using a basic solution.

INTRODUCTION

La chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Ils sont donc biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important. Le chitosane a suscité un intérêt plus vif que la chitine, étant donné le nombre plus important de groupes amine présents sur sa chaîne^[1-3]. Les premières applications ont été développées dans les domaines où

le chitosane présentait un intérêt notoire notamment en pharmacologie, cosmétologie, médecine et surtout en traitement des eaux^[4-7].

Les nitrates sont naturellement présents dans les eaux souterraines et des rivières, à raison de quelques milligrammes par litre. Apportés par la pluie et le lessivage des sols, ils ne sont pas nuisibles par eux-mêmes. Leur toxicité vient de leur transformation en nitrites par les bactéries de l'estomac et l'intestin. Très dangereux pour la santé, en particulier celle des nourrissons, les nitrites oxydent l'hémoglobine des globules rouges du sang, ils sont impliqués également dans l'apparition de cancers de l'œsophage et de l'estomac^[8].

Si la pollution par les nitrates a des causes multiples, on estime que plus des deux tiers sont d'origine agricole, le reste provenant des rejets domestiques et industriels. Dans plusieurs régions agricoles, la teneur en nitrates des eaux souterraines dépasse largement la norme de potabilité établie par l'OMS à cinquante milligrammes par litre^[9]. Devant ces risques permanents, la dénitrification des eaux devient dans ces cas une obligation. Diverses méthodes ont été testées pour la dénitrification des eaux entre autres : la dénitrification biologique^[10,11], l'échange d'ions^[12] et les techniques membranaires^[13].

Ce travail contient deux grandes parties :

La première partie est principalement réservée à :

- La mise en pratique de la méthode de préparation de la chitine brute, la chitine et du chitosane.
- À l'optimisation des conditions de dénitrification pour chaque support.
- La détermination des capacités d'adsorption des trois supports.

La deuxième partie est consacrée à :

- Étudier l'effet de la présence des contre-ions, qui existent généralement, dans différentes proportions, dans les eaux naturelles (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et F^-), sur la capacité d'élimination des nitrates à partir d'un effluent synthétique par adsorption sur chitosane.
- Déterminer les conditions optimales de désorption du chitosane.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Préparation des adsorbants

Chitine brute

Les déchets des crevettes contenant la partie molle, la tête et la carapace sont lavés avec l'eau distillée, puis sont mises à l'étuve à 50 °C jusqu'à séchage total. Ces derniers sont ensuite broyés et lavés plusieurs fois à l'aide de l'eau distillée jusqu'à la neutralité. Après filtration, ils sont remis à l'étuve à 50 °C pour le séchage et stockage. On doit sécher à 50 °C pour ne pas modifier la structure de la fraction organique du déchet et ceci jusqu'à l'obtention d'une masse constante^[14].

Chitine

La chitine est un copolymère constitué d'unités de répétition D-glucosamine et N-acétyl D-glucosamine liées β - (1 \rightarrow 4), dont la structure chimique est représentée à la figure 1. Elle est préparée selon la méthode utilisée par K. Ryachi^[14] : les déchets de crustacés sont d'abord broyés, pour avoir des tailles de particules uniformes ($\varphi < 710 \mu\text{m}$), puis sont trempés dans un bain de soude à 3 % maintenu à 50 °C, afin d'éliminer les protéines restantes. Un autre bain, d'acide chlorhydrique (1.25 M) à 20 °C, élimine les sels de calcium ou de phosphate qui causent la dureté de la carapace.

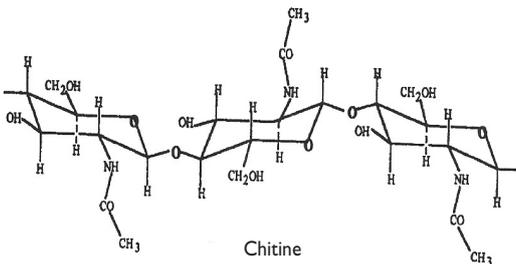


Figure 1 : Structure chimique de la chitine

Chitosane

Le chitosane, dérivé désacétylé de la chitine, est un copolymère linéaire β - (1 \rightarrow 4) de N-acétyl D-glucosamines et de D-glucosamines comme le montre la figure 2. Il est obtenu après désacétylation de la chitine.

La désacétylation est une étape délicate, les techniques de désacétylation font appel à des étapes d'hydrolyse basique en solution aqueuse. C'est la méthode de préparation la plus commune, qui consiste à tremper la chitine déjà préparée dans un bain de NaOH à 50 % à 100 °C pendant une durée de 4 heures sous une agitation mécanique^[15,16].

À ce stade, lorsque le produit obtenu n'est pas assez blanc ou légèrement coloré, nous procédons à un blanchiment pendant une heure dans un bain d'eau oxygénée en milieu acide (HCl/H₂O₂ : 1/9 : V/V)^[15,16]. La caractérisation des matériaux adsorbants par les techniques phy-

sico-chimiques (RX, IR,) confirme que nous avons bien obtenu la chitine et le chitosane^{[17], [18]}.

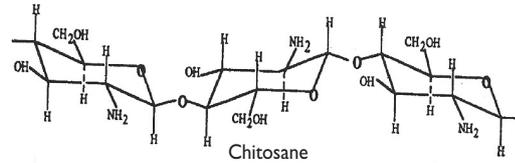


Figure 2 : Structure chimique du chitosane

Préparation de l'effluent synthétique

Une solution mère de chaque ion (CO₃²⁻, NO₃⁻, F⁻, SO₄²⁻ et Cl⁻) a été préparée à partir de la substance minérale sous la forme la plus soluble (Na₂CO₃, KNO₃, Na₂SO₄, NaF et NaCl) (produit Merck de pureté 99 %), et les solutions filles sont obtenues par une dilution de la solution mère.

Dosage des nitrates

Le dosage des nitrates a été réalisé par méthode potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre une électrode spécifique Orion – Model 93-07 et une électrode de référence au calomel: Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturée à un pH compris entre 5 et 8, en utilisant un pH ionomètre Orion modèle SA 520 et une solution ISA (Ionic Strength Adjustor). Selon l'équation de la courbe d'étalonnage, on peut calculer la concentration des nitrates correspondante à chaque valeur du potentiel mesuré (figure 3).

Mesure du pH

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre WTW 522 avec une électrode combinée.

Avant chaque utilisation, l'appareillage est calibré à l'aide de deux tampons Beckman encadrant la valeur à mesurer.

Technique utilisée pour la dénitratation des eaux

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en solution aqueuse pour chaque support en discontinu. On introduit dans des bêchers, contenant les effluents synthétiques à traiter, des quantités connues de chaque adsorbant en fonction du paramètre considéré. Comme signalé précédemment, la taille des particules de l'adsorbant est inférieure à 710 μm . Le pH est ajusté à 0,1 unité près par des solutions de NaOH (0.5 M) ou de HCl (0.5 M). L'ensemble est soumis à une agitation mécanique et des prélèvements ont été effectués en fonction du temps, les échantillons sont filtrés sur une membrane de porosité de 0.45 μm , puis sont conservés au réfrigérateur à 4 °C dans des flacons en plastique. Les analyses sont effectuées dans les 24 heures qui suivent.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Courbe d'étalonnage du nitrate

Le tableau ci-dessous représente respectivement les valeurs des potentiels lus en fonction de la concentration en ion nitrate pour les diverses dilutions.

Tableau 1 : Potentiels mesurés en fonction de la concentration des nitrates.						
[NO ₃ ⁻] (mg/l)	10	20	40	60	80	100
Potentiel (mV)	189	178.5	161.5	151.7	144	139.5

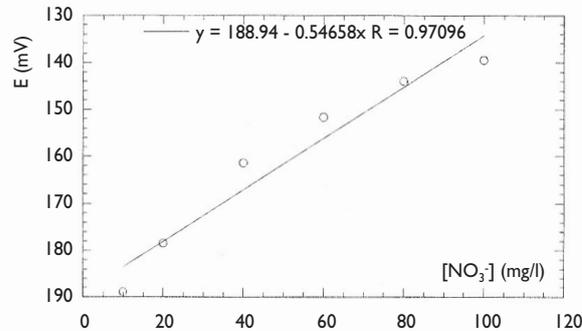


Figure 3 : Courbe d'étalonnage des nitrates

La figure 3 illustre clairement la linéarité de cette courbe d'étalonnage et nous permet d'extraire l'équation suivante: $y = 189 - 0,55x$.

Cinétique d'adsorption

Les eaux nitratées ont été agitées en présence de chaque support et la figure 4 montre l'évolution de l'élimination des nitrates en fonction du temps pour les trois supports.

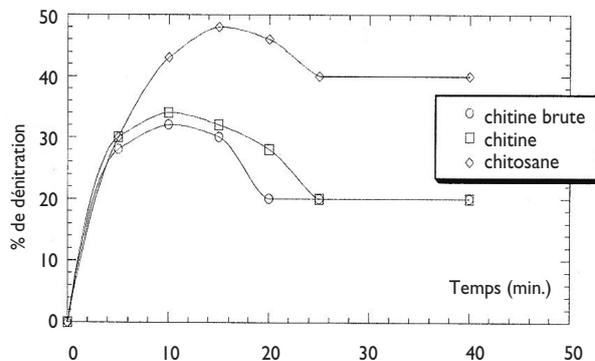


Figure 4 : Cinétique d'adsorption (m=5 g/l, [NO₃⁻]₀=120 mg/l et T=20 °C et pH=6.2 V=600 tr/min)

On constate que la cinétique est très rapide pour les trois adsorbants. En effet, le temps d'équilibre pour le chitosane est de l'ordre de 15 mn et ne dépasse pas 10 mn pour la chitine brute et la chitine. Cette cinétique est très rapide en comparaison avec d'autres travaux concernant l'adsorption de polluants sur des surfaces minérales qui exigent un temps d'équilibre très grand, arrivant parfois à cinquante jours^[19,20]. Ceci est probablement dû à la participation de la fraction organique et

la fraction minérale résiduelle dans les matériaux adsorbants. Jaafari^[21] qui a étudié l'adsorption des nitrates sur le chitosane et Boukhlifi^[22] qui a étudié l'adsorption des métaux lourds sur la chitine brute, mentionnent un temps d'équilibre comparable aux nôtres.

On constate également qu'il y a une désorption partielle des ions nitrate pour les trois supports. Ceci est probablement dû à la dissociation de la faible liaison formée entre le contaminant et le ligand, sous l'effet de l'agitation.

Détermination des conditions optimales d'adsorption

Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des nitrates par les adsorbants

L'évolution du pourcentage de dénitrification en fonction de la vitesse d'agitation (figure 5) montre que la vitesse d'agitation optimale pour les trois supports est atteinte à partir de 600 tr/min. Ceci est dû à la bonne dispersion des supports dans les solutions à traiter.

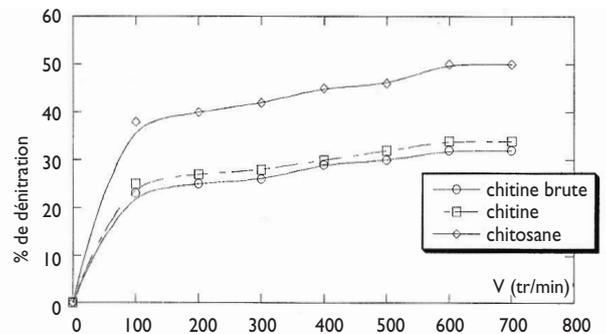


Figure 5 : Effet d'agitation sur la capacité d'adsorption ([NO₃⁻]₀= 120 mg/l, m = 5 g/l, T=20 °C et pH=6)

Après un certain temps de contact de 15 minutes pour le chitosane et 10 minutes pour la chitine, des prélèvements sont effectués, et la concentration adsorbée (C_{ad}) est déduite par différence entre la concentration initiale (C₀) et la concentration résiduelle dans la phase aqueuse (C_r). La variation de la vitesse d'agitation modifie la capacité d'adsorption. La croissance de la vitesse d'agitation augmente en effet la turbulence au sein de la solution et détruit l'épaisseur du film entourant les particules adsorbantes. Le phénomène d'adsorption est donc limité par le transfert liquide solide, puisque la vitesse d'agitation influe sur la capacité d'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'adsorption de l'uranium et de vanadium sur le chitosane et leurs dérivés dans les travaux réalisés par Saucado et coll et Guibal et coll^[23,24]. De même McKay et coll^[25] et Findon et coll^[26] ont montré que l'adsorption du cuivre et du mercure sur le chitosane est fortement dépendante de l'agitation.

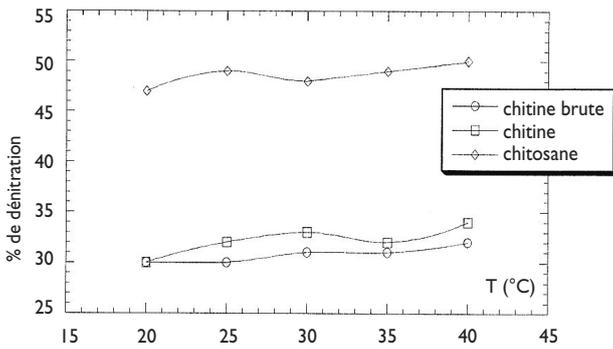


Figure 6 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption ($[NO_3^-]_0 = 120 \text{ mg/l}$, $m = 5 \text{ g/l}$, $V = 600 \text{ tr/mn}$ et $\text{pH} = 6$).

Effet de la température

D'après la figure 6, on déduit que dans la gamme de température testée, le phénomène d'adsorption des nitrates pour les trois supports utilisés est peu sensible à la température et que le chitosane reste toujours le plus performant par rapport à la chitine et la chitine brute.

Influence du pH initial

Les essais ont été réalisés en faisant varier le pH à partir de la valeur 2 jusqu'à 9. Les résultats représentant les taux de rétention des ions nitrate sur chaque adsorbant sont illustrés sur la figure 7.

On peut déduire à partir de cette courbe que l'adsorption se produit sur toute la gamme du pH, atteint un maximum pour un pH de l'ordre de 6 pour tous les supports. En 1998 Jaafari et coll^[27] ont trouvé des résultats similaires avec des supports commerciaux. Le pourcentage d'élimination diminue de part et d'autre de cet intervalle, ce qui peut être expliqué :

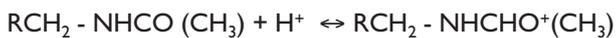
- pour le cas du chitosane, en milieu acide, les fonctions amines s'hydrolysent spontanément selon la réaction suivante :



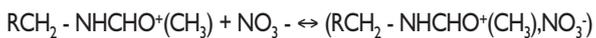
L'élimination des nitrates se fait par la suite selon la réaction suivante :



- pour le cas de la chitine, en milieu acide, il y a protonation selon la réaction suivante :



La réaction entre l'adsorbant et les ions nitrate est une réaction acido-basique :



En milieu fortement acide ou fortement alcalin les ions OH^- et H^+ attaquent d'autres sites de la molécule organique et d'autres réactions sont mises en jeu. Ce qui provoque une transformation majeure des produits préparés et la dissolution de la phase calcique responsable en partie de la fixation des polluants. Nous pouvons

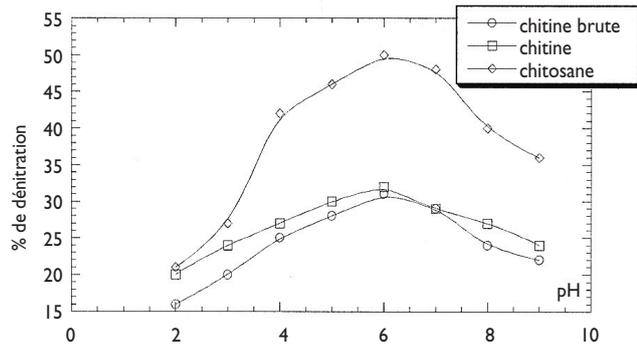


Figure 7 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption ($[NO_3^-]_0 = 120 \text{ mg/l}$, $m = 5 \text{ g/l}$ et $T = 20^\circ \text{C}$).

ajouter à cela la solubilisation partielle du chitosane en milieu fortement acide^[28]

Effet de la masse

L'évolution du pourcentage d'élimination des nitrates en fonction du temps pour différentes masses de chaque adsorbant (figure 8), montre que la masse est l'un des facteurs les plus importants qui pourraient limiter l'adsorption. En effet, les sites d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la masse du support utilisé jusqu'à l'obtention d'un équilibre pour une masse de 4 g/l.

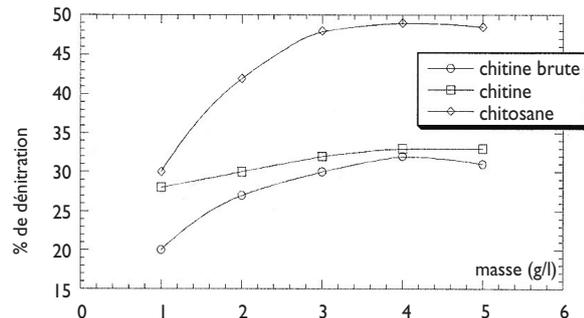


Figure 8 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption ($[NO_3^-]_0 = 120 \text{ mg/l}$, $V = 600 \text{ tr/min}$, $T = 20^\circ \text{C}$ et $\text{pH} = 6$).

Effet de la concentration

La figure 9 montre l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de chaque support. Il en ressort que l'élimination s'améliore lorsque la concentration des nitrates augmente.

La capacité d'adsorption maximale a atteint 30, 32 et 45 %, respectivement pour la chitine brute, la chitine et le chitosane, pour une concentration située entre 100 et 120 mg/l. Nous remarquons que l'adsorption des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose initiale des nitrates, ceci peut être expliqué par la favorisation du contact des ions nitrates avec le support. Dans le cas où la concentration optimale est dépassée, nous avons noté une diminution de la capacité d'adsorption, ceci est probablement dû à l'effet de la force ionique du système^[29,30]. En effet l'augmentation de la concentration ini-

tiale provoque une augmentation de la force ionique, ce qui réduit l'adsorption à travers l'effet du coefficient d'activité par la formation d'une couche protectrice qui empêche l'accessibilité aux sites disponibles dans le matériau. Ce comportement peut être expliqué aussi par l'insuffisance des sites actifs par rapport aux ions nitrate. Des résultats similaires ont été illustrés par Avnimelech^[31].

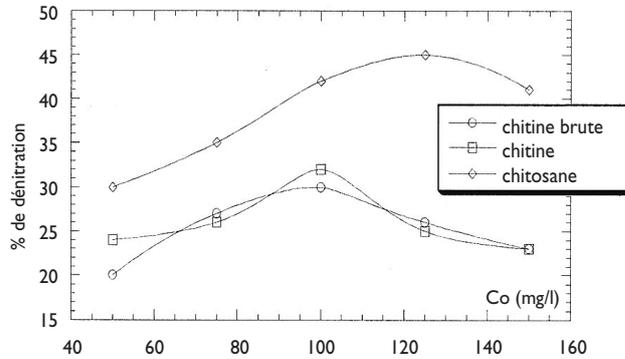


Figure 9 : Effet de la concentration sur la capacité d'adsorption (m= 3 g/l, v= 600 tr/min, T=20 °C et pH=6).

Détermination des constantes cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est limitée par deux paramètres essentiels: la cinétique chimique basée sur les mécanismes réactionnels intervenant au niveau de la fixation du contaminant sur l'adsorbant et la cinétique physique limitée par la diffusion externe. En effet, la vitesse d'adsorption peut être ralentie par la diffusion externe des espèces au travers de la couche saturée de l'adsorbant.

La vitesse de rétention des nitrates sur chaque adsorbant est une caractéristique primordiale dans la détermination de l'efficacité de dénitrification.

La détermination de l'ordre de la réaction a été réalisée avec une concentration initiale en nitrates de 120 mg/l, une masse du support de 5 g/l et une vitesse d'agitation de 600 tr/mn.

La vitesse de l'adsorption des ions NO₃⁻ sur les adsorbants, s'écrit:

$$V_r = -d [NO_3^-]/dt$$

où

V_r : Vitesse apparente d'adsorption de [NO₃⁻] rapportée au volume réactionnel en mg/l. mn;

[NO₃⁻] : Concentration résiduelle des nitrates à l'instant t en mg/l.

Soit dans le cas d'une cinétique de l'ordre 1 :

$$V_r = K_{ads} [NO_3^-] \text{ ce qui nous permet d'écrire :}$$

$$K_{ads} [NO_3^-] = -d[NO_3^-]/dt$$

où K_{ads} est la constante cinétique pour une cinétique d'ordre 1.

La linéarité de la courbe représentant l'équation

Adsorbant	Cads (mn-l)	R	Ordonnée à l'origine
Chitine brute	0.012	0.98	4.52
Chitine	0.012	0.98	4.49
Chitosane	0.03	0.97	4.56

$\ln[NO_3^-]_r = f(t)$ montre la validité de cette dernière (figure 10), et en conséquence montre que le processus suit une cinétique du premier ordre. De plus il a été vérifié que la constante cinétique est indépendante de la concentration initiale.

Les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption K_{ad} des nitrates par l'adsorbant sont calculées à partir de la pente des droites. Les résultats sont enregistrés dans le tableau 2.

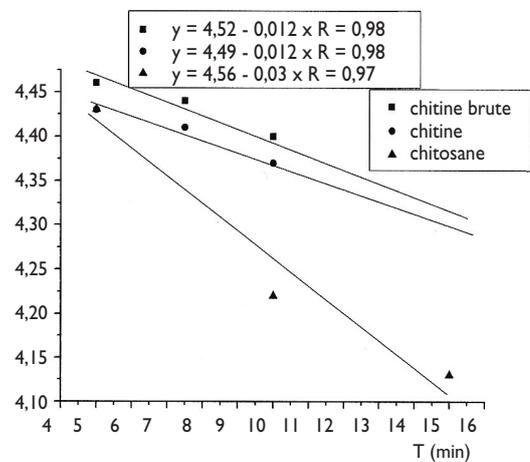


Figure 10 : l'ordre de la réaction d'adsorption

Isothermes de Langmuir et de Freundlich

La capacité d'adsorption de chaque support, dépend de la concentration initiale des nitrates en soluté et s'exprime en quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption sont obtenues à partir des équations linéarisées de Langmuir^[32] et Freundlich^[33].

Équation de Langmuir :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} = \frac{1}{q_m b C_e}$$

Équation de Freundlich :

$$\text{Log} q = \text{Log} K + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$$

q : quantité de nitrate adsorbée à l'équilibre (mg /g d'adsorbant) ;

C_e : concentration d'équilibre mg/l ;

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg de NO₃⁻/g d'adsorbant) ;

b : constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (l/mg) ;

K : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption (l/g adsorbant) ;

1/n : constante de Freundlich associée à l'affinité d'adsorption.

Pour déterminer les capacités maximales et les constantes d'équilibres d'adsorption qui caractérisent les couples (nitrates-adsorbant), nous avons exploité les résultats des cinétiques d'adsorption représentés sur une courbe $1/q=f(1/C_e)$. La droite obtenue est de pente $1/bq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$. Ceci permet la détermination des deux paramètres d'équilibre q_m et b de l'équation de Langmuir.

Pour Freundlich, la courbe de l'équation précitée permet de déterminer :

- la constante K qui est obtenue à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- la capacité maximale d'adsorption q_m obtenue en posant $C_e=C_0$ (concentration initiale du contaminant).
- la pente de la droite qui permet de calculer la constante n.

	Paramètres	Chitine brute	Chitine	Chitosane
Langmuir	q_m (mg/g)	3,32	6,14	8,03
	b (l/mg)	0,009	0,007	0,007
	R	0,98	0,99	0,97
Freundlich	K (l/g)	1,68	6,28	99,48
	n	3,36	1,25	0,6156
	q_m (mg/g)	6,98	6,98	23,85
	R	0,99	0,99	0,97
Valeurs expérimentales d'après Fig. 8	Q_m (mg/g)	7,2	7,9	19

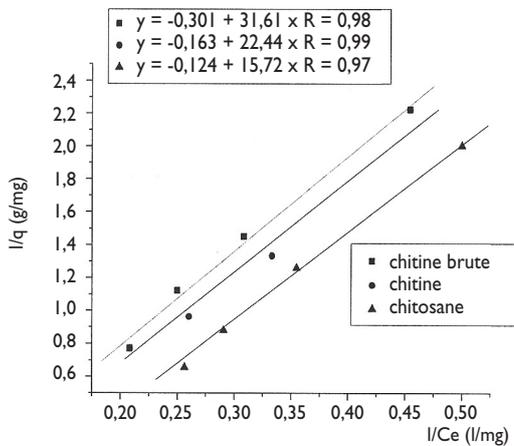


Figure 11 : Isotherme de Langmuir pour les trois supports

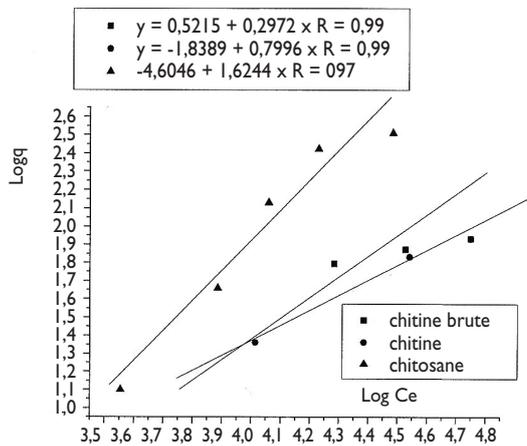


Figure 12 : Isotherme de Freundlich pour les trois supports

Les valeurs des capacités maximales d'adsorption calculées à partir des isothermes de Freundlich et de Langmuir des trois supports confirment bien le classement trouvé expérimentalement. Il en ressort que le chitosane est le meilleur adsorbant suivi par la chitine et la chitine brute.

Les constantes de Langmuir et Freundlich sont détermi-

nées à partir des figures 11 et 12 et regroupées dans le tableau 3.

Effet de la présence des contre-ions sur la dénitrification

Il est nécessaire de savoir si la présence des contre-ions a une influence sur l'adsorption des nitrates. Pour cela nous avons réalisé des tests de dénitrification sur une quantité de 4 g/l de chitosane à un pH de 6 avec une vitesse d'agitation de l'ordre de 600 tr/min et une concentration de 120 mg/l des nitrates.

Effet de la présence des ions chlorure

La courbe de dénitrification en présence des ions nitrate seuls augmente avec l'augmentation de la concentration des nitrates jusqu'à un maximum, pour atteindre 50 % à 120 mg/l de nitrates. Nous pouvons noter que la dénitrification en présence de Cl⁻, pour différents rapports NO₃⁻/Cl⁻, a une évolution presque similaire, ce qui nous permet de dire que les ions chlorure n'ont pas d'effet significatif sur la dénitrification.

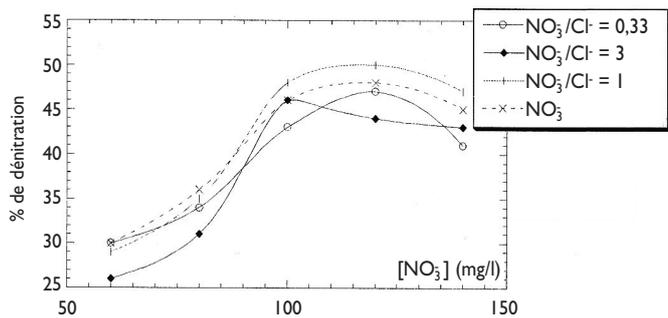


Figure 13 : Effet de la présence des ions chlorure sur l'adsorption des nitrates

Effet de la présence des ions sulfate

Dans les conditions étudiées, la dénitrification en présence des nitrates seuls augmente avec l'augmentation de leur concentration jusqu'à un optimum de 120 mg/l

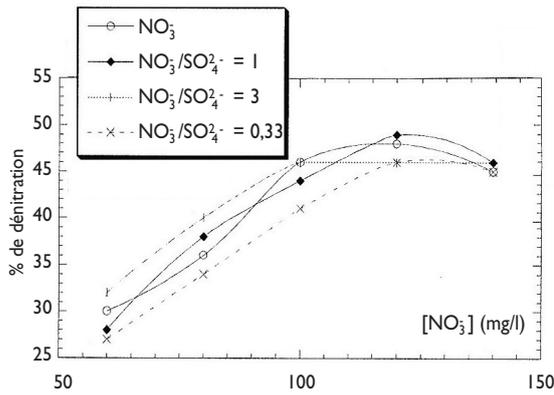


Figure 14: Effet des ions sulfate sur l'adsorption des nitrates

de nitrates. On constate également qu'après l'ajout des ions sulfate avec différents rapports $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ on obtient la même allure qu'en présence des nitrates seuls, permettant de conclure que les ions sulfates n'ont pas d'effet significatif sur la dénitrification et que la membrane est également sélective vis-à-vis des sulfates.

Effet de la présence des ions fluorure

On note un grand écart entre la dénitrification obtenu selon les rapports NO_3^-/F^- choisis. La capacité d'élimination des nitrates en présence des fluorures diminue au fur et à mesure que le rapport NO_3^-/F^- diminue, autrement dit la dénitrification diminue avec l'augmentation de la concentration des fluorures jusqu'à atteindre des valeurs très inférieures à 50 %, ce qui signifie que le chitosane absorbe également des fluorures surtout à haute concentration. Les ions fluorures présentent une compétitivité très forte vis-à-vis de la dénitrification.

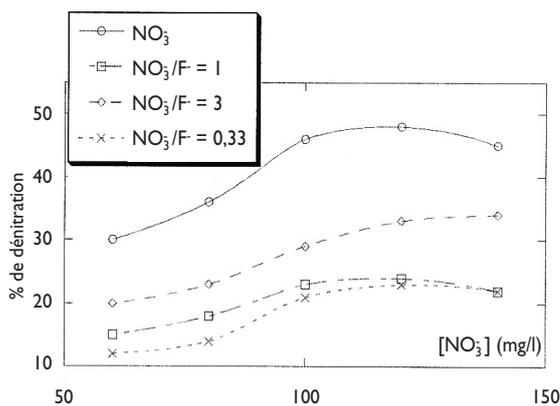


Figure 15: Effet des ions fluorure sur l'adsorption des nitrates

Effet de la présence des ions carbonate

En analysant les courbes de dénitrification en présence des carbonates, nous remarquons que le pourcentage

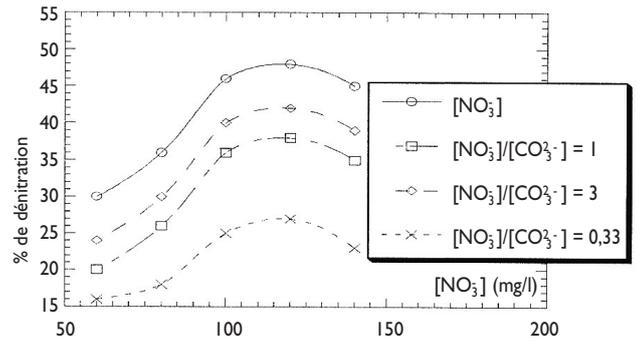


Figure 16: Effet des ions carbonate sur l'adsorption des nitrates

d'élimination diminue lorsque la concentration des carbonates augmente. L'adsorption des ions carbonates est alors en compétition avec celle des ions nitrates.

INTERPRÉTATION

Dans les conditions étudiées, les résultats montrent que la présence des ions Cl^- et SO_4^{2-} ne modifient pas nettement la capacité d'adsorption pour les différentes concentrations de ces deux ions contrairement aux ions CO_3^{2-} et F^- , dont l'adsorption entre en compétition avec celle des ions nitrates. Ces résultats confirment ceux obtenu par Jaafari^[30].

On peut expliquer la différence de la sélectivité de l'adsorption des ions, par la comparaison de leurs rayons lorsqu'ils sont hydratés. La classification de ces rayons données par Bernard et coll en 1996^[34] est la suivante: $r(\text{SO}_4^{2-}) > r(\text{Cl}^-) > r(\text{NO}_3^-) > r(\text{CO}_3^{2-}) > r(\text{F}^-)$. La sélectivité du chitosane est corrélée à la taille de l'entité à adsorber. Et nous pouvons donc conclure que la sélectivité du chitosane est basée sur le paramètre important qu'est le rayon de l'ion hydraté.

DÉSORPTION DU SUPPORT PAR LA SOUDE

En principe tout ce qui ne favorise pas l'adsorption peut entraîner la désorption^[21].

Sur la figure 17, on remarque que la dénitrification est très influencée en milieux très acide et basique. Ainsi,

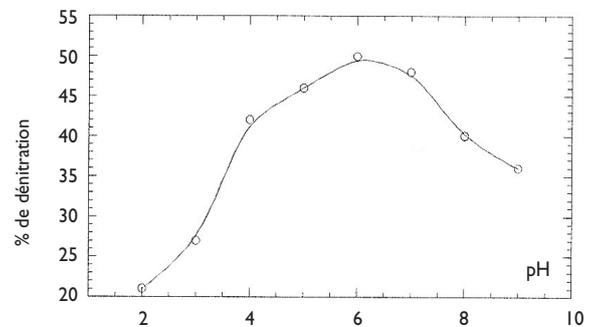


Figure 17: Effet du pH sur la capacité d'adsorption ([NO₃⁻]₀ = 120 mg/l, m = 4 g/l et T = 20 °C)

on a choisi de faire la désorption avec la soude. Les essais de désorption ont été effectués sur une quantité de chitosane qui a été saturée par mise en contact avec une eau riche en nitrates (120 mg/l). L'adsorption se fait à milieu légèrement acide (pH=6). La désorption consiste à mettre en contact le support saturé en nitrates avec une solution basique pendant une heure avant d'évaluer la concentration des nitrates désorbée dans cette solution.

Cinétique de la désorption

Les essais préliminaires pour déterminer le temps minimum de la désorption se font à l'aide de:

- 10 g de support saturé en nitrates;
- 100 ml de la solution de soude (4 M);
- une agitation à 250 tr/min pendant des durées différentes.

Il ressort de cette étude concernant la cinétique que la désorption est maximale au bout de 45 minutes.

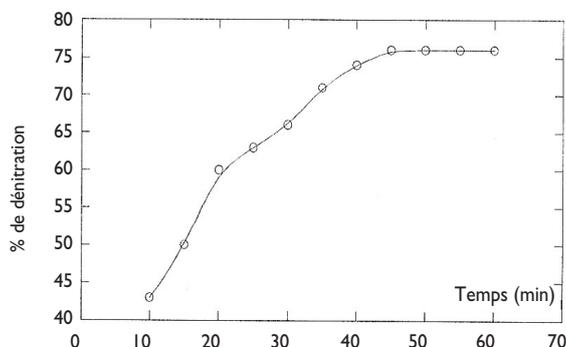


Figure 18: Cinétique de la désorption des nitrates sur le chitosane

Effet de la concentration en soude sur la désorption

Pour déterminer la concentration optimale en soude, on réalise la désorption sur:

- 10 g de support saturé en nitrates;
- 100 ml de la solution de soude à différentes concentrations;

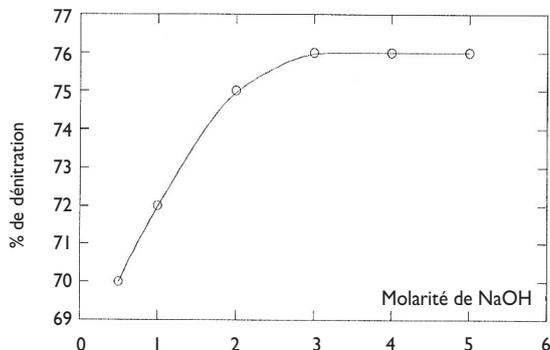


Figure 19: Effet de la concentration en soude sur la désorption

- une agitation à 250 tr/min pendant 60 minutes; Sur la figure 19, on remarque une désorption rapide et efficace même pour des faibles concentrations de NaOH. La désorption maximale (76 %) est obtenue pour des concentrations en soude supérieures à 3 M.

Efficacité de la désorption pour différents volumes en solution de soude

Afin de connaître le volume optimal de la solution de soude pour régénérer 10 grammes du support saturé, on procède de la même manière en utilisant:

- 10 g de support saturé en nitrates;
- une solution de soude 3M à différents volumes;
- une agitation à 250 tr/min pendant 60 minutes.

Pour une masse de 10 g du chitosane, l'efficacité de désorption maximale est atteinte à partir d'un volume de 50 ml en solution de soude 3M.

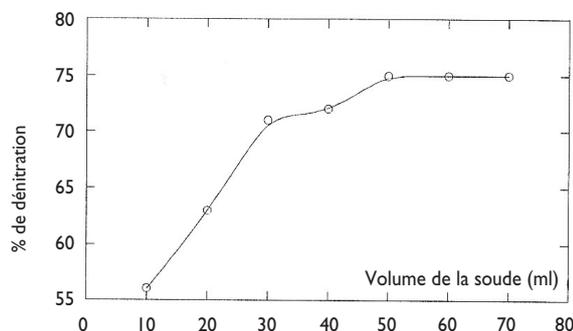


Figure 20: Efficacité de la désorption pour différent volume de soude (3M)

Cycles d'adsorption-désorption

10 g de chitosane sont mis en contact avec une solution contenant 120 mg/l de nitrate, avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min et à un pH de 6. Après filtration et pour la désorption, le support est mis dans une solution basique de 100 ml de NaOH (3 M) à 250 tr/min. Après la désorption, on fait réajuster le pH à l'aide d'une solution de HCl à 6 et la phase d'adsorption suivante peut recommencer, et ainsi de suite. Les 8 cycles d'adsorption et de désorption se font sur:

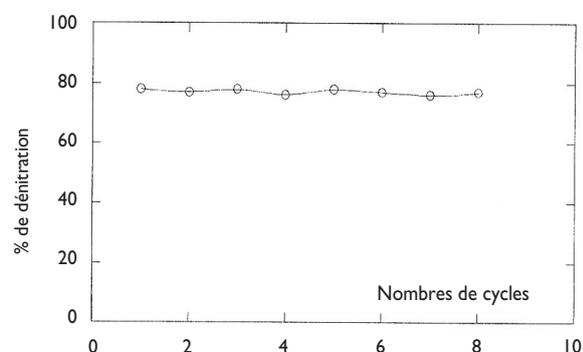


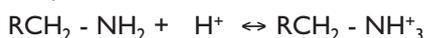
Figure 21: Taux de régénération des nitrates pour 8 cycles d'adsorption-désorption

- 10 g de chitosane;
- 100 ml d'une solution en soude (3 M);
- agitation de 250 tr/min pendant 15 minutes pour l'adsorption et 45 minutes pour la désorption;
- l'adsorption se fait à pH de 6.

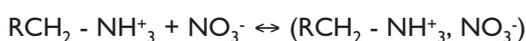
Le taux de désorption des nitrates à partir du chitosane saturé par les nitrates est pratiquement constant pour les 8 cycles réalisés (figure 21).

DISCUSSION

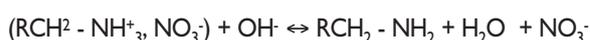
En milieu légèrement acide, on obtient une protonation des fonctions organiques présentes dans la structure du chitosane et la charge du complexe formé est compensée par la fixation des nitrates selon la réaction suivante:



L'élimination des nitrates se fait par la suite selon la réaction suivante:



L'addition d'une base forte au complexe formé permet la neutralisation de ce dernier et par conséquent la libération des nitrates selon la réaction suivante:



CONCLUSION GÉNÉRALE

À la lumière de cette étude il ressort que l'élimination des nitrates par les trois supports est caractérisée par des cinétiques très rapides et que le processus d'adsorption suit une cinétique du premier ordre.

L'efficacité de la dénitratation dépend particulièrement de la masse du matériau adsorbant, de la concentration en nitrates et du pH de la solution. Une adsorption optimale est obtenue pour des pH légèrement acides (pH=6) et à la température ambiante (20 °C).

Les résultats relatifs à l'équilibre d'adsorption montrent que cet équilibre est décrit convenablement par les modèles de Freundlich et de Langmuir pour la chitine brute, la chitine et le chitosane et les capacités d'adsorption maximales nous ont permis de classer les trois supports selon l'ordre croissant suivant: chitosane > chitine > chitine brute.

La compétitivité des contre-ions vis-à-vis de l'élimination des nitrates dépend de plusieurs facteurs :

- du rayon de l'ion hydraté considéré. En effet, la classification selon la sélectivité suit l'ordre suivant $\text{F}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ qui est la même pour les rayons des ions hydratés.
- de la quantité des contre-ions particulièrement en fluorures et/ou en carbonates qui donnent des complexes plus stables que celui formé avec les nitrates. En effet l'augmentation de la concentration des contre-ions permet de déplacer l'équilibre vers la fixation du contre-ion et la libération des nitrates.

La désorption des nitrates à partir du support saturé est possible et efficace avec l'ajout de NaOH. En effet, l'ad-

dition de la base forte au complexe formé après la dénitratation permet la neutralisation de ce dernier et par conséquent la libération des nitrates.

M. Mountadar, S. Annouar, A. Soufiane

Université d'El Jadida - BP 20 - Département de chimie - Faculté des sciences - CP 2400 - El Jadida - Maroc

Références

- [1] Zhang, Jun, Youling, Yuan, Jian, Shen, Sicong, (2003). *European Polymer Journal*, 39, p. 847-850.
- [2] Struszczyk, M. H., (2002). *Polimery*, 47, p. 316-325.
- [3] Kittur, F. S, Prashanth, K, Sankar, K.v., Tharanathan. R. N., (2002). *Carbohydr. Polym*, 49, p. 185-193.
- [4] Srinivasa P. C, Ramesh M. N, Kumar. K. R, Tharanathan. R. N., (2004). *Journal of Food Engineering*, 63, p. 79-85.
- [5] Shantha. K. L, Harding. D. R. K., (2002). *Carbohydrate Polymers*, 48, p. 247-253.
- [6] Juang. R. S, Shao. H. J., (2002). *Adsorption*, 8, p. 71-78.
- [7] Inger. M. N, Vold. Kjell, M, Varum. Eric. Guibal, Olav. Smidsr., (2003). *Carbohydrate Polymers*, 54, p. 471-477.
- [8] Sattelmacher. P. G., (1962). Berlin-Dahlem, 20. *Gustav Fischer Verlag*, Stuttgart.
- [9] Mountadar. M., (1995). *Thèse. Doct. Etat. Univ. Chouaib Doukkali. El jadida (Maroc)*.
- [10] Blecon. G, Gillet. M, Martin. G., (1997). *Rev. Fr. Sci. Eau*, 20, p. 267-279.
- [11] Hanus. F, Bernard C., (1988). *TSM Eau*, 83, 4, p. 243-246.
- [12] Deguin. A., (1988). *L'Eau*, 4, p. 213-234.
- [13] Choi. S, Yun. Z, Hong. S, Ahn. K., (2001). *Desalination* 133, p. 53.
- [14] Ryachi. K, Bencheikh. A., (1998). *Ann. Chim. Sci. Mat*, 23, p. 393-396.
- [15] Tolaimate. A, Desbrières. J, Rhazi. M, Alagui. A, Vincendon. M, Vottero. P., (2000). *Polymer*, 41, p. 2463-2469.
- [16] Tolaimate. A, Desbrières. J, Rhazi. M, Alagui. A., (2003). *Polymer*, 44, p. 7939-7952.
- [17] Sehchi. M, Masaru. M, Reikichi. I, Susumu. Y., (1983). *Journal of applied Polymer Sciences*, 28, p. 1909-1917.
- [18] Liu. X. D, Tokura. S, Haruki. M, Nishi. N, Sakairi. N., (2002). *Carbohydrate Polymers*, 49, p. 103-108.
- [19] R. N. J. Comans., (1987). *Wat. Res.*, 21 (12). p. 1573-1576.
- [20] Sadiq. M, Zaidi. T. H., (1981). *Water Air and Soil Pollution*, 16 (3), p. 293-299.
- [21] Jaafari. K., (2001). *Thèse de Doctorat d'état Fac. Sc. El-Jadida- Maroc*
- [22] Boukhilfi. F., (2001). *Thèse de Doctorat. Fac. Sc. El-Jadida- Maroc*
- [23] Saucedo-Medina. T. I., (1992). *Thèse de Doctorat, Université de Provence Aix-Marseille I, École des Mines d'Alès, France.*
- [24] Guibal. E, Saucedo-Medina. T. I, Rossy. J, Roulph. C, Le Cloirec. P., (1993). *Water. S. A. 19*, 2, p. 119-126.
- [25] Mckay. G, Bino. M. J., (1985). *Chem. Eng. Res. Des*, 63, p. 168-174.
- [26] Findon. A, Mckay. G, H. S. Blair., (1993). *J. Envir. Sci. Health A28* (1), p. 173-185.
- [27] Jaafari. K, Elmaleh. S, Coma. J, Benkhouja. K, (2001). *Water S. A., Vol. 27, No 1*, p. 9-13.
- [28] Muzzarelli. R. A. A., (1977). *"Chitin"*, Pergamon Press, Oxford, New York.
- [29] Guibal. E, Dambies. L, Milot. C, Roussy. J., (1999). *Polymer International*, 48, p. 671-680.
- [30] Guibal. E, Milot. C, Roussy. J., (2000). *Separation Science and Technology*, 35, p. 1020-1038.
- [31] Avnimelech. Y, Ravech. A., (1982). *J. Environ. Quality*, 11 (1), p. 69-72.
- [32] Langmuir I., (1915). *Modelisation of adsorption" Phys. Rev.*, 6, p. 79-80.
- [33] Freundlich H., (1906). *On adsorption in solution. Z. Phys. Chem.*, 57, p. 358-471.
- [34] Bernard. M, Burnot. F., (1996). *Usuel de chimie générale et minérale. Dunod, Paris*, p. 562