

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE de BLIDA 1**

**Faculté de technologie Département de génie des procédés**



**MEMOIRE**

**En vue de l'obtention du diplôme de**  
**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Options : Génie des polymères**

**Intituler**

**Etude de l'efficacité d'un bio-composite à base du chitosane et  
l'argent colloïdal dans l'élimination de bleu de méthylène**

**Réaliser par :**

BENFERHAH Mimouna

MAHDI Randa

**Encadré par :**

Dr.H.HAMITOUCHE (Promotrice)

Mr.F.LASMI (Co-promotor)

Année universitaire : 2023/2024.

## الملخص

كان الهدف من هذا العمل هو استخلاص الكيتين من عظام الدجاج ثم تحويله كيميائياً إلى شيتوزان باستخدام الموجات الدقيقة. كما قمنا بتحضير الفضة الغروية باستخدام طريقة خضراء. تم توصيف المنتجات التي تم تحضيرها. تم تحضير خرزات مركبة (الشيتوزان/بولي فينيل كحول/ الفضة الغروية) لاستخدامها في امتصاص الميثيلين الأزرق أظهرت الدراسة تأثير العوامل أنه تم تحقيق أقصى إنتاجية لإزالة الميثيلين الأزرق بنسبة 91.84% مع تركيز اولي لأزرق الميثيلين =28 جزء من المليون، وكتلة المادة الماصة = 100 مجم، وسرعة التحريك = 250 دورة في الدقيقة، وزمن التلامس = 100 دقيقة، ودرجة الحموضة = 9,9 في درجة حرارة الغرفة.

**الكلمات الرئيسية:** الشيتوزان، الموجات الدقيقة، الفضة الغروية، الخرز المركب، الامتزاز، الصبغة

## Abstract

The goal of this work is to extract chitin from chicken bones and then chemically transform it into chitosan by microwave. We also prepared colloidal silver by a green method. The prepared products are characterized. The composite beads (chitosan/pva/AgNps) are prepared for use in the adsorption of methylene blue. The parametric study shows that the maximum BM removal efficiency of 91.84% is achieved with [BM] = 28ppm, madsorbent = 100 mg, agitation = 250 rpm-1, contact time = 100 minutes and the Ambient T, pH = 9.9.

Key words : chitosan, microwave, colloidal silver, composite beads, adsorption, dye.

## Résumé

Le but de ce travail est d'extraire la chitine des os de poulet puis de la transformer chimiquement par micro-ondes en chitosane. Nous avons également préparé l'argent colloïdal par une méthode verte. Les produits préparés sont caractérisés. Les billes de composite (chitosane/pva/AgNps) sont préparées afin de les utiliser dans l'adsorption de bleu de méthylène. L'étude paramétrique montre que le rendement d'élimination maximal de BM de 91,84% est atteint avec [BM] = 28ppm,  $m_{adsorbant} = 100$  mg,  $V_{agitation} = 250$  trs.min<sup>-1</sup>, le t contact= 100 minutes et la T ambiante pH= 9,9.

**Mots clés :** chitosane, micro-ondes, argent colloïdal, les billes composites, adsorption, colorant.

## REMERCIEMENT

En préambule à ce mémoire je remercie ALLAH qui m'aide et donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de mémoire "madame **H. HAMITOUCHE**" pour son soutien et sa guidance précieux tout au long de mon projet de recherche, ainsi pour l'inspiration et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Pour monsieur **R. ISAADI** notre directeur de laboratoire qui m'a permis de travailler dans son laboratoire et m'a fourni tous les équipements qui facilitaient mon travail.

Mes remerciements vont aussi à Mr **F. LASMI** qui malgré la distance qui nous sépare, à bien accepté de répondre à mes questions lors de nos échanges écrits.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, je remercie vivement mes amis de promotions et surtout ma famille qui à me soutenir invariablement et m'encourager durant toute cette année de recherche.

Merci à toute personne qui a participé, de près ou de loin, à réaliser ce travail.

# *Dédicaces*



Je dédie ce mémoire à :

A mon père

Même c'est tu n'es plus physiquement parmi nous, ton souvenir et ton amour est toujours présent.

Ma chère mère

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me porter depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Puisse dieu le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mon seul frère "TAYEB"

Merci d'être toujours là pour moi, de me reconforter dans les moments difficiles.

A mes jolies sœurs

Vos encouragements et votre soutien indéfectible ont été une source de motivation inestimable tout au long de mon parcours.

À mes deux familles, BENFERHAH et BOURGAA

A mes meilleures amies, MARWA, AHLEM, HADIL, SOUMIA, CHAHINAZ, KHADIDJA, KENZA, INES, AKILA, Vous êtes plus que des amies, vous êtes des sœurs de cœur. Merci pour votre amitié précieuse.

Ma binôme RANDA et tout sa famille

A tous mes camarades de l'Université SAAD DAHLEB BLIDA 1

**MIMOUNA**

# *Dédicaces*



Je dédie ce mémoire à :

À mes chers parents

Pour tout leur sacrifice, leur amour, leur tendresse, soutien et leurs prières tout au long de ma vie scolaire et universitaire. Vous êtes le pilier solide et incontournable en mon parcours, que Dieu vous donne la santé et la vie

À mes grands-parents

Merci de m'avoir encouragé et de m'avoir dit de ne jamais abandonner mes rêves, et d'avoir toujours mon dos quand je prends mes décisions et d'être fier de moi même quand je n'étais pas fier de moi et d'être là pour moi à travers le bon et mauvais, vous êtes vraiment le meilleur

À mes deux familles, MAHDI et FERRAH,

A mes chers frères

HACEN et HOUCIN et KSIMO pour leur appui et leur encouragement,

Mes chères amies ; M. AHLEM, AKILA, SOUMIA, KHADIDJA, CHAHINAZ, NESSRINE, KHADIDJA, ACHOUAK, ASMA, WIDAD, KENZA, INES Vous êtes plus que des amies, vous êtes des sœurs de cœur. Merci pour votre amitié précieuse.

Ma binôme MIMOUNA et tout sa famille

A tous mes camarades de l'Université SAAD DAHLEB BLIDA 1

**RANDA**

## Table des matières

### LISTE DES FIGURES

### LISTE DES TABLEAUX

### LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE .....	1
<b>CHAPITRE 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>1 .1. Généralité de la pollution .....</b>	<b>3</b>
1.1.1. Les sources de pollution .....	3
1.1.2. La Classification de la pollution .....	3
1.1.3. Types de pollution .....	5
1.1.4. Pollution par les métaux lourds .....	6
<b>1.2. Définition des eaux usées.....</b>	<b>7</b>
1.2.1. Origines des eaux usées .....	7
1.2.2. Contamination des eaux par les colorants .....	7
<b>1.3. Les Colorants .....</b>	<b>7</b>
1.3.1. Classification des colorants .....	8
1.3.2. Toxicité des colorants .....	8
1.3.4. Traitement des Colorants.....	9
<b>1.4. L'adsorption.....</b>	<b>10</b>
1.4.1. Définition de l'adsorption.....	10
1.4.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	10
1.4.3. Types d'adsorption .....	11
<b>1.5. Les isothermes d'adsorption .....</b>	<b>12</b>
1.5.1 Définition de l'isotherme .....	12
1.5.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	12
<b>1.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption .....</b>	<b>14</b>
1.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	14
1.6.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	14
<b>1.7. Modèles d'isothermes d'adsorption .....</b>	<b>15</b>
1.7.1. Modèle de Langmuir .....	15
1.7.2. Isotherme de Freundlich .....	16
<b>1.8. Généralité sur la chitine et le chitosane.....</b>	<b>16</b>
1.8.1. Définition de la chitine.....	16

1.8.2. Caractéristiques de la chitine : .....	17
1.8.3. Les principales sources de la chitine .....	17
1.8.4. Chitosane .....	19
1.8.5. Différentes formes du chitosane .....	19
1.8.6. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane .....	20
1.8.7. Caractérisation du chitosane .....	25
1.8.8. Propriétés du chitosane .....	26
1.8.9. Applications de la chitine et du chitosane .....	28
1.9. Généralité sur l'argent colloïdal .....	29
1.9.1. L'argent colloïdal .....	29
1.9.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules .....	29
1.9.3. Applications des nanoparticules d'argent .....	30

## CHAPITRE 2 MATERIELS ET METHODES

2.1. Matériels utilisés.....	32
2.2. Extraction et caractérisation du chitosane .....	33
2.2.1 Spectrométrie Infra-Rouge (IR).....	35
2.2.2. La détermination de degré de désacétylation (DDA) .....	36
2.3. Préparation de l'argent colloïdal et caractérisation .....	36
2.3.1. Description de pelure d'oignon .....	36
2.3.2 Préparation de l'extrait aqueux de pelure d'oignon .....	37
2.3.3. Préparation de Ag NPs .....	37
2.3.4. Caractérisation .....	38
2.4. Etapes d'élaboration des billes composites (chitosane/PVA/AgNps) et leur caractérisation .....	39
2.4.1. Préparation de la solution (gel) .....	39
2.4.2. Préparation des billes composites .....	40
2.4.3. Caractérisation des billes .....	41
2.5. Procédure expérimentale du processus d'adsorption .....	42
2.5.1. Méthode de dosage .....	42
2.5.2. Préparation de l'adsorbat « Bleu de méthylène » .....	42
2.5.3. Calcul des paramètres d'adsorption .....	43
2.5.4. Etude paramétrique .....	44

## CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation du chitosane .....	46
3.1.1. Os de poulet préparé .....	46

3.1.2. Chitine préparée.....	46
3.1.3. Chitosane préparé .....	47
3.1.4. Analyse de la chitine extraite par spectrométrie infrarouge (IR) .....	47
3.1.5. Analyse du chitosane extrait par spectrométrie infrarouge (IR) .....	49
3.1.6. Comparaison entre les deux spectres .....	51
3.1.7. Détermination du degré de désacétylation.....	51
3.1.8. Analyse de chitosane par diffraction rayon X .....	52
3.2. Argent colloïdal (AgNps) .....	52
3.2.1. Les caractérisations de AgNps .....	53
3.3. Les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps) et leur Caractérisation.....	59
3.3.1. Détermination de pH de charge nulle (pH <sub>pzc</sub> ) .....	59
3.3.2. Analyse des billes composites par spectrométrie infrarouge (IR) .....	60
3.4. Adsorption du bleu de méthylène par les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps) .....	62
3.4.1. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	62
3.4.2. Etude paramétrique .....	63
3.4.3. Etude des paramètres d'adsorption :.....	67
3.3.4. Etude comparative de différents adsorbants .....	71
CONCLUSION GENERALE.....	72
REFERENCES .....	73

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1 :</b>	Classification des colorants .....	8
<b>Figure 1.2 :</b>	Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	10
<b>Figure 1.3 :</b>	Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et ses collaborateurs.....	13
<b>Figure 1.4 :</b>	Structure chimique de la chitine.....	17
<b>Figure 1.5 :</b>	Sources de chitine.....	17
<b>Figure 1.6 :</b>	Structure chimique du chitosane.....	19
<b>Figure 1.7 :</b>	Différentes formes de chitosane.....	19
<b>Figure 1.8 :</b>	Procédé d'extraction de la chitine.....	20
<b>Figure 1.9 :</b>	Procédé d'extraction enzymatique de la chitine.....	22
<b>Figure 1.10 :</b>	Micro-ondes .....	23
<b>Figure 1.11 :</b>	Voies de désacétylation de chitine.....	23
<b>Figure 1.12 :</b>	Synthèse des nanoparticules.....	30
<b>Figure 2.1 :</b>	Os de poulet.....	33
<b>Figure 2.2:</b>	Purification des os de poulet et séchage.....	33
<b>Figure 2.3 :</b>	Etape de déprotéinisation des os de poulet.....	34
<b>Figure 2.4 :</b>	Chitosane obtenu.....	35
<b>Figure 2.5 :</b>	Synthèse de nanoparticules à partir d'extrait végétal.....	36
<b>Figure 2.6 :</b>	Les Pelures d'oignons.....	37
<b>Figure 2.7 :</b>	a) la poudre de pleure d'oignon, b) la préparation d'extrait, c) extrait aqueux.....	37
<b>Figure 2.8 :</b>	a) la préparation de AgNps, b) la centrifugation de la solution AgNps.....	38
<b>Figure 2.9 :</b>	Total des solides dissous TDS.....	39
<b>Figure 2.10 :</b>	a) la solution gel de chitosane ; b) le mélange visqueux (chitosane/PVA/AgNps).....	40
<b>Figure 2.11:</b>	a) Pompe péristaltique ; b) les billes humides.....	40
<b>Figure 2.12 :</b>	Les billes du chitosane humide .....	41
<b>Figure 2.13 :</b>	Solution mère de bleu de méthylène .....	43
<b>Figure 3.1 :</b>	Os de poulet après le séchage. ....	46
<b>Figure 3.2 :</b>	La chitine Produit.....	47
<b>Figure 3.3 :</b>	Chitosane après broyage .....	47
<b>Figure 3.4 :</b>	Spectre IRTF du la chitine. ....	48
<b>Figure 3.5 :</b>	Spectre IRTF du chitosane.....	50

<b>Figure 3.6 :</b>	Spectre DRX du chitosane produit. ....	52
<b>Figure 3.7 :</b>	Solution d'argent colloïdal. ....	52
<b>Figure 3.8 :</b>	Spectroscopie UV-vis du l'extrait de pelure d'oignon. ....	53
<b>Figure 3.9 :</b>	Spectroscopie UV-vis de l'argent colloïdal. ....	53
<b>Figure 3.10 :</b>	Spectre IRTF de l'extrait de pelure d'oignon. ....	54
<b>Figure 3.11:</b>	Spectre IRTF du AgNps. ....	56
<b>Figure 3.12 :</b>	Photo le potentiel zêta du AgNps. ....	57
<b>Figure 3.13 :</b>	Photo de la distribution granulométrique du AgNps. ....	58
<b>Figure 3.14 :</b>	Les billes composites sèches. ....	59
<b>Figure 3.15 :</b>	pH de charge nulle (Phpzc) des billes composites. ....	59
<b>Figure 3.16:</b>	Spectre IRTF des billes composites. ....	61
<b>Figure 3.17 :</b>	Courbe d'étalonnage du BM. ....	62
<b>Figure 3.18 :</b>	Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM (V= 10 ml, mbilles=10 mg, Vag= 200 trs/min, t=2h, T=Tamb). ....	63
<b>Figure 3.19 :</b>	Effet de la concentration initiale en BM (V= 10 ml, mbilles=10 mg, Vag= 200 trs/min, t=2h, T=Tamb, pH=9,9). ....	64
<b>Figure 3.20 :</b>	Effet de la masse sur l'adsorption du colorant (V=10 ml, Vag= 200 trs/min, T=Tamb, C0= 10 mg/L, t=2h, pH=9,9). ....	65
<b>Figure 3.21 :</b>	Effet de temps du contact (V=10 ml, Vag= 200 trs/min, mbilles=100mg, T=Tamb, C0= 10 mg/L, pH=9,9). ....	65
<b>Figure 3.22 :</b>	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant (V=10 ml, t=100min, mbilles=100mg, T=Tamb, C0= 10 mg/L, pH=9,9). ....	66
<b>Figure 3.23 :</b>	Photos de dégradation de BM ; a) avant processus, b) Vag=150 tr/min, c) Vag=200 tr/min, d) Vag=250 tr/min. ....	66
<b>Figure 3.24 :</b>	Effet de la température sur l'adsorption du BM (V=10 ml, t=100min, mbilles=100mg, Vag= 250 trs/min, C0= 10 mg/L, pH=9,9). ....	67
<b>Figure 3.25:</b>	Quantité adsorbée de BM a l'équilibre. ....	67
<b>Figure 3.26 :</b>	Représentation du modèle cinétique (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-deuxième ordre : pour l'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps). ....	69
<b>Figure 3.27 :</b>	Isotherme de Langmuir. ....	70
<b>Figure 3.28 :</b>	Isotherme de Freundlich. ....	70

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1 :</b>	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	9
<b>Tableau 1.2 :</b>	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	12
<b>Tableau 1.3 :</b>	Les source de chitine.....	18
<b>Tableau 1.4 :</b>	Corrélation entre les valeurs DD et la solubilité du chitosane à pH 6.....	26
<b>Tableau 1.5 :</b>	Applications des nanoparticules d'argent.....	30
<b>Tableau 2.1 :</b>	Regroupe les produits chimiques et leurs propriétés utilisés dans notre travail.....	32
<b>Tableau 3.1 :</b>	Principales bandes d'absorption IR du la chitine extraite et leurs groupements fonctionnels.....	49
<b>Tableau 3.2 :</b>	Principales bandes d'absorption IR du chitosane synthétisé et leurs groupements fonctionnels.....	51
<b>Tableau 3.3 :</b>	Le potentiel zêta moyen.....	57
<b>Tableau 3.4 :</b>	La distribution granulométrique du AgNps.....	58
<b>Tableau 3.5 :</b>	Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM par les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps) pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.....	69
<b>Tableau 3.6 :</b>	Paramètres des Isothermes d'adsorption.....	71
<b>Tableau 3.7 :</b>	Etude comparative de différents adsorbants.....	71

## LISTE DES ABREVIATIONS

**DD** : Degré de Désacétylation

**MM** : Masse moléculaire

**BM** : Bleu de méthylène

**DDA** : degré de désacétylation

**PVA** : Polyvinyle alcool

**Ag** : le métal d'argent

**Ag NP s** : les nanoparticules d'argent

**Ag NO<sub>3</sub>** : le nitrate d'argent

**Ag<sup>+</sup>** : ion d'argent

**UV** : Ultra-violet

**Vis** : Visible

**Aq** : Aqueuse

**DLS** : Dynamique de diffusion de lumière

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**TDS** : Le total des solides dissous

**nm** : Nanomètre

**pH** : potentiel d'Hydrogène

**°C** : Degré Celsius

**ED** : Eau distillé

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément essentiel de tous les processus sociaux et économiques, et sa contamination par des polluants est un problème d'actualité. Les eaux usées sont l'une des principales sources de pollution des animaux et des plantes, et l'un de ces polluants est le déchet textile, qui constitue une menace sérieuse pour l'environnement, en particulier lorsqu'il est rejeté sans traitement préalable dans la biosphère. Parmi les nombreux colorants actuellement utilisés dans le monde, le bleu de méthyle (MB) est largement utilisé pour le bois, la soie et le coton. Un mauvais traitement de l'eau dégrade la qualité des sources et de l'eau potable. Des mesures correctives seront nécessaires pour se débarrasser de ces substances nocives pour l'environnement [1].

Il y a plusieurs méthodes de traitement disponibles pour éliminer les colorants des eaux usées, parmi lesquelles on peut mentionner : L'adsorption, le transfert d'ions, la coagulation, la floculation et l'oxydation.

Parmi ces traitements, l'adsorption reste l'une des technologies les plus prometteuses de par sa facilité d'utilisation et sa simplicité. Bien entendu, le coût est un paramètre important pour l'application de ce procédé. C'est pourquoi, ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés de plus en plus à l'utilisation d'adsorbants à la fois efficaces et peu coûteux [2].

Les études récentes se sont principalement concentrées sur l'utilisation de produits chitineux, et plus précisément sur le chitosane, qui se présente comme l'alternative la plus appropriée en raison de ses propriétés intrinsèques, ainsi que de sa capacité d'adsorption et de son coût de production abordable. En outre, il possède des caractéristiques de biodégradabilité et de biorésorbabilité, deux caractéristiques essentielles à une époque où la préservation de l'environnement est centrale [3].

En effet, L'argent colloïdal est également présente un potentiel prometteur pour l'adsorption des colorants industriels grâce à ses nanoparticules, qui possèdent une surface spécifique élevée et une forte réactivité. Ces propriétés permettent une adsorption rapide et efficace des molécules de colorant, comme les colorants azoïques et le bleu de méthylène. L'argent colloïdal pourrait offrir une solution durable et réutilisable pour le traitement des eaux usées industrielles [4].

D'après les travaux de Ismet Meydan et all (2023), le composite à base de chitosane et l'argent colloïdal peut être utilisé dans le traitement des eaux usées [5]. Dans ce contexte l'objet

de notre travail est de préparer un nouvel composite adsorbant à base de chitosane et l'argent colloïdal d'une part et de le tester dans l'élimination de bleu de méthylène (BM) d'autre part.

Ce manuscrit contient trois chapitres au total, le premier chapitre est une recherche biographique sur la pollution des eaux, les colorants, le chitosane et l'argent colloïdal. Et enfin les moyens de traiter ces eaux polluées principalement par le phénomène de l'adsorption.

Le deuxième chapitre porte sur les expériences que nous avons effectués dans le laboratoire sur l'extraction du chitosane, la préparation de l'argent colloïdal et le composite à base du chitosane et l'argent colloïdal et leurs caractérisations, ainsi que l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par les produits obtenus.

Le troisième chapitre expose les résultats des expériences et leur interprétation, nous terminons par une conclusion générale de notre travail.

# CHAPITRE 1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1. Généralité de la pollution

La pollution de l'eau se produit lorsque des matériaux sont mélangés à l'eau, entraînant une dégradation de sa qualité. Il comprend toutes les substances excédentaires qui ne peuvent être naturellement détruites par l'eau. La majeure partie de la pollution est causée par des actions humaines, telles que l'industrialisation et la croissance démographique. Depuis le 18<sup>e</sup> siècle, la pollution de l'eau est sans précédent en raison des transports terrestres et maritimes, des machines, des mines, de la métallurgie et des arts textiles. Les établissements humains ont également un impact significatif sur la pollution de l'eau, notamment dans les zones charbonnières [6].

#### 1.1.1. Les sources de pollution

La majeure partie des polluants rejetés dans l'environnement parvient au milieu marin, soit indirectement par les rivières, le ruissellement ou l'atmosphère, soit directement par les rejets à la mer d'origine urbaine, agricole, ou industrielle. Or, la capacité naturelle des zones côtières à disperser et assimiler les polluants est limitée.

Cependant, l'émotion légitime suscitée par les conséquences d'une pollution accidentelle en milieu marin ne doit pas masquer la situation de fond constituée par les apports de pollution chronique d'origine multiple.

Les sources de pollution de l'environnement marin sont donc multiples. Elles englobent aussi :

- a) les sédiments sur lesquels divers polluants peuvent s'adsorber.
- b) l'eutrophisation qui peut entraîner d'importants changements dans la composition des communautés marines, et les blooms algaux qui peuvent être toxiques vis-à-vis des organismes...etc [7].

#### 1.1.2. La Classification de la pollution

Différents critères de classification peuvent être utilisés, basés sur :

- a) Source de pollution ;
- b) la nature des polluants ;

c) La nature de la nuisance : impact sur la santé publique, équilibre écologique des rivières ou des lacs, etc.

Nous retiendrons la première méthode de classification, qui permettra de distinguer trois types de pollution des eaux de surface : la pollution urbaine d'origine industrielle et la pollution d'origine agricole [8].

#### 1.1.2.1. Pollution d'origine urbaine

Ces eaux usées peuvent être divisées en trois types :

- a) Eaux usées de ruissellement : principalement eaux de pluie et eaux de chasse le chemin.
- b) Eaux usées domestiques : Cette eau comporte de nombreux composants Correspond à diverses activités de la vie.
- c) Eaux usées provenant d'activités manuelles ou industrielles : elles peuvent apporter : Des substances toxiques ou des inhibiteurs de la microflore active, notamment des métaux lourds [8].

#### 1.1.2.2. Pollution d'origine industrielle

La demande industrielle en eau est considérable, ce qui constitue encore une grande quantité d'eaux usées. Leur composition est très variable, car ils peuvent contenir des résidus ou des pertes de tout ce qui aurait pu être fabriqué. Nous pouvons brièvement considérer trois grands groupes :

- a) Eaux à caractéristiques majoritairement minérales : Ces rejets contiennent des matières en suspension et des sels dissous. Lorsqu'ils sont mélangés à de l'eau de refroidissement, ils sont souvent très chauds, ce qui peut entraîner une diminution de l'oxygène dans le milieu récepteur. Nous le mettons dans ce groupe :
  - 1) Drainage minier.
  - 2) Eau provenant d'usines de chimie minérale (pigments, etc.).
  - 3) Rincer les eaux des gravières, des carrières et de toutes les activités minières, etc.
- b) Eaux présentant des caractéristiques organiques significatives : C'est particulièrement vrai pour les résidus de l'industrie agroalimentaire : abattoirs, élevages industriels, conserveries, etc.
- c) Leur composition est très variable, les combinaisons les plus courantes sont : des fragments, des graisses, des protéines, des glucides divers, etc.

d) Eaux aux propriétés mixtes : Ces eaux contiennent un ou plusieurs composants plus ou moins facilement biodégradables, mais constituent un milieu dépourvu ou inhibé par d'autres composants. Il s'agit notamment des eaux usées provenant : de l'industrie textile ; des industries du papier et du bois ; des raffineries et usines pétrochimiques ; de l'industrie des machines, etc.

Les composés rencontrés sont : les hydrocarbures dans les films dissous, émulsionnés ou superficiels ; les colorants pétroliers [8].

#### 1.1.2.3. Pollution d'origine agricole

Ce type de pollution affecte les eaux de ruissellement et implique deux classes de composés :

a) Pollution par les pesticides : incluant : herbicides, fongicides, insecticides, etc.

b) Pollution par les engrais chimiques : L'utilisation d'engrais chimiques entraîne une augmentation des niveaux de nitrates et de phosphates dans l'eau du robinet et les eaux souterraines [8].

### 1.1.3. Types de pollution

#### 1.1.3.1. Pollution physique

Lorsque la structure physique du milieu marin est modifiée par divers facteurs tels que la turbidité, la radioactivité, des paramètres physico-chimiques tels que le pH, la conductivité et la dureté, qui sont également importants, nous appelons ce type.

Elle est causée par différents éléments solides provoqués par les émissions domestiques et industrielles. Nous distinguons [7] :

**Pollution solide :** particules solides provenant des eaux industrielles, des eaux de ruissellement et des décharges à ciel ouvert.

**Pollution thermique :** La pollution thermique fait référence à l'augmentation ou à la diminution de la température de l'eau par rapport à la température normale due aux activités humaines, qui affectent la vie aquatique. Il s'agit d'une pollution diffuse, invisible et donc pas toujours considérée comme une pollution réelle. Ce type de pollution est provoqué par les rejets d'eau chaude des systèmes de refroidissement, des centrales électriques conventionnelles ou des centrales nucléaires.

**Pollution radioactive :** Il s'agit de l'introduction directe ou indirecte de matières radioactives dans l'environnement par le biais d'activités humaines, qui peuvent nuire à la santé humaine, causer des dommages aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux

produits matériels et créer des obstacles à leur utilisation légale. Environnement d'utilisation.

#### 1.1.3.2. Pollution chimique

Ceci est dû aux polluants chimiques de nature organique et minérale produits par diverses activités humaines.

Les produits toxiques et dangereux sont souvent des matériaux fabriqués par l'homme qui n'ont pas été utilisés ou éliminés correctement. Les sources de pollution chimique comprennent les déversements industriels chargés de métaux lourds et les déversements de pétrole. Beaucoup de gens pensent que la pollution est en partie causée par l'industrie. Mais l'utilisation domestique de produits chimiques peut provoquer une contamination chimique, car les nettoyants ménagers, les colorants, les peintures et les solvants sont également toxiques lorsqu'ils sont jetés dans les égouts ou les toilettes. Nous pourrions accroître la contamination des produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels, notamment les médicaments, les lotions et les savons, que l'on retrouve de plus en plus dans les lacs et les rivières [6].

#### 1.1.3.3. Pollution biologique

Il provient de diverses sources telles que les effluents hospitaliers, l'agriculture et les rejets d'eaux usées domestiques. L'eau se remplit alors de micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, parasites), qui peuvent être dangereux pour l'environnement et la santé humaine. Les décharges sont également des sites privilégiés pour la croissance de micro-organismes transportés par l'eau de pluie et retrouvés ensuite dans le milieu naturel. Dans le cas des animaux de ferme, ils sont porteurs d'une multitude de bactéries, virus et parasites qui sont excrétés dans leurs excréments. Ces micro-organismes sont ensuite transportés par l'eau de pluie des rivières vers les lagunes. Les eaux usées rejetées par les fermes aquacoles contiennent un grand nombre de micro-organismes qui se développent dans les étangs de reproduction [6].

#### **1.1.4. Pollution par les métaux lourds**

Il s'agit de minéraux toxiques qui, lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux d'égout, perturbent l'activité bactérienne en station de traitement, mais dont les concentrations résiduelles peuvent influencer notre organisme de manière indirecte, à travers la chaîne alimentaire. On a trouvé une vingtaine de ces éléments dans le corps humain, avec des concentrations correspondantes de 0,003 ppm pour le nickel et le strontium, ainsi que de 50 ppm pour le fer. La pollution des écosystèmes aquatiques par les métaux reste une préoccupation majeure. Des milieux de plus en plus préoccupants.

On les retrouve dans tous les éléments de l'écosystème aquatique (eau, sédiments, faune et flore). Souvent, les sédiments sont des réservoirs ou des puits de divers polluants chimiques. Ces pièges contiennent des micropolluants, ce qui permet de déterminer la pollution historique du cours d'eau. La répartition de nombreux métaux lourds dans les environnements aquatiques repose principalement sur le processus d'absorption [7].

## **1.2. Définition des eaux usées**

Les eaux usées peuvent être décrites comme des eaux provenant d'usages domestiques, industriels ou agricoles, qui sont donc considérées comme un effluent pollué et qui sont rejetées avec ou sans traitement dans un égout émissaire [8].

### **1.2.1. Origines des eaux usées**

Les eaux usées sont contaminées par des polluants physico-chimiques et microbiologiques provenant des activités humaines, qu'elles soient domestiques, industrielles ou agricoles [8].

### **1.2.2. Contamination des eaux par les colorants**

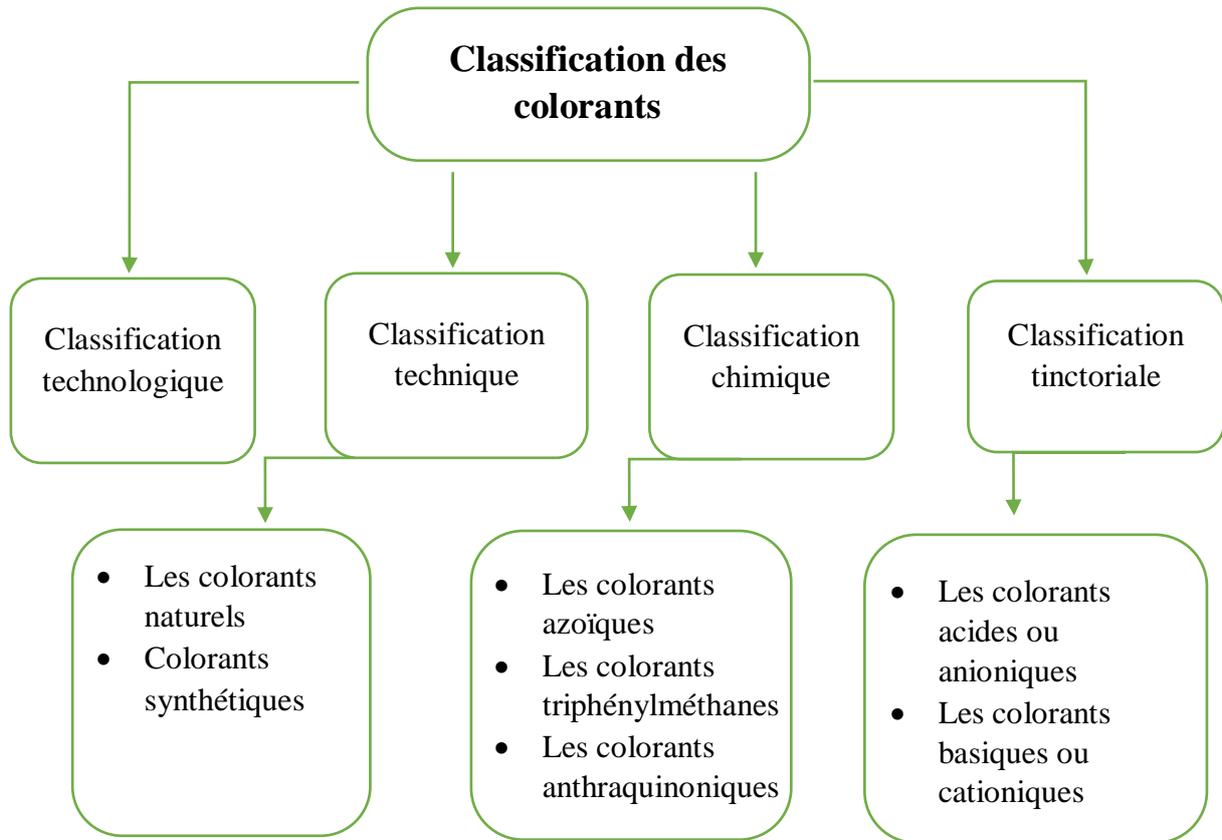
Les additifs, plus particulièrement les colorants de synthèse, sont utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, textiles, de papeterie, de teinture, de plasturgie, etc. Les industries qui rejettent de l'eau colorée doivent donc la purifier avant de la rejeter. Plusieurs types de méthodes de traitement ont été proposées à cette fin, notamment l'osmose inverse, la précipitation/coagulation des matériaux colorants et l'adsorption, et se sont révélées efficaces, mais dans la plupart des cas, elles sont très coûteuses [9].

## **1.3. Les Colorants**

Un colorant est défini comme un produit qui permet de colorer durablement une substance. Il contient des éléments qui lui donnent la couleur, connus sous le nom de chromophores, et des éléments qui lui permettent de se fixer autochromes.

Les pigments se distinguent par leur aptitude à capter les rayonnements lumineux dans le domaine visible (de 380 à 750 nm). Les chromophores sont des groupes d'atomes qui absorbent sélectivement de l'énergie lors de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion. Le chromogène est une molécule colorante. La couleur est plus intense lorsque le groupement chromophore fournit facilement un électron [8].

### 1.3.1. Classification des colorants



**Figure 1.1** : Classification des colorants [10].

### 1.3.2. Toxicité des colorants

Les colorants sont des éléments qui sont difficilement biodégradables par les micro-organismes, ce qui peut être toxique ou préjudiciable à l'homme et aux animaux. Différentes études ont été menées sur les conséquences néfastes des colorants sur la santé humaine. En effet, il a été démontré par des chercheurs que les colorants aminés peuvent souvent causer des irritations de la peau et des dermatites. On a constaté des effets similaires tels que la formation d'eczéma et d'ulcération chez les travailleurs de l'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane. Différents colorants aminés azoïques, anthraquinoniques et certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) ont été utilisés pour provoquer des réactions allergiques, des asthmes et surtout des dermatites eczémateuses. Les colorants fabriqués à partir d'amines présentent des risques de cancer, de tumeurs urinaires, en particulier les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. Cette relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie fut découverte pour la première fois en 1913 : ces maladies ont touché les ouvriers allemands. D'autres études ont révélé que la tartrazine provoque diverses réactions indésirables chez certaines personnes, telles que le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [11].

### 1.3.4. Traitement des Colorants

Les teintures présentes dans les eaux usées sont généralement traitées soit par des méthodes physiques, soit par des méthodes chimiques. La dégradation photo catalytique, la floculation combinée à la flottation, l'électro floculation, la filtration sur membrane, l'électrolyse interne, la coagulation électrocinétique, l'échange d'ions, l'irradiation, la précipitation, un traitement biologique ou un traitement par ozonation sont parmi les différentes méthodes. Toutefois, ces technologies présentent souvent quelques caractéristiques. Les désavantages sont qu'elles coûtent davantage, qu'elles engendrent des produits de dégradation qui peuvent être toxiques et irréversibles. En outre, ces technologies ne s'adaptent pas à une variété étendue de colorants présents dans les eaux usées. L'adsorption est devenue depuis quelques années la méthode la plus appréciée en raison de son efficacité, de sa facilité d'utilisation et de sa faible consommation d'énergie [11].

### 1.3.5. Colorant étudié : le bleu de méthylène

**Tableau 1.1:** Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [11].

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phenazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}CLN_3$
Masse molaire (mg. $L^{-1}$ )	319,85
Solubilité dans l'eau (g. $L^{-1}$ ) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
PKa	3,8
$\lambda_{max}$ (nm)	655

## 1.4. L'adsorption

### 1.4.1. Définition de l'adsorption

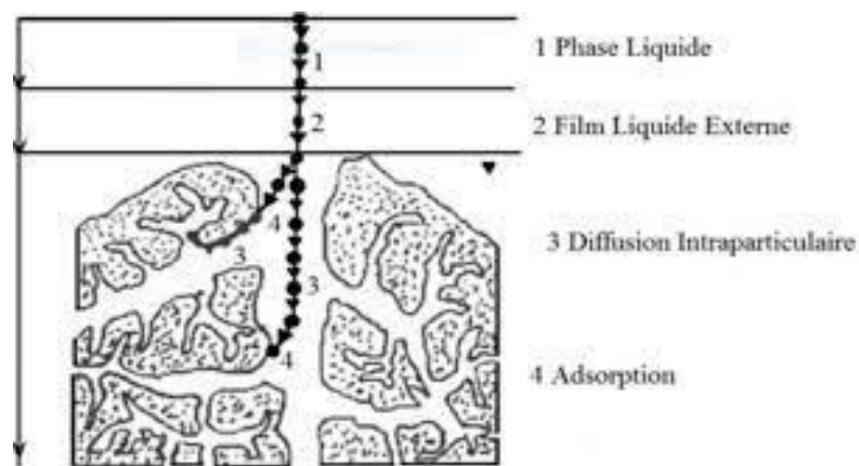
L'adsorption correspond à un processus physico-chimique qui fait passer de la matière d'un fluide à la surface d'un solide. L'adsorbat est la substance qui se fixe, tandis que l'adsorbant est le solide qui est le siège de l'adsorption. Cette spontanéité découle de la présence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Cela se manifeste notamment par une altération de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide).

L'adsorption se produit lorsque des molécules (adsorbats) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). C'est une méthode de traitement qui convient parfaitement pour éliminer une grande variété de substances toxiques présentes dans notre environnement. On l'utilise principalement pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce mécanisme détermine la capacité de certains matériaux à fixer des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) à leur surface de manière plus ou moins réversible.

La nature de la surface absorbante joue un rôle essentiel dans ce phénomène [12].

### 1.4.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption a principalement lieu en quatre étapes distinctes. Il s'agit d'un matériau (adsorbant) qui contient les divers domaines où les molécules organiques ou inorganiques peuvent entrer en contact avec le milieu solide.



**Figure 1.2 :** Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1) L'adsorbât se disperse de la phase liquide externe vers celle qui se trouve à proximité de la surface de l'adsorbant.

- 2) La matière se diffuse à l'extérieur des granules (le soluté se déplace à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) La matière se déplace à l'intérieur des granules (depuis la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Lorsqu'une molécule est adsorbée au contact des sites actifs, elle est considérée comme immobile [13].

### **1.4.3. Types d'adsorption**

Deux types d'adsorption sont distingués en fonction de la nature des liaisons formées et de la quantité d'énergie produite lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide : Adsorption par la physique et par la chimie [12].

#### **1.4.3.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique se produit lorsque les molécules d'adsorbant présentes à la surface du solide sont attirées par les molécules du soluté de la phase liquide. Ces forces attractives sont de nature physique, comme les forces de Van Der Waals.

L'individualité des molécules n'est pas détruite par ces forces, qui fonctionnent à des énergies faibles, d'environ 2 à 6 kcal/mol. De nouvelles liaisons ne se forment pas, mais elles découlent de la présence des forces intermoléculaires qui s'exercent entre deux particules. On pourrait évaluer la comparaison des deux types d'adsorption en se basant sur le tableau ci-dessous [12].

#### **1.4.3.2. Adsorption chimique**

Une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant sont impliquées. En règle générale, la chimisorption est irréversible, ce qui entraîne une transformation des molécules adsorbées. Il est impossible d'accumuler ces dernières sur plus d'une seule couche. Seules les molécules directement liées au solide sont concernées par ce type d'adsorption. Dans cette situation, les molécules chimisorbées ne peuvent pas se déplacer librement à la surface. Les températures élevées favorisent sa production d'énergies d'adsorption élevées [12].

**Tableau1.2** : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [12].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Élevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Énergie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation d'une Monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

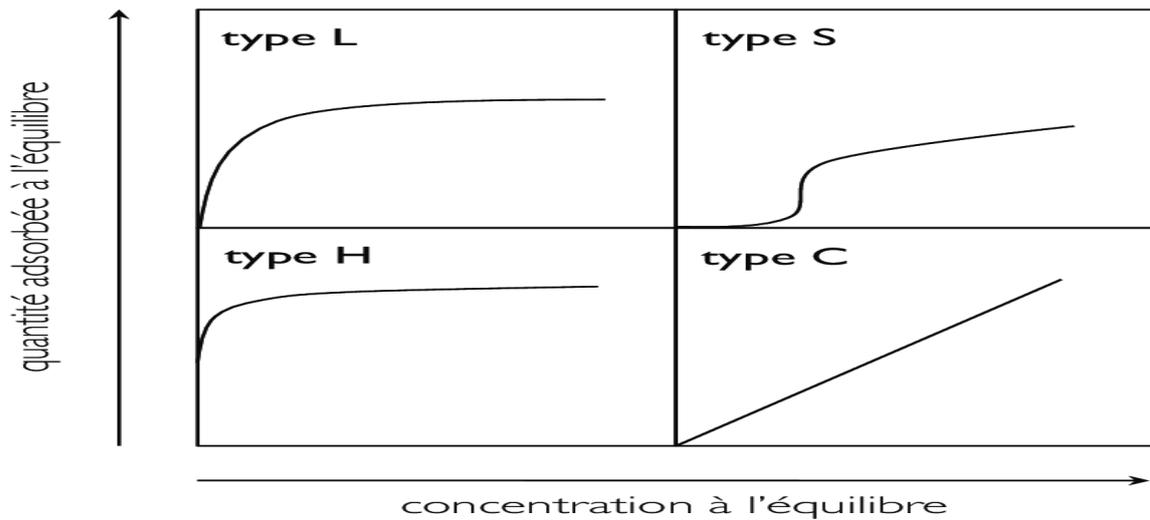
## 1.5. Les isothermes d'adsorption

### 1.5.1 Définition de l'isotherme

Les isothermes d'adsorption sont des graphiques qui illustrent la quantité d'adsorbat obtenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration en solution de l'adsorbat à l'équilibre. Une telle courbe est obtenue à partir des résultats des essais réalisés à température constante. Afin d'accomplir cela, des quantités connues de solide sont ajoutées à des volumes de solution à traiter, puis, après un temps de contact spécifique, on évalue la concentration résiduelle de la solution [14].

### 1.5.2. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure1.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes [14].



**Figure 1.3** : Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et ses collaborateurs.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

#### 1.5.2.1. Isothermes de type S

(Sigmoïde) À faible concentration, les isothermes de cette classe ont une concavité orientée vers le haut. La classe S représente une orientation verticale de la molécule d'adsorbat par rapport à la surface de l'adsorbant, ce qui indique une compétition entre le soluté et le solvant ou d'autres molécules présentes à la surface des sites d'adsorption [13].

#### 1.5.2.2. Isothermes de type L

Le Langmuir est le plus courant. Cette réaction se produit lorsque l'adsorption du solvant est faible, ce qui entraîne une affinité adsorbat/adsorbant élevée. Le soluté peut s'adsorber de manière verticale ou horizontale à la surface de l'adsorbant. Cette catégorie correspond à un processus de chimisorption dont l'isotherme peut être représentée à l'aide du modèle de Langmuir [13].

#### 1.5.2.3. Isothermes de type H

(Une grande affinité) Il s'agit de la situation extrême d'une isotherme type L, où la partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Elle témoigne d'une affinité extrêmement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est causée par une chimisorption et, dans certains cas, par un échange d'ions [13].

#### 1.5.2.4. Isothermes de type C

(Partition constante) L'adsorption se présente sous la forme d'une ligne droite, l'adsorption est liée à la concentration, il s'agit d'une physisorption [13].

## 1.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption

### 1.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Selon ce modèle, la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est liée à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $Q_e$ , et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant, et l'adsorption est réversible. En d'autres termes, l'adsorption est plus rapide lorsque le système est loin de l'équilibre [15].

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre proposé par Lagergren (1898) est représenté par la relation suivante : La loi de vitesse est formulée de la manière suivante [15] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (1.1)$$

Avec  $Q_e$  et  $Q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg /g à l'équilibre et à l'instant  $t$ .  $k_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation de l'équilibre entre 0 et  $t$  conduit à l'équation :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Ln}(Q_e) - k_1 t \quad (1.2)$$

La valeur de  $Q$  en mg /g est à l'instant  $t$  est calculé à l'aide de la relation :

$$Q = (C_0 - C_e) V/m \quad (1.3)$$

$V$  : volume de la solution (L),

$M$  : la masse de l'adsorbant (g),

$C_0$  : concentration initiale (mg /L),

$C_e$  : concentration résiduelle à l'instant  $t$  (mg /g),

$Q_t$  : quantité du produit adsorbé par de masse de l'adsorbant exprimé en (mg/g).

### 1.6.2. Modèle de pseudo-second ordre

Une autre expression fréquemment employée est celle du pseudo-deuxième ordre. Il est suggéré dans ce modèle qu'il existe une chimisorption, un échange d'électrons, par exemple, entre la molécule d'adsorbat et le solide adsorbant. Il est exprimé par la formule ci-dessous : [13].

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (1.4)$$

Qui a pour solution :

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (1.5)$$

Elle s'écrit sous la forme linéarisée suivante :

$$T / Q_t = (1 / k_2) Q_e^2 + 1 / Q_e t \quad (1.6)$$

Avec :

$Q_t$  (mg/g) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps  $t$ ,

$Q_e$  (mg/g) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre,

$t$  (min) : temps de contact,

$k_2$  (g/min.mg) : constante de vitesse.

## 1.7. Modèles d'isothermes d'adsorption

### 1.7.1. Modèle de Langmuir

Le premier à formuler une corrélation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre fut Langmuir. Selon Langmuir, l'équilibre d'adsorption est décrit comme un processus en mouvement entre les molécules qui viennent à la surface et celles qui s'en vont [14].

L'hypothèse du modèle est la suivante :

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche,
- Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme,
- Une seule molécule peut s'adsorber par un site,
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$Q_e = Q_m \frac{kl ce}{1 + kl ce} \quad (1.7)$$

Avec :

$Q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre,

$Q_m$  : représente la capacité maximale d'adsorption,

$Kl$  : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption,

$C_e$  : concentration de l'adsorbât à l'équilibre dans la phase liquide.

Équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qmKl} + \frac{C_e}{qm} \quad (1.8)$$

### 1.7.2. Isotherme de Freundlich

Il est également largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales, c'est un modèle empirique dont la représentation mathématique est la suivante :

$$Q = m [M]^n \quad (1.9)$$

Où « q » est la quantité adsorbée associée à l'adsorbant « m » réfère à la constante de Freundlich qui est reliée à la force de liaison, « M » est la concentration totale de l'adsorbant en solution, « n » est la mesure de non linéarité impliquée due à la distribution des forces de liaisons. L'équation est applicable pour des solides présentant plusieurs types de sites d'adsorption avec une surface hétérogène. Lorsque  $n = 1$ , tous les sites sont semblables et l'isotherme de Freundlich se ramène à une isotherme de Langmuir pour lequel  $q_{\max} \rightarrow \infty$  [14].

L'isotherme de Freundlich est obtenue par passage en échelle logarithmique.

$$\ln q = \ln k_f + n_f \ln C_e \quad (1.10)$$

Où :

q : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g),

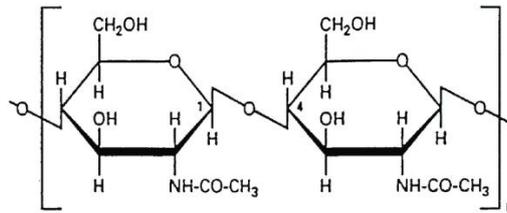
C<sub>e</sub> : concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption en mg/l,

K<sub>f</sub> et n<sub>f</sub> : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

## 1.8. Généralité sur la chitine et le chitosane

### 1.8.1. Définition de la chitine

La chitine est le deuxième biopolymère le plus abondant sur Terre après la cellulose. Contrairement à la cellulose, présente dans les fibres végétales, la majeure partie de la biomasse contenant de la chitine n'est pas facilement disponible. L'abondance mondiale de chitine dans les crustacés des milieux marins est estimée à  $1,56 \times 10^6$  tonnes/an. Cette quantité est cependant supérieure à la production totale de chitine et de ses dérivés, estimée à des milliers de tonnes, provenant principalement de carapaces de crabes ou de crevettes. Les principaux pays producteurs sont les États-Unis et le Japon. De nombreux pays, dont l'Inde, tentent de produire de la chitine pour recycler les déchets de l'industrie alimentaire. S'ils ne sont pas recyclés, ces déchets seront rejetés à la mer et engendreront de sérieux problèmes de pollution car les carcasses d'arthropodes (crustacés, céphalopodes...) sont difficiles à biodégrader [16].



**Figure 1.4 :** Structure chimique de la chitine.

### 1.8.2. Caractéristiques de la chitine :

- Insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques.
- Non toxique.
- Biodégradable et biocompatible [17].

### 1.8.3. Les principales sources de la chitine

Dans le règne animal, la chitine est un élément de soutien de la peau du corps de certains invertébrés, comme les insectes, les mollusques, les crustacés et les nématodes. On le trouve principalement dans les coquilles de crustacés, souvent accompagnés de substances organiques comme les protéines, et imprégnés de substances inorganiques comme les sels de calcium. Dans le règne végétal, on le trouve uniquement dans les parois cellulaires de la plupart des champignons et de certaines algues vertes. La chitine est également présente dans certaines levures et bactéries [16].



**Figure1.5 :** Sources de chitine.

**Tableau1.3** : Les source de chitine.

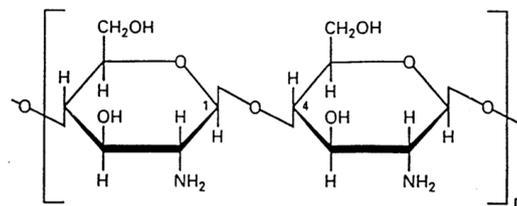
Source	Sites de présence	Teneur en chitine %
CHAMPIGNONS Ascomycètes Basidiomycètes Phycomycètes	Paroi cellulaire Mycélium Tige Spore	2,9 - 20,1 (*) (* ) par rapport à la masse sèche de la paroi cellulaire
ALGUES Chlorophycées Diatomées marines	Paroi cellulaire	Faible
CNIDAIRES Anthozoaires Hydrozoaires	Capsule d'œufs Membranes internes et médianes	3-30
BRACHIOPODES Articulés Inarticulés	Cuticules et coquilles	4 – 29
ANNELIDES Polychètes	Soies	0.2-38
MOLLUSQUES Polyplacophores Gastéropodes Céphalopodes Lamellibranches	Coquille et dents Coquille, dents et plaque stomacale Coquille, plume et dents Coquille	6 – 40
ARTHROPODES Crustacés Insectes Arachnides	Exosquelette, membrane entre les segments, cuticule	2 – 72 (#) (#) par rapport à la masse organique sèche de cuticule
POGONOPHORES	Tubes	33

### 1.8.4. Chitosane

Le chitosane est un polysaccharide semi-cristallin cationique très rare dans la nature ; il résulte essentiellement de la désacétylation de la chitine. Le chitosane est une poudre blanche, inodore et insipide.

Approche pour une modélisation des conditions expérimentales de traitement d'un sous-produit de la pêche (Beta chitosane).

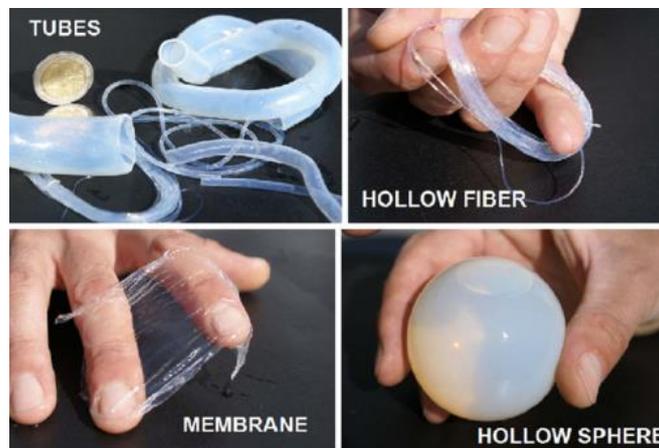
La structure chimique idéale du chitosane est une chaîne de monomères  $\beta$ -D-glucosamine reliés par des liaisons glycosidiques (1  $\rightarrow$  4). En fait, le terme « chitosane » désigne tout copolymère formé à partir des éléments constitutifs de la N-acétyl-D-glucosamine et de la D-glucosamine avec un degré d'acétylation inférieur à 50 % [16].



**Figure 1.6 :** Structure chimique du chitosane.

### 1.8.5. Différentes formes du chitosane

Le chitosane est un biopolymère naturel caractérisé par une forte affinité pour les métaux de transition et est facilement disponible sous forme de colloïdes, de flocons, de billes de verre, de fibres de gel, de monolithes, de membranes et de microsphères. La complexité de sa structure macromoléculaire, sa réactivité chimique et ses possibilités de mise en forme en font un candidat potentiel pour la préparation de supports catalytiques à changement de phase hétérogène [18].



**Figure 1.7 :** Différentes formes du chitosane.

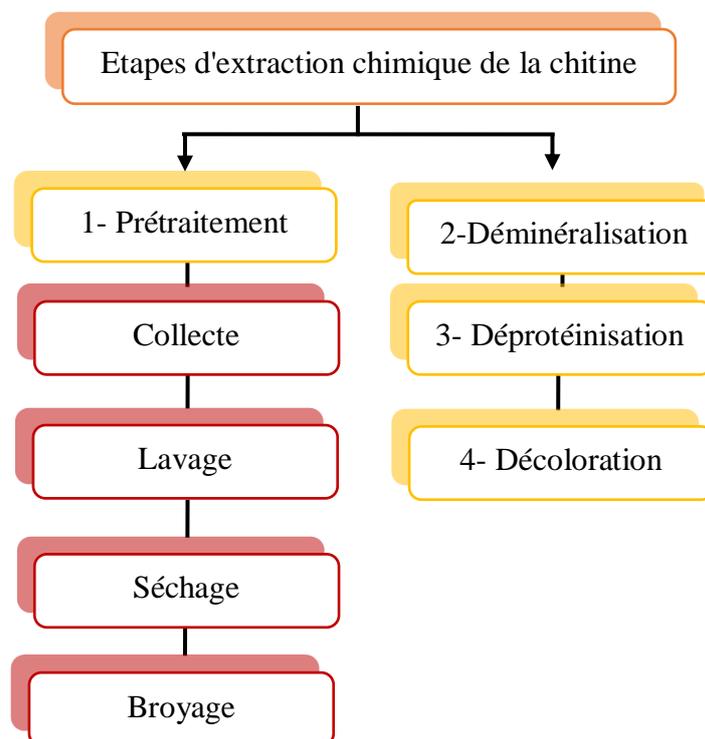
## 1.8.6. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane

### 1ère étape : Extraction de la chitine

#### A. Extraction chimique de la chitine

La principale source de matières premières pour la production de chitine est la cuticule de divers crustacés, principalement des crabes et des crevettes. L'exosquelette d'un crustacé est composé de 30 % à 40 % de protéines, 20 % à 30 % de chitine et 30 % de carbonate de calcium, qui sont liés ensemble pour former la coquille.

Lors de la collecte du coproduits de base, un prétraitement est nécessaire, comprenant les étapes suivantes (collecte, lavage, séchage et broyage). Isoler la chitine de la coquille consiste ensuite à éliminer deux composants principaux, les minéraux par le processus de déminéralisation (par hydrolyse acide) et les protéines passant par le processus de déprotéinisation (par hydrolyse basique), ainsi que de petites quantités de pigments et de lipides, sont généralement éliminés au cours des deux premières étapes. Dans certains cas, un processus de blanchiment supplémentaire (via oxydation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est effectué pour éliminer les pigments résiduels [19].



**Figure1.8** : Procédé d'extraction de la chitine.

- **Déminéralisation**

La déminéralisation est généralement réalisée par traitement acide sous agitation pour dissoudre le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus couramment utilisés sont : HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CHCOOH et HCOOH.

- **Déprotéinisation**

Le traitement alcalin avec des solutions alcalines à base de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> élimine les protéines liées à la chitine.

La concentration et la température de réaction dépendent du produit à traiter.

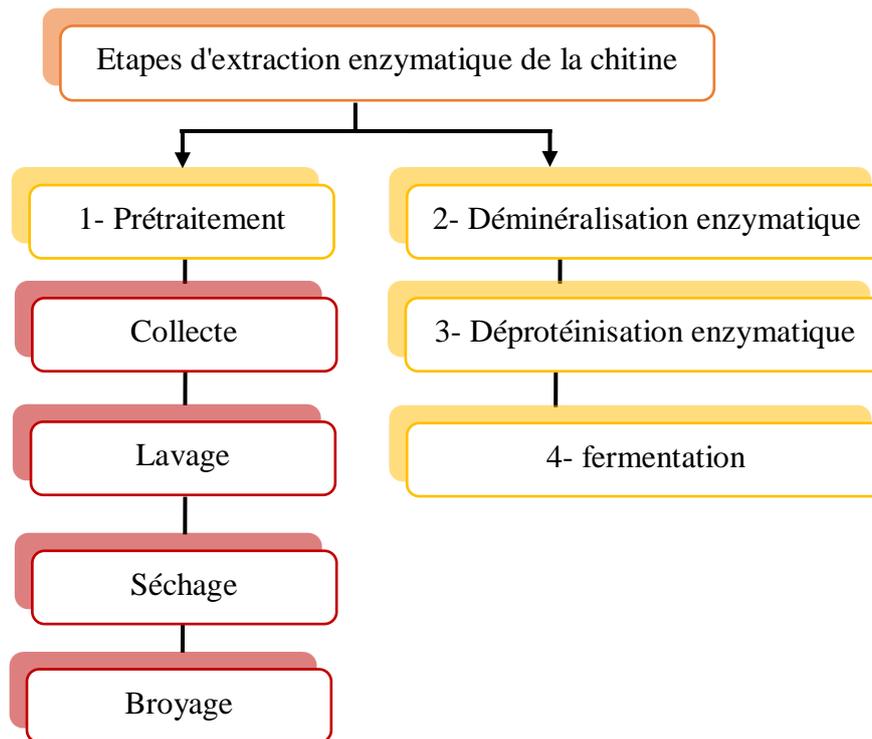
- **Décoloration**

La dernière étape de la préparation de la chitine est la décoloration (blanchiment), dont le but est d'éliminer les traces de pigments résiduels, qui s'effectue grâce à des oxydants tels que : (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, NaOCl, etc.).

**REMARQUE** : La filtration, le lavage et le séchage sont nécessaires après chaque étape.

#### B. Extraction biologique (enzymatique) de la chitine

L'extraction biologique est une autre méthode d'extraction de la chitine des coquilles de crustacés. Il résout les problèmes environnementaux associés aux traitements acides et alcalins. Les avantages des méthodes biologiques incluent une plus grande reproductibilité dans la production de chitine. De plus, les méthodes biologiques présentent des limites. Sur la figure 1.9 le protocole expérimental est représenté [19].



**Figure1.9** : Procédé d'extraction enzymatique de la chitine.

### C. Extraction par activation micro-ondes de la chitine

Pour la première fois, une méthode rapide, simple et efficace de préparation de chitine a été développée utilisant l'irradiation micro-ondes en deux étapes d'extraction : déminéralisation et déprotéinisation. En effet, la durée de l'étape classique de déminéralisation thermique, qui est d'environ 35 minutes, peut être raccourcie à seulement 8 minutes tout en conservant la même efficacité que la méthode classique. Il en va de même pour l'étape de déprotéinisation, dont la durée est réduite de 72 heures à 8 minutes. De plus, la technologie micro-ondes peut constituer une excellente alternative au chauffage thermique traditionnel, car elle peut augmenter les vitesses de réaction, raccourcir les temps de réaction, augmenter les rendements, économiser de l'énergie et réduire les réactions secondaires [20].

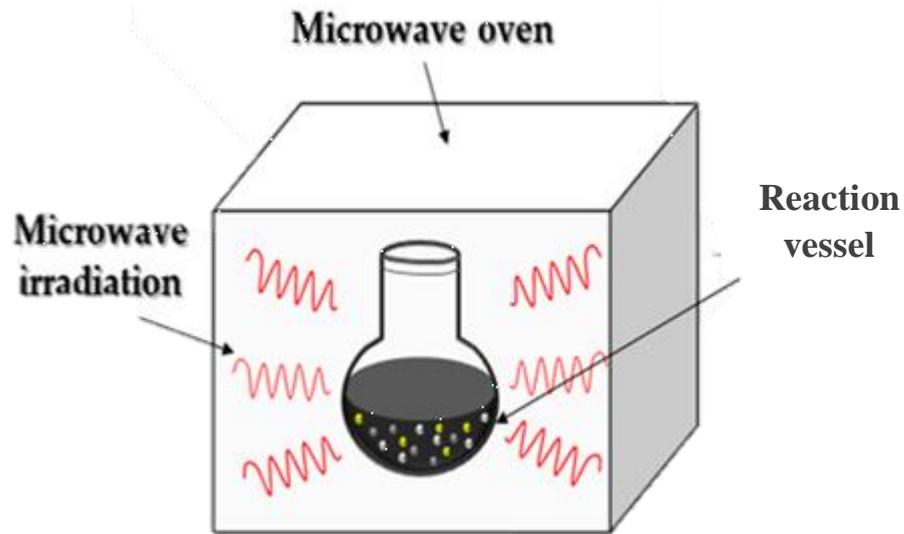


Figure1.10 : Micro-ondes.

## 2ème étape : Désacétylation de la chitine

La chitine contient des groupes acétyles, ce qui limite son utilisation dans diverses applications, c'est pourquoi ces groupes doivent être éliminés pour obtenir un chitosane dont la qualité dépend du nombre de groupes acétyles restants (degré d'acétylation).

La désacétylation se fait par voie chimique, enzymatique, par ultrason ainsi par micro-onde.

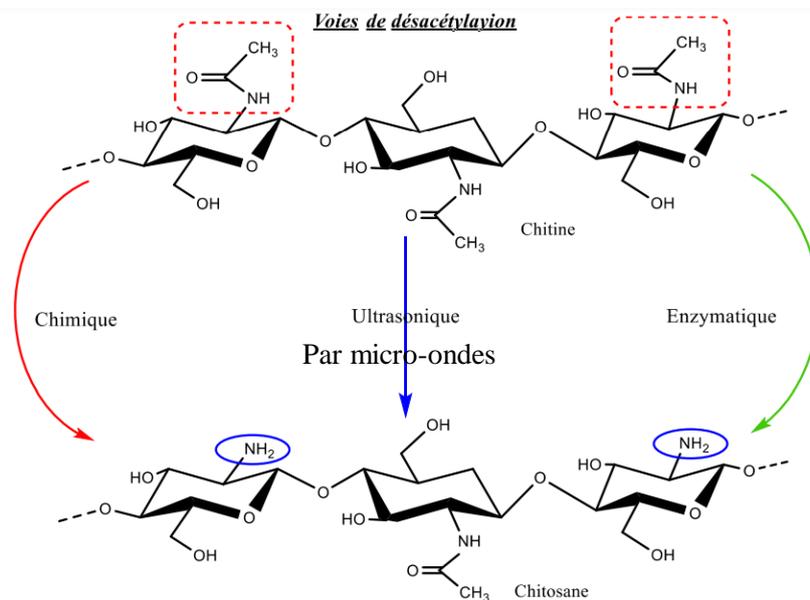


Figure1.11 : voies de désacétylation de chitine.

### 1- Voie enzymatique

Le processus enzymatique est basé sur l'utilisation des enzymes chitine désacétylase extraites des champignons (*Mucor rouxii*, *Absidia coerulea*, *Aspergillus nidulans*). L'enzyme de désacétylation de la chitine agit comme un catalyseur pour hydrolyser les liaisons N-acétamide. Cette enzyme est thermiquement stable et a une affinité de liaison avec les polymères N-acétyl-D-glucosamine à liaison  $\beta$ -(1, 4) [19].

### 2- Voie chimique

Au cours du processus de désacétylation, le groupe acétyle de la chitine est converti en groupes hydroxyle (OH) et amino (NH) du chitosane, ce qui peut conduire à un raccourcissement excessif de la longueur de la chaîne du polymère. Par conséquent, en faisant varier la durée du traitement alcalin et l'augmentation de la température, différents chitosanes peuvent être obtenus à partir de la même chitine. Le rendement de désacétylation et la qualité du chitosane varient selon :

- L'origine de la matière première utilisée (crevettes, crabes, calamars,),
- Les conditions opératoires d'extraction : la température, la durée, la concentration d'alcalin, la densité de la chitine et la taille des particules [19].

### 3- Voie ultrasonique

L'application d'ultrasons de haute fréquence permet la désacétylation de la chitine pour obtenir du chitosane de qualité supérieure avec un degré d'acétylation inférieur à 10% qui est utilisé comme ingrédient alimentaire et pharmaceutique, comme engrais et dans de nombreuses autres applications industrielles [19].

Avantages de la production du chitosane par ultrasons :

- Rendement plus élevé du Chitosane,
- Qualité supérieure,
- Temps réduit,
- Température de processus plus basse,
- Respectueux de l'environnement.

### 4- Voie micro-onde :

Contrairement au chauffage conventionnel, où les réactifs sont activés lentement par une source de chaleur externe conventionnelle, le chauffage par micro-ondes se lie directement aux

molécules de l'ensemble du mélange réactionnel, entraînant une augmentation rapide de la température.

Dans cette étape, la désacétylation de la chitine a été réalisée en utilisant les mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans le chauffage conventionnel ; la différence était que le temps de réaction était réduit à seulement 8 minutes [20].

### 1.8.7. Caractérisation du chitosane

#### ❖ Degré de Désacétylation (DD)

Le degré de désacétylation (DD) représente le rapport des unités amine-D glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques.

Le degré de désacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Cela affecte non seulement les propriétés chimiques et physiques du chitosane, mais également la biodégradation et l'activité immunitaire du chitosane.

Au cours des trois dernières décennies, de nombreuses méthodes de détermination du DD ont été développées, notamment la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie ultraviolette, la résonance magnétique nucléaire, le titrage colloïdal et le titrage potentiométrique. Cependant, la méthode la plus simple reste la méthode de spectroscopie infrarouge [15].

#### ❖ Masse moléculaire

La masse moléculaire (MM) du chitosane est la deuxième principale caractéristique après la DD. Sa détermination qui nécessite la mise en solution du polymère, peut se faire par des mesures viscosimétriques ou par chromatographie par perméation de gel couplée à des techniques de détection comme la mesure du degré de rotation du plan de polarisation de la lumière ou de sa diffraction.

La valeur de la MM d'un chitosane dépend intimement du procédé de fabrication car, celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production [15].

#### ❖ La viscosité

Comme la plupart des polysaccharides, le chitosane est semi-rigide en raison de la présence de liaisons glycosidiques  $\beta$  (1-4), ce qui augmente considérablement la viscosité de la solution. La viscosimétrie est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la viscosité, utilisant la relation Mark-Houwink et sukurada, connaissant les paramètres  $a$  et  $k$  :

$$[\eta] = kMa \quad (1.11)$$

Avec :

$[\eta]$  : La viscosité intrinsèque,

M : le poids moléculaire moyen du polymère,

K et a : paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

La viscosité est une propriété physique caractéristique de tous les fluides qui résulte de collisions entre des particules fluides se déplaçant à des vitesses différentes, entraînant une résistance à leur mouvement [15].

La viscosité du chitosane dépend de plusieurs facteurs :

- DDA : Plus il y a de désacétylation, plus il y a de groupes amines libres, plus la solubilité et la viscosité du chitosane sont grandes.
- MM : La viscosité intrinsèque augmente avec l'augmentation de MM.
- Température : la viscosité diminue à mesure que la température augmente.
- pH : Plus la valeur du pH est basse, plus la viscosité est élevée.

### 1.8.8. Propriétés du chitosane

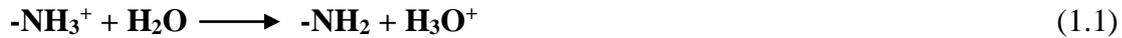
#### ❖ Solubilité

D'une manière générale, la solubilité du chitosane dépend de la valeur DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la répartition des groupements acéty le long de la chaîne macromoléculaire. Généralement, le chitosane avec un DD supérieur à 70 % est utilisé pour augmenter sa solubilité. Le tableau 1 donne la corrélation entre la valeur DD et la solubilité du chitosane, et la solubilité du chitosane augmentée avec la diminution de la masse molaire.

**Tableau 1.4** : corrélation entre les valeurs DD et la solubilité du chitosane à pH 6.

DD(%)	Solubilité du chitosane
> 75	Parfaite
= 50	Moyen
< 40	Faible

Le chitosane est soluble dans les acides dilués en raison de la protonation de ses groupes fonctionnels amine après l'équilibre.



$$K_a = \frac{[-\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[-\text{NH}_3^+]} \quad (1.12)$$

Plus le milieu est acide, plus le groupe amine est protoné et favorise donc la solubilité du chitosane. En effet, le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Puisqu'il ne peut pas hydrater le matériau, il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés. L'acide le plus couramment utilisé pour préparer des solutions de chitosane est l'acide acétique dilué (0,1 à 1 %) [21].

#### ❖ Cristallinité

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés, telles que l'accessibilité des sites au sein de la chaîne macromoléculaire, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés de diffusion [10].

Le chitosane est une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique. Deux types de chitosane sont connus : le chitosane I (faible DD, forme sel), qui est plus désordonné que le chitosane II (forte DD, forme amine libre) [15].

#### ➤ **Autres propriétés du chitosane**

Ces propriétés variant selon la valeur du DDA du polymère

#### ❖ Propriétés physico-chimiques

- Structure D-glucoamine rigide et semi-cristalline,
- Aminopolysaccharide linéaire,
- La teneur en azote élevée,
- Capacité à former des liaisons hydrogène (pouvoir gélifiant),
- Réactivité des groupements amino,
- Base faible (PKa=6.3) (caractère nucléophile de la fonction amine),
- Insoluble dans les solvants organiques,
- Soluble dans les solutions acides diluées,
- Nombreux groupements réactifs (activation chimique),
- Conductivité ionique [22].

#### ❖ Propriétés poly électrolytes du chitosane en milieu acide

- Polyamine cationique (interactions avec des molécules anioniques),
- Forte densité de charge,

- Excellent flocculant,
- Propriétés chélatantes et complexantes,
- Propriétés d'encapsulation,
- Matériaux pour l'isolation de la biomolécule [22].

❖ Propriétés biologiques

- Non toxique Biodégradable,
- Biocompatible (hémobiocompatible, absorbante, non fermentescible),
- Bioadhésif (mocu-adhésivité, formation de film biologique),
- Bioactif (activités antimicrobienne et antifongique, agents antiulcère et antitumorale, propriétés anticoagulantes et anticholestérol) [22].

### **1.8.9. Applications de la chitine et du chitosane**

Le chitosane est moins cristallin que la chitine, ce qui explique que ses applications soient bien plus larges que la chitine, d'autant qu'il est essentiellement extrait de la chitine. La solubilité du chitosane est donc La solution acide et la présence d'un grand nombre de groupes amine la rend plus réactive et plus sensible aux modifications chimiques. Depuis les années 1970, la production et l'utilisation industrielle de la chitine et du chitosane n'ont cessé de croître. Actuellement, la chitine et le chitosane ont un large éventail d'applications en raison de leur poids moléculaire, de leur charge cationique, de leurs propriétés filmogènes et de leur adsorption des métaux lourds. à l'agriculture, au traitement de l'eau, au papier et aux cosmétiques, à l'industrie pharmaceutique et Biotechnologie [22].

#### A. Domaine de traitement des eaux

Les propriétés poly électrolytiques, chélatrices et complexantes du chitosane en font un bon candidat pour les applications environnementales dans le traitement des eaux usées. Le chitosane est disponible sous forme solide et en solution. L'application repose sur les propriétés polycationiques du polymère en milieu acide, dont l'efficacité varie en fonction de la concentration en polymère et du pH du milieu. Cependant, la solubilité du chitosane en milieu acide ouvre la porte à de nombreuses applications dans le traitement des eaux dans les domaines de la coagulation-floculation, de la chélation, de l'adsorption ou de l'ultrafiltration assistée par complexation. Le chitosane peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres coagulants tels que les sels métalliques d'aluminium ou de fer.

Le grand intérêt de l'utilisation de ce composé d'origine biologique comme flocculant vient du fait qu'il est biodégradable et pratiquement non toxique. Actuellement, les particules colloïdales, telles que les protéines ou les huiles, sont éliminées dans la plupart des cas par un

procédé de précipitation par coagulation chimique utilisant du sulfate d'aluminium ou du chlorure de poly-aluminium, deux coagulants efficaces et peu coûteux. Cependant, l'utilisation de ces sels d'aluminium peut entraîner une augmentation des niveaux d'aluminium dans l'eau potable, ce qui peut avoir des effets considérables à long terme sur la santé humaine. Si la concentration en aluminium est trop élevée, elle peut également avoir un impact négatif sur l'environnement naturel. Actuellement, la moitié des cas de traitement des eaux usées au Japon utilisent des procédés de coagulation et de floculation avec ajout de chitosane, tandis que les proportions varient dans certains autres pays asiatiques. En Amérique du Nord, son utilisation est cependant quasi inexistante [21].

## **1.9. Généralité sur l'argent colloïdal**

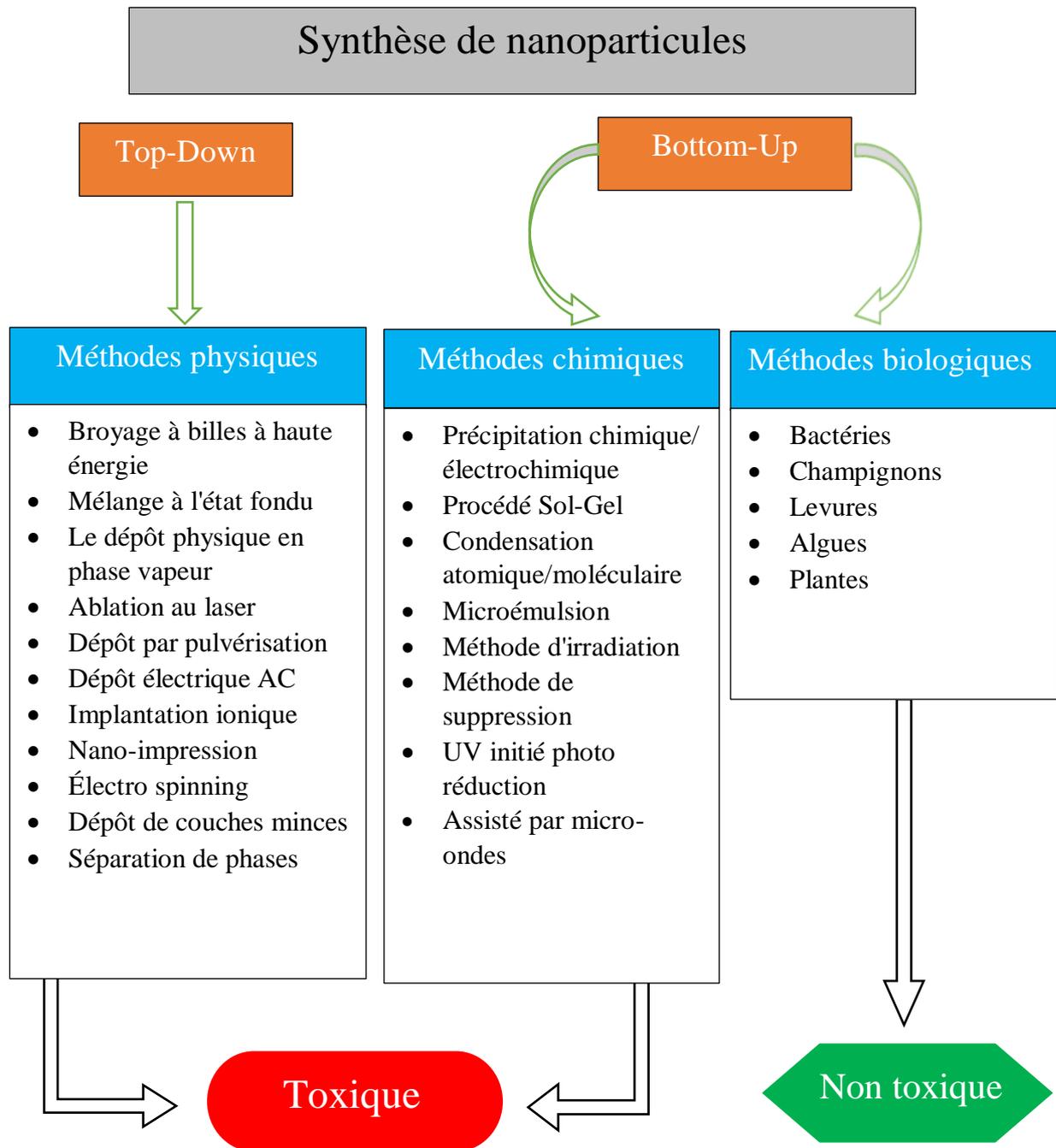
### **1.9.1. L'argent colloïdal**

L'argent colloïdal est une solution composée d'ions d'argent et de particules d'argent colloïdales, c'est-à-dire en suspension dans une solution aqueuse. Leur concentration varie selon la méthode de fabrication. Il agirait comme un antibiotique naturel.

Le but de la préparation de solutions d'argent est d'obtenir des nanoparticules d'argent de forme, de taille et de surface contrôlées, déterminant la stabilité et les propriétés fonctionnelles précises. Ils seront utilisés dans diverses applications biomédicales telles que : les pansements et bandages, les vêtements, les cosmétiques, vendus en grande quantité, et même comme précurseurs pour la synthèse de nano composites d'argent colloïdal et de polymères [23].

### **1.9.2. Méthodes de synthèse des nanoparticules**

La synthèse des nanoparticules fait appel à des méthodes chimiques, physiques et biologiques [24].



**Figure1.12** : Synthèse des nanoparticules.

### 1.9.3. Applications des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) ont de nombreuses applications en raison de leur activité antibactérienne et leur grande surface spécifique.

**Tableau1.5** : Applications des nanoparticules d'argent.

Médical et Santé	Utilisé dans les pansements, les désinfectants et les dispositifs médicaux pour ses propriétés antibactériennes. Ils sont également utilisés dans la recherche médicale, diagnostique et thérapeutique [25].
Textiles	Utilisé dans les vêtements pour ses propriétés antibactériennes et peut être utilisé dans les vêtements de sport et médicaux [26].
Cosmétiques	Ajoutés aux cosmétiques pour prolonger leur durée de vie et améliorer leur sécurité [27].
Industrie alimentaire	Utilisé dans les films d'emballage pour prolonger la durée de conservation des aliments et maintenir l'hygiène dans les équipements de transformation des aliments [28].
Traitement de l'eau	Utilisé dans les filtres et les membranes pour purifier l'eau en éliminant les contaminants [29].
Applications industrielles	Utilisé dans la fabrication de circuits électroniques, d'électrodes, de capteurs et comme catalyseurs dans des réactions chimiques [28].

## CHAPITRE 2

### MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous décrivons tous le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser les différentes parties expérimentales de ce travail à savoir l'extraction de la chitine à partir des os de poulet, sa transformation chimique par désacétylation en chitosane, la synthèse verte de l'argent colloïdal (AgNps) et la modification du chitosane ainsi synthétisé afin d'élaborer un nouveau matériau (billes composites chitosane/PVA/AgNps) pour une application dans l'élimination de bleu de méthylène par adsorption. En fait, plusieurs méthodes ont été employées pour la caractérisation de nos produits préparés à savoir : IR, UV-Visible, DLS, TDS et DRX.

#### 2.1. Matériels utilisés

##### A. Réactifs utilisés

**Tableau 2.1** : regroupe les produits chimiques et leurs propriétés utilisés dans notre travail.

Produit chimique	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de Sodium	Peroxyde D'hydrogène	Acide acétique	Nitrate d'argent	Polyvinyle alcool
Formule chimique	HCl	NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	Ag NO <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> CH(OH)] <sub>n</sub>
Masse moléculaire (g/mol)	36.5	40	34.01	60.05	169.87	26300-30000
Densité	1.18		1.11	1.049	4.35	1.19
Pureté %	35-37	98	30	99	> 99,9 %	
pH	2-1	13.5	7	4.76	2	5-6,5

##### B. Équipements et verreries utilisés

- Mélangeur magnétique,
- Appareil à micro-ondes,
- Balance,
- Centrifugeuse,
- Bécher,

- Ballon monocol

## 2.2. Extraction et caractérisation du chitosane

Les os de poulet proviennent d'un abattoir local de l'État de Blida et sont complètement séparés de la viande à l'aide d'outils tranchants et lavés à l'eau froide [30].



**Figure 2.1** : Os de poulet.

Pour préparer le chitosane, les os ont été d'abord purifiés à l'aide d'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 4 %, séchés dans une étuve à 100 °C pendant 6 h, puis broyés dans un mortier.



**Figure 2.2** : Purification des os de poulet et séchage.

Les étapes de base de la préparation du chitosane sont quatre [31] :

### a. Déprotéinisation

Nous mettons la poudre dans un Ballon monocol et ajoutons une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium (NaOH) (dans un rapport de 1:10) (c'est-à-dire que pour 1 g de matière première, il y a 10 ml d'hydroxyde de sodium à 10 % solution). Au cours de ce processus, l'échantillon est chauffé dans un four à micro-ondes pendant 8 minutes à une puissance de 450 W.

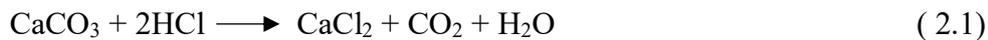
Ensuite, nous procédons à un rinçage répétitif jusqu'à pH=7 et nous récupérons le solide par séparation. Ensuite, nous le mettons au four à 80 C° jusqu'à ce qu'il sèche.



**Figure 2.3 :** Etape de déprotéinisation des os de poulet.

### **b. Déminéralisation**

Après prétraitement (lavage et séchage), nous mettons la poudre dans un Ballon monocol et ajoutons 2% d'acide chlorhydrique (HCl) dans un rapport de 1:15. Au cours de ce processus, l'échantillon est chauffé dans un four à micro-ondes pendant 8 minutes à une puissance de 450 W. la réaction produit un dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première, le système doit être ouvert. Ensuite, nous le nettoyons (jusqu'à pH=7) et le filtrons pour séparer les solides des liquides. Ensuite, nous le mettons au four à 80°C jusqu'à ce qu'il sèche.



### **c. Blanchiment**

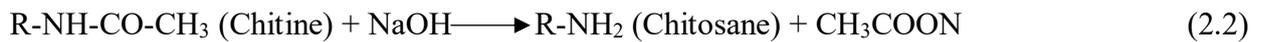
Cette étape consiste à éliminer le pigment des os de poulet. Pour obtenir une chitine presque blanche, ajoutez la matière sèche obtenue à l'étape précédente à 10 % de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dans un rapport de 1 :10 (p/v). Laisser reposer 40 minutes sous agitation magnétique. Égoutter, laver à l'eau distillée et sécher au four à 80°C.

Le nouveau poids de la coupelle contenant le produit permet de déduire le rendement massique d'après la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{masse de l'échantillon après réaction}}{\text{masse de l'échantillon avant réaction}} \quad (2.1)$$

#### d. Désacétylation

Le chitosane a été préparé par désacétylation de la chitine extraite en utilisant une solution forte de NaOH (40 %) dans un rapport de 1 :20. Dans cette étape, l'échantillon est chauffé dans un four à micro-ondes d'une puissance de 450 W pendant 10 min sans oublier de fermer par un papier film pour bien réussir cette étape. Il est ensuite nettoyé (jusqu'à pH=7) et filtré pour séparer les solides du liquide. Ensuite, nous le mettons au four à 80°C jusqu'à ce qu'il soit sec.



**Figure 2.4** : Chitosane obtenu.

#### 2.2.1 Spectrométrie Infra-Rouge (IR)

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations sur les énergies de liaisons des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons à l'intérieure d'une structure. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900, sur une gamme de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres FTIR ont été pris dans les conditions suivantes. Une quantité de 0.05 mg de la chitine ou de chitosane en poudre a été mélangée à 100 mg de KBr et pressée sous forme de pastille sous une pression de 1 GPa.

### 2.2.2. La détermination de degré de désacétylisation (DDA)

La méthode la plus simple et la plus rapide pour calculer le DDA est la spectroscopie IR. Le DDA des échantillons a été déterminé en utilisant la formule ci-dessous :

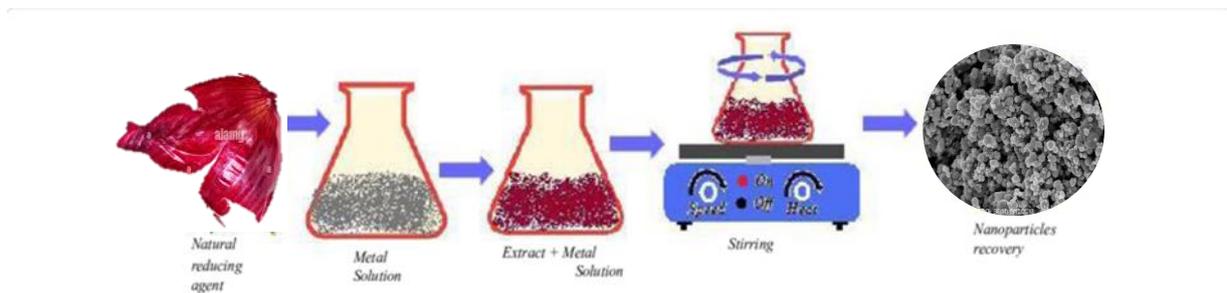
$$DDA \% = 100 - \left[ \frac{A_{1320}/A_{1420} - 0,3822}{0.03233} \right] \quad (2.2)$$

A1320 : absorbance à 1320 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'amide III.

A1420 : absorbance à 1420 cm<sup>-1</sup> correspondant à la déformation symétrique de CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>.

### 2.3. Préparation de l'argent colloïdal et caractérisation

Ces dernières années, la synthèse verte de nanoparticules métalliques (NP) a attiré l'attention de la communauté scientifique car ces protocoles sont moins chers et plus respectueux de l'environnement que les méthodes de synthèse standards. Dans ce chapitre, nous rapportons une méthode verte et simple pour synthétiser des nanoparticules d'argent en utilisant une solution aqueuse d'extrait de peau d'oignon comme agent bio-réducteur [32].



**Figure 2.5 :** Synthèse de nanoparticules à partir d'extrait végétal.

#### 2.3.1. Description de pelure d'oignon

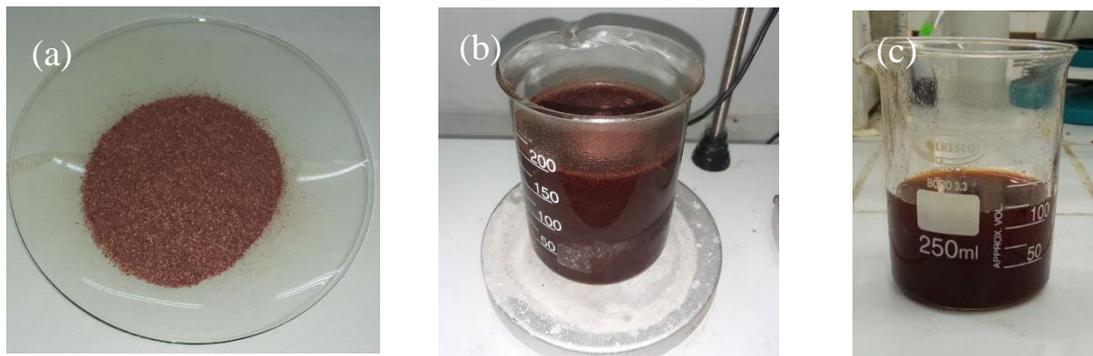
Très appréciés en cuisine pour leur saveur inhabituelle, les oignons cachent de nombreux avantages dans leurs multiples couches. Après la tomate, l'oignon est l'une des cultures les plus importantes au monde. Sa pelure, très riche en antioxydants, est également un puissant antibactérien et contient du potassium, du zinc, du phosphore, de la vitamine C et du fer, ainsi que des composés phénoliques tels que des flavonoïdes, de la quercétine et des glycosides, ce qui en fait une source alternative d'agents réducteurs dans la synthèse de nanoparticules d'argent [33].



**Figure 2.6** : les Pelures d'oignons.

### 2.3.2 Préparation de l'extrait aqueux de pelure d'oignon

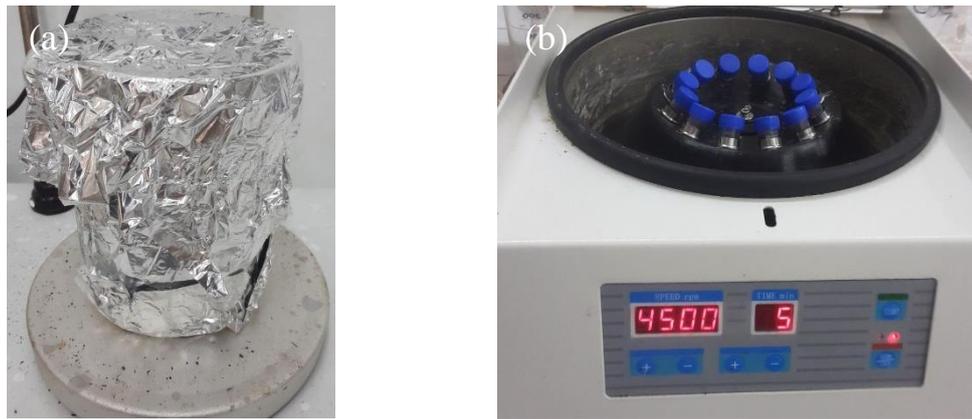
Les pelures d'oignon locales récupérées ont été lavé trois fois avec de l'eau distillée (3 x 100 ml), séchées (10 g), broyées et placées dans un bécher. Ensuite, 200 ml d'eau distillée ont été ajoutés au bécher contenant les pelures d'oignon et chauffés à 60°C pendant 30 minutes. Après refroidissement, la solution a été filtrée par centrifugation et le filtrat a été conservé dans un flacon de réactif dans un réfrigérateur à 4°C pour une utilisation ultérieure [5].



**Figure 2.7** : a) la poudre de pelure d'oignon, b) la préparation d'extrait, c) extrait aqueux.

### 2.3.3. Préparation de Ag NPs

0,05 mol de solution d' $\text{AgNO}_3$  a été ajouté goutte à goutte à une solution contenant un extrait aqueux de pelure d'oignon dans un rapport 4:6 et le mélange a été chauffé à 60 °C pendant 30 minutes. Le mélange a ensuite été agité à 350 RPM. Le mélange contenant les nanoparticules a été recouvert avec une feuille d'aluminium. Après 48 heures, nous l'avons centrifugé 5 fois.



**Figure 2.8** : a) la préparation de AgNps, b) la centrifugation de la solution AgNps.

#### 2.3.4. Caractérisation

- **Ultra- violet visible**

La bande d'absorption des Ag NPs synthétisés a été mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible dans l'intervalle [200-600 nm], L'échantillon analysé a été préparé en diluant 1 ml d'Ag NPs dans 2 ml d'eau distillée.

- **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.

- **Dynamique de diffusion de lumière DLS**

La diffusion dynamique de la lumière ou Dynamic Light Scattering (DLS) est une technique d'analyse en solution permettant de déterminer le diamètre hydrodynamique de particules ainsi que la distribution des tailles des particules dissoutes dans un solvant. Trois types de mesures peuvent être faites : la taille de particules (entre 0,6 nm et 6  $\mu\text{m}$ ), le potentiel Zeta et les masses molaires des polymères. La concentration maximale d'un analyte en solution peut aller jusqu'à 40 %. L'opacité et l'homogénéité de l'échantillon affectent aussi la précision de la mesure.

- **Total des solides dissous TDS**

Le TDS est un acronyme anglais pour Total Dissolved Solid, ce qui signifie total des solides dissous. En d'autres mots, il s'agit de mesurer la quantité de particules autre que l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Celle-ci s'exprime en PPM (particules par millions) ou en mg/l. Ces particules sont de tous les types : minéraux, bactéries, virus, métaux lourds, chlore, autre particules organiques et inorganiques.



**Figure 2.9** : Total des solides dissous TDS.

## **2.4. Etapes d'élaboration des billes composites (chitosane/PVA/AgNps) et leur caractérisation**

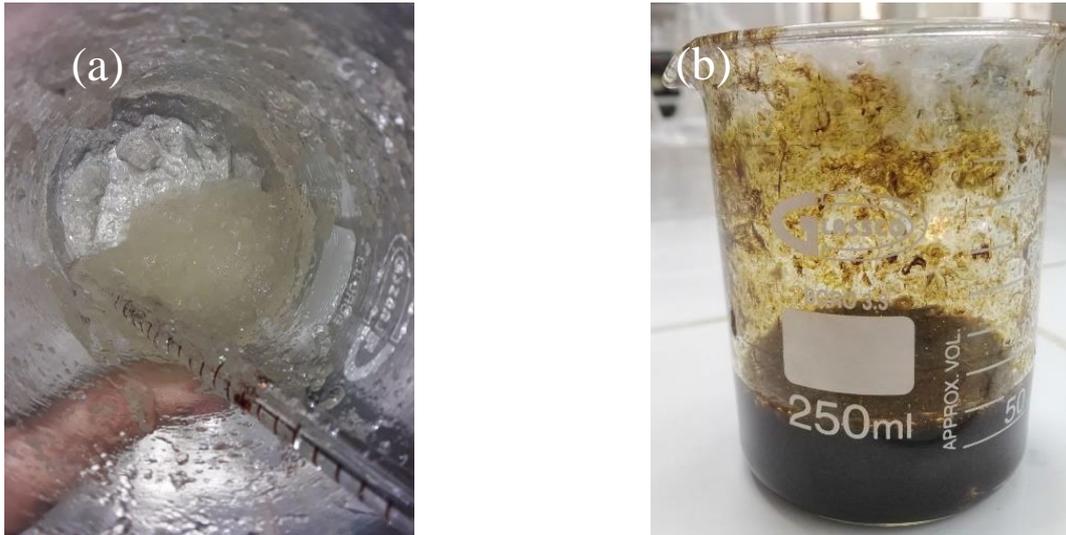
### **2.4.1. Préparation de la solution (gel)**

Dissoudre 1 g de chitosane dans 30 ml d'une solution d'acide acétique à 1%. Remuer le mélange avec un agitateur magnétique jusqu'à ce que les solides soient complètement dissous. La solution de chitosane ainsi préparée a été laissée au repos jusqu'à ce que les bulles formées lors de l'agitation soient complètement éliminées. La solution de chitosane obtenue était translucide et visqueuse.

100 ml de ED ont été ajoutés à 0,1 g de poudre de PVA et agités à 70 °C jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

La solution de chitosane (50/50% en poids) a été ajoutée à la solution de PVA sous forte agitation pour obtenir une solution homogène de chitosane/PVA.

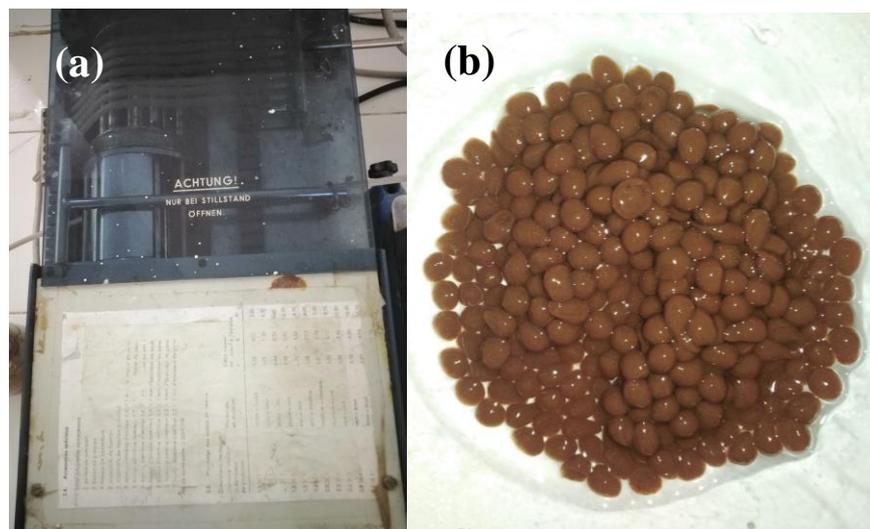
Ensuite, les AgNPs ont été ajoutés à la solution PVA/chitosane (40/60% en poids) sous agitation pendant 24 heures [5].



**Figure 2.10** : a) la solution gel de chitosane ; b) le mélange visqueux (chitosane/PVA/AgNps)

#### 2.4.2. Préparation des billes composites

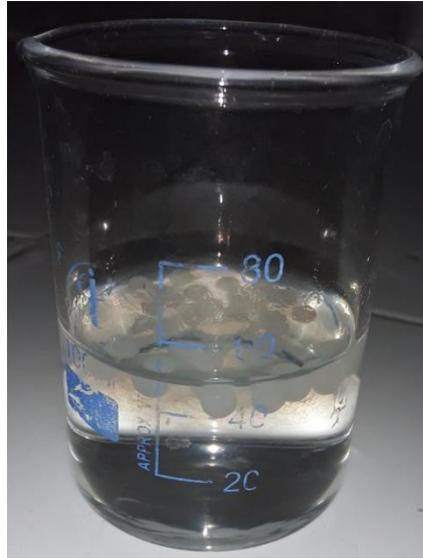
Ensuite, on a versé goutte à goutte le mélange visqueux (chitosane/PVA/AgNps) à l'aide d'une pompe péristaltique dans 500ml de solution de NaOH de concentration (0,5M) en agitation moyenne et continue afin d'éviter la coalescence des billes. Les billes obtenues ont été placées dans la soude pendant une durée de 24 heures. Les billes récupérées, ont été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres. Ensuite, les billes ont été séchées à température ambiante (séchage libre).



**Figure 2.11** : a) Pompe péristaltique ; b) les billes humides.

On a préparé aussi des billes de chitosane par dissolution de 0,5g dans 50ml d'acide acétique (1%).

Ensuite, on a versé goutte à goutte la solution visqueuse de chitosane à l'aide d'une pompe péristaltique dans 500ml de solution de NaOH de concentration (0,5M) sous agitation moyenne et continue pendant 24 heures.



**Figure 2.12** : Les billes du chitosane humide.

### 2.4.3. Caractérisation des billes

- **Point de charge nulle (pHPZC) des billes (chitosane/PVA/AgNps)**

Le pHPZC ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Une méthode simple et rapide pour déterminer le pHPZC à l'aide de la méthode de dérivé du pH qui consiste à placer 10 ml de l'eau distillée en bécher et d'ajuster le pH de chacun, (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M). Après avoir ajusté le pH de la solution, on a ajouté des quantités de 10 mg de billes. Il est nécessaire de laisser les suspensions se mélanger pendant 24 heures à température ambiante pour évaluer le pH final. Le point de pH final en fonction du pH initial est le point où la courbe pH final intercepte la ligne pH final=pH initial.

## **2.5. Procédure expérimentale du processus d'adsorption**

Peu importe le paramètre étudié, toutes les expériences d'adsorption du bleu de méthylène ont été effectuées en mode batch. Les étapes de l'adsorption du BM par les billes composites (chitosane/PVA/AgNps) ont été suivies :

- Incorporation d'une quantité connue (g) de l'adsorbant dans la solution du polluant (BM) de concentration et volume connus.
- Le pH des échantillons C'est fait ajuster en utilisant une solution d'acide chlorhydrique ou une solution de soude à des concentrations pertinentes. Les échantillons doivent être agités à une vitesse précise à température ambiante.
- Séparation des billes de la solution au temps (t) choisi par centrifugation, le temps initial correspond au moment où le colorant entre en contact avec les billes.
- Analyse du filtrat pour évaluer la concentration résiduelle.

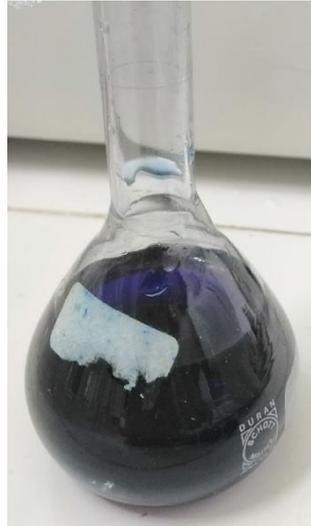
### **2.5.1. Méthode de dosage**

Les concentrations en colorant résiduel ont été déterminées par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant un spectrophotomètre UV-visible « SHAMIDZU de type 1280 » à 655 nm.

### **2.5.2. Préparation de l'adsorbat « Bleu de méthylène »**

#### **a) Préparation de la solution mère du BM**

La solution mère du BM a été préparée par dissolution de la poudre du BM dans l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Une solution d'une concentration initiale de 100 mg/L est obtenue. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.



**Figure 2.13** : Solution mère de bleu de méthylène.

### **b) Courbe d'étalonnage du BM**

Pour tracer la courbe d'étalonnage du BM, des dilutions à partir de la solution mère ainsi préparée ont été effectuées en utilisant des fioles jaugées de 25 ml. A l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, les absorbances des solutions filles (étalons) ont été déterminées à une longueur d'onde de 655 nm.

#### **2.5.3. Calcul des paramètres d'adsorption**

Le rendement d'élimination du colorant a été calculé par l'équation :

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2.3)$$

La quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (capacité d'adsorption) a été calculé par l'équations :

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad (2.4)$$

Avec :

Q : quantité d'adsorbée en mg/g,

$C_i$  : la concentration initiale de la solution de BM en mg/l,

$C_f$  : la concentration calculée d'après la courbe d'étalonnage en mg/l,

m : la masse de l'adsorbant en g,

V : le volume de la solution en L,

R (%) : le rendement de l'adsorption.

#### 2.5.4. Etude paramétrique

Dans le but d'améliorer les performances d'adsorption du BM sur les billes composites (chitosane/PVA/AgNps), il a été démontré que certains paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption. Les paramètres clés analysés sont les suivants :

- Effet de pH de la solution du colorant,
- La concentration initiale de la solution du colorant,
- La quantité de l'adsorbant,
- Le temps de contact,
- La vitesse d'agitation,
- Effet de Température (°C).

##### a) Effet du pH de la solution du BM

Afin d'étudier l'effet de la valeur du pH sur la capacité d'adsorption des billes composites (chitosane/PVA/AgNps) sur BM, une série d'expériences d'adsorption avec des valeurs de pH variant de 2 à 12 ont été réalisées. Le pH a été ajusté à ces valeurs à l'aide d'une solution de HCl (0,5 M) pour un pH acide et de HCl (0,5 M) pour un pH basique. D'autres paramètres sont définis comme constantes comme suit :

- Volume de la solution du BM : 10 ml,
- Concentration initiale du BM : 50 mg/L,
- Masse des billes : 10 mg,
- Vitesse d'agitation : 200 trs/min,
- Temps de contact : 2h,
- Température ambiante.

##### b) Effet de la concentration initiale du BM

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du contaminant, des billes composites (chitosane/PVA/AgNps) d'une masse de 10 mg ont été introduites dans un volume de 10 ml de solutions de BM et au pH de la solution (9,9) de différentes concentrations (5, 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L). Agiter la solution à température ambiante à une vitesse d'agitation de 200 tr/min pendant 2 h.

##### c) Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de masse adsorbant a été réalisé en agitant 10 ml de solution de BM à 28 mg/L et de solution pH (9,9) avec différentes masses d'adsorbant (billes composites) de 5 à 200 mg.

(5 ; 10 ; 20 ; 50 ; 100 et 200 mg) sous agitation continue à 200 tr/min pendant 2 h à température ambiante.

d) Effet de temps de contact (Cinétique d'adsorption)

Les études concernant la cinétique d'adsorption ont été menées à température ambiante, 100 mg des billes composites (chitosane/PVA/AgNps) ont été mélangés à 10 ml de solution de BM avec une concentration initiale de 28 mg/L et au pH de la solution (9,9). Les mesures sont effectuées à différents temps de contact de 5 min à 48 h.

e) Effet de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'effet de ce paramètre, 100 mg de billes composites (chitosane/PVA/AgNps) ont été mélangés à 10 ml de solution de BM avec une concentration initiale de 28 mg/L à température ambiante et des tests d'adsorption ont été réalisés. Le pH de la solution (9,9) a été maintenu pendant 100 min. La vitesse d'agitation variait de 150 tr/min à 250 tr/min par pas de 50 tr/min.

f) Effet de Température

Pour l'étude de l'influence de la température sur la quantité de colorant adsorbé, des solutions de 10 ml contenant l'adsorbat à une dose de 28 mg/l et au pH de la solution (9,9) à différentes températures ont été mises en contact avec 100 mg d'adsorbant et agitées pendant 100 min a vitesse d'agitation de 250 tr/min.

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présentera les résultats obtenus lors de cette étude. Nous aborderons la caractérisation du chitosane, de l'argent colloïdal (AgNps) et des billes composites (chitosane/PVA/AgNps). Par la suite, nous présenterons les résultats concernant l'analyse des effets de divers paramètres physico-chimiques (pH, concentration initiale, masse de l'adsorbant, temps de contact, vitesse d'agitation et température) sur l'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites (chitosane/PVA/AgNps) et d'autre « chitosane, PVA, AgNps ». De plus, nous effectuerons une modélisation des cinétiques d'adsorption.

#### 3.1. Caractérisation du chitosane

##### 3.1.1. Os de poulet préparé

Pour cette étude la matière première utilisée est un os de poulet après le séchage comme il est illustré dans la figure 3.1.



**Figure 3.1** : Os de poulet après le séchage.

##### 3.1.2. Chitine préparée

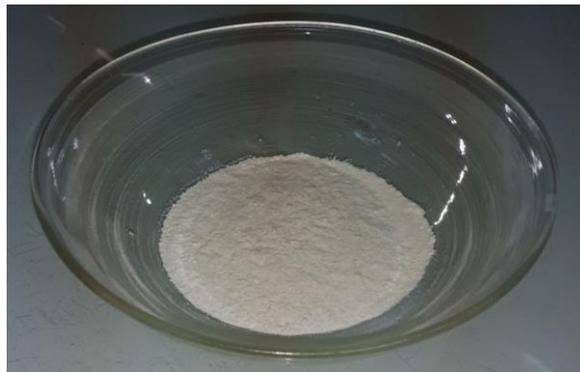
La figure 3.2 illustre la chitine extraite, tandis que le rendement massique après l'extraction de la chitine est de : 6,84%.



**Figure 3.2 :** Chitine Produit.

### **3.1.3. Chitosane préparé**

Le chitosane a été synthétisé par désacétylation de la chitine extraite après traitement à l'hydroxyde de sodium (40 %). Le chitosane obtenu est d'un blanc. Un rendement massique de 57,18% a été observé après désacétylation de la chitine. Le chitosane produit est illustré dans la figure 3.3 ci-dessous.



**Figure 3.3 :** Chitosane après broyage.

### **3.1.4. Analyse de la chitine extraite par spectrométrie infrarouge (IR)**

Le spectre obtenu par spectroscopie Infrarouge pour la chitine est présenté dans la figure 3.4.

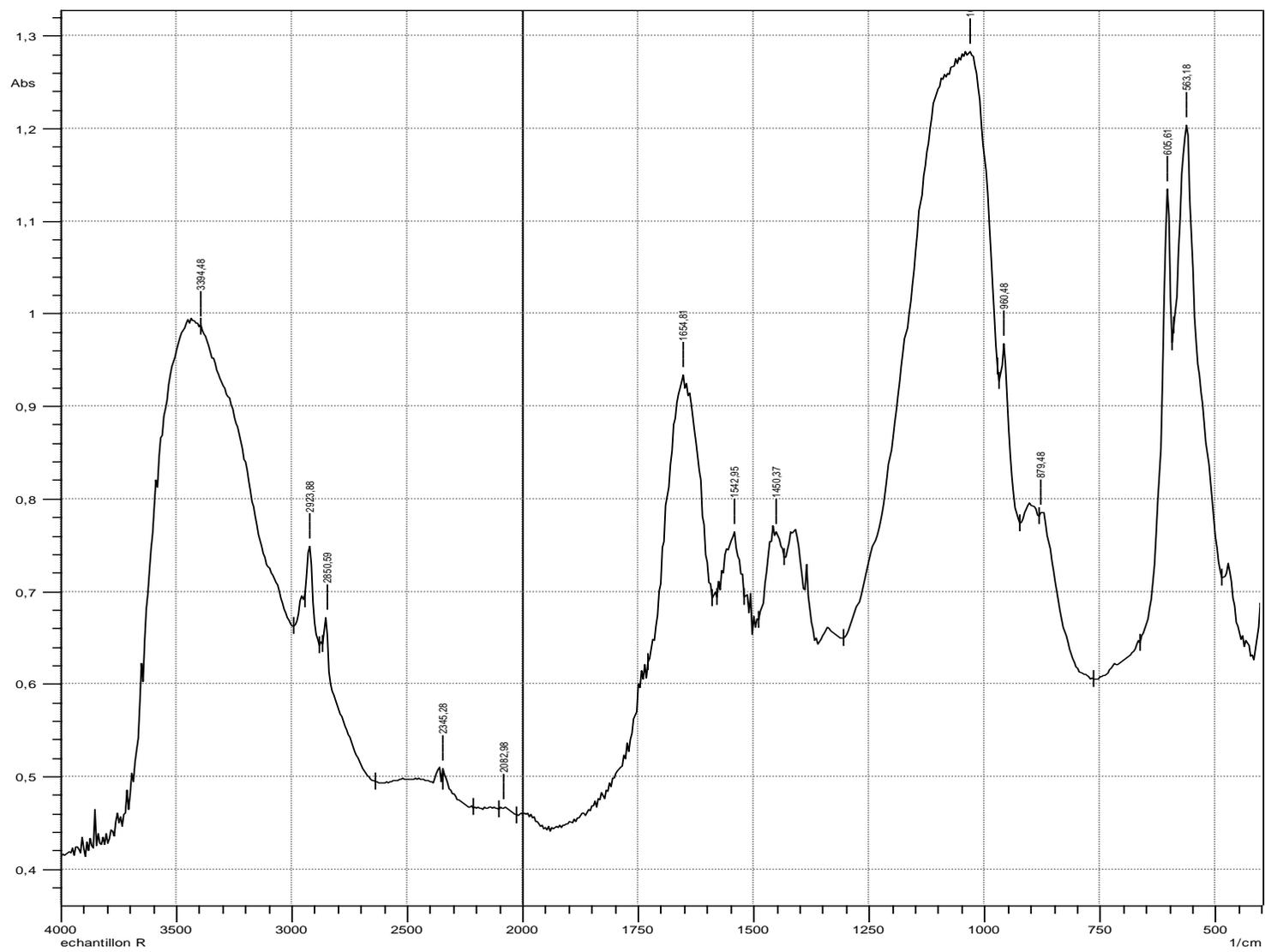


Figure 3.4 : Spectre IRTF du la chitine.

**Tableau 3.1:** Principales bandes d'absorption IR du la chitine extraite et leurs groupements fonctionnels.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité	Groupe fonctionnel
<b>3400-3500</b>	Forte	O-H lié (élongation)
<b>3100-3350</b>	Forte	N-H libre (élongation)
<b>2700-2900</b>	Forte	CH <sub>3</sub> (élongation symétrique)
<b>1550</b>	Forte	N-H amide II déformation dans le plan
<b>1650</b>	Forte	C=O amide I (élongation)
<b>1320</b>	Faible	C-N amide III
<b>1050</b>	Forte	C-O-C (élongation)
<b>970</b>	Forte	C-O (élongation)

### 3.1.5. Analyse du chitosane extrait par spectrométrie infrarouge (IR)

Le spectre obtenu par spectroscopie Infrarouge pour le chitosane est présenté dans la figure 3.5.

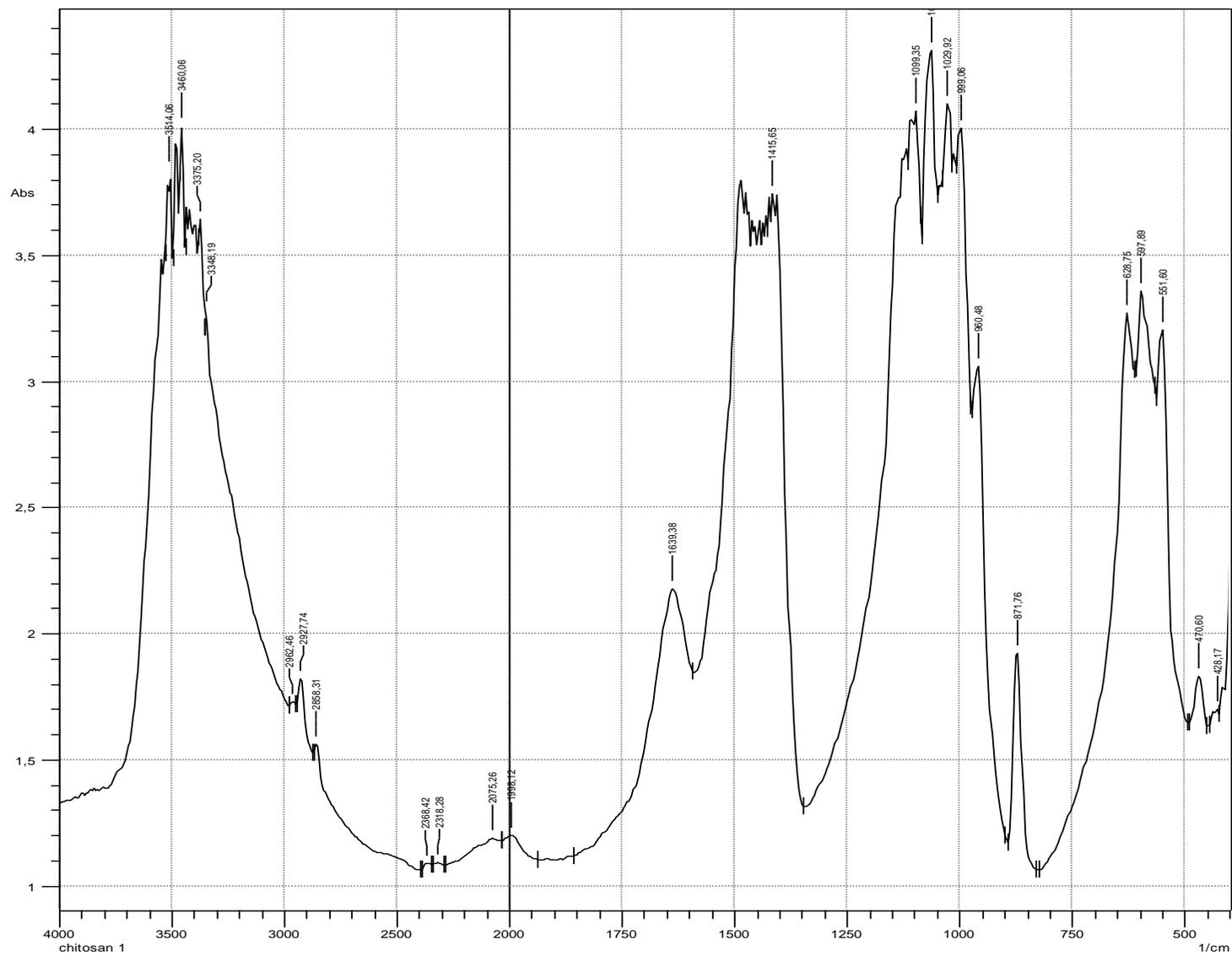


Figure 3.5 : Spectre IRTF du chitosane.

**Tableau 3.2:** Principales bandes d'absorption IR du chitosane synthétisé et leurs groupements fonctionnels.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité	Groupe fonctionnel
3450-3500	Forte	O-H lié (élongation)
3200-3400	Forte	N-H libre (élongation)
2850-2950	Forte	CH <sub>3</sub> (élongation symétrique)
1560	Forte	N-H amide II déformation dans le plan
1650	Forte	C=O amide I (élongation)
1360	Forte	O-H (déformation)
1150	Forte	C-O-C (élongation)
1075	Forte	C-O (déformation)
970	Forte	C-O (élongation)

### 3.1.6. Comparaison entre les deux spectres

En comparant les spectres infrarouges de la chitine et du chitosane, des différences significatives dans les bandes d'adsorption ont été trouvées, indiquant que la structure chimique de la chitine a changé en raison de la désacétylation. Des sites d'adsorption d'amide (I, II, III) ont été observés dans le spectre de la chitine. Cependant, ces mêmes liaisons sont observées dans le spectre du chitosane, mais avec une diminution de l'intensité de ces pics, indiquant la réduction des groupements acétyle.

Un allongement des pics des groupes fonctionnels amine secondaire a été observé dans le spectre du chitosane. De nouvelles bandes d'absorption sont également apparues dans la région du groupe amine, confirmant la désacétylation de la chitine.

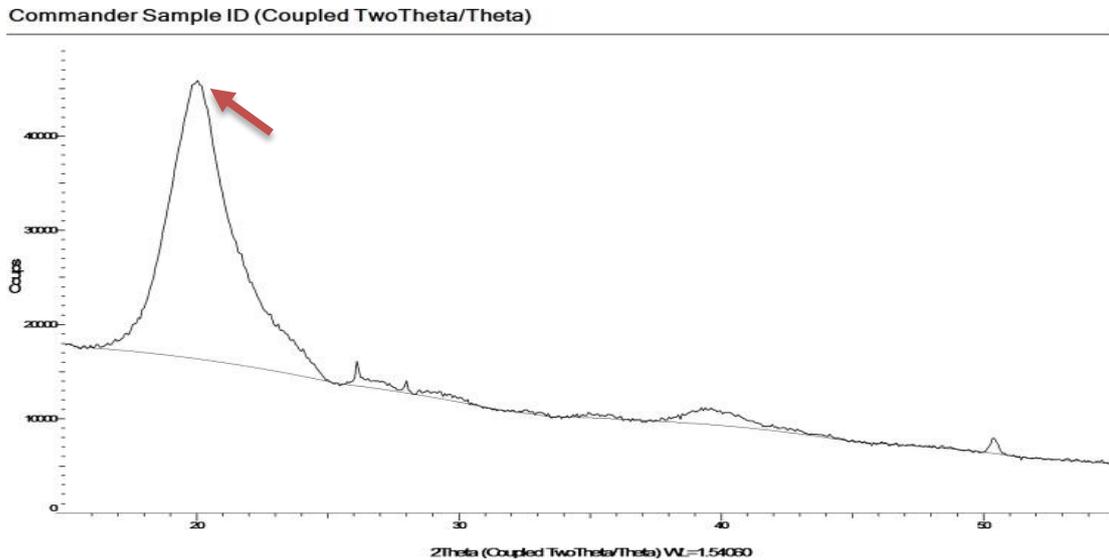
### 3.1.7. Détermination du degré de désacétylation

Le chitosane synthétisé est caractérisé par un degré de désacétylation de 81,50 %.

$$DDA \% = 100 - \left[ \frac{(4,1344/4,2465) - 0,3822}{0,03233} \right]$$

### 3.1.8. Analyse de chitosane par diffraction rayon X

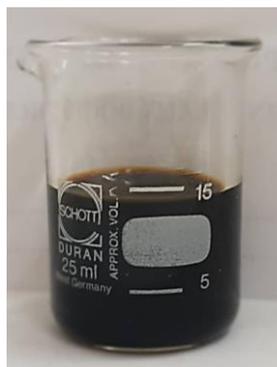
La figure 3.6 montre le DRX du chitosane obtenu, l'analyse de ce diffractogramme montre l'apparition d'un pic caractéristique du chitosane à la diffraction d'environ 20°, qui traduit la structure cristalline du produit obtenue. Le même résultat a été trouvé par Hussein et al. N [34].



**Figure 3.6 :** Spectre DRX du chitosane produit.

### 3.2. Argent colloïdal (AgNps)

La couleur d'argent colloïdal est brune, c'est le résultat de la vibration concomitante d'électrons libres de l'argent métallique qui sont en résonance avec l'onde lumineuse. Comme le montre la figure 3.7.

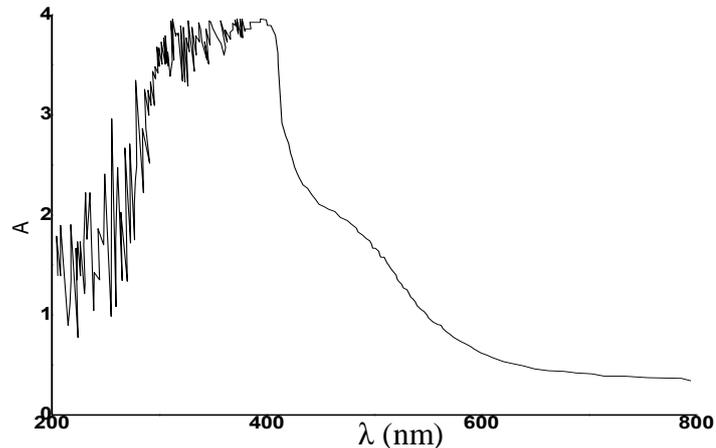


**Figure 3.7 :** Solution d'argent colloïdal.

### 3.2.1. Les caractérisations de AgNps

#### a) Analyse de l'extrait de pelure d'oignon par Spectroscopie UV-vis

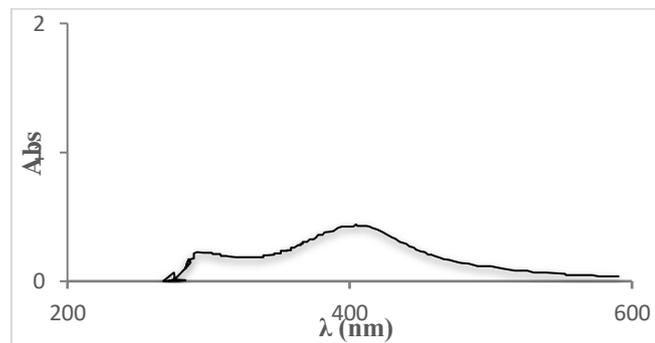
Le spectre UV-Vis obtenu montre l'apparition d'un pic large avec un épaulement, indiquant la présence d'anthocyanes dans l'extrait d'oignon, responsables d'une forte absorbance proche de 400 nm.



**Figure 3.8** : Spectroscopie UV-vis du l'extrait de pelure d'oignon.

#### b) Analyse de AgNps par Spectroscopie UV-vis

La confirmation de la synthèse des particules des Ag NPs en solution a été contrôlée par l'analyse spectrale UV-vis pour laquelle des aliquotes du mélange réactionnel (après achèvement de la réaction) ont été prélevées et utilisées pour les mesures de spectroscopie UV-vis. Dans le spectre d'absorption UV-vis, un pic large, situé à environ 402 nm, a été observé pour les nanoparticules synthétisées.



**Figure 3.9** : Spectroscopie UV-vis de l'argent colloïdal.

#### c) Analyse de l'extrait de pelure d'oignon par spectrométrie infrarouge (IR)

Le spectre obtenu par spectroscopie Infrarouge pour l'extrait est présenté dans la figure 3.10.

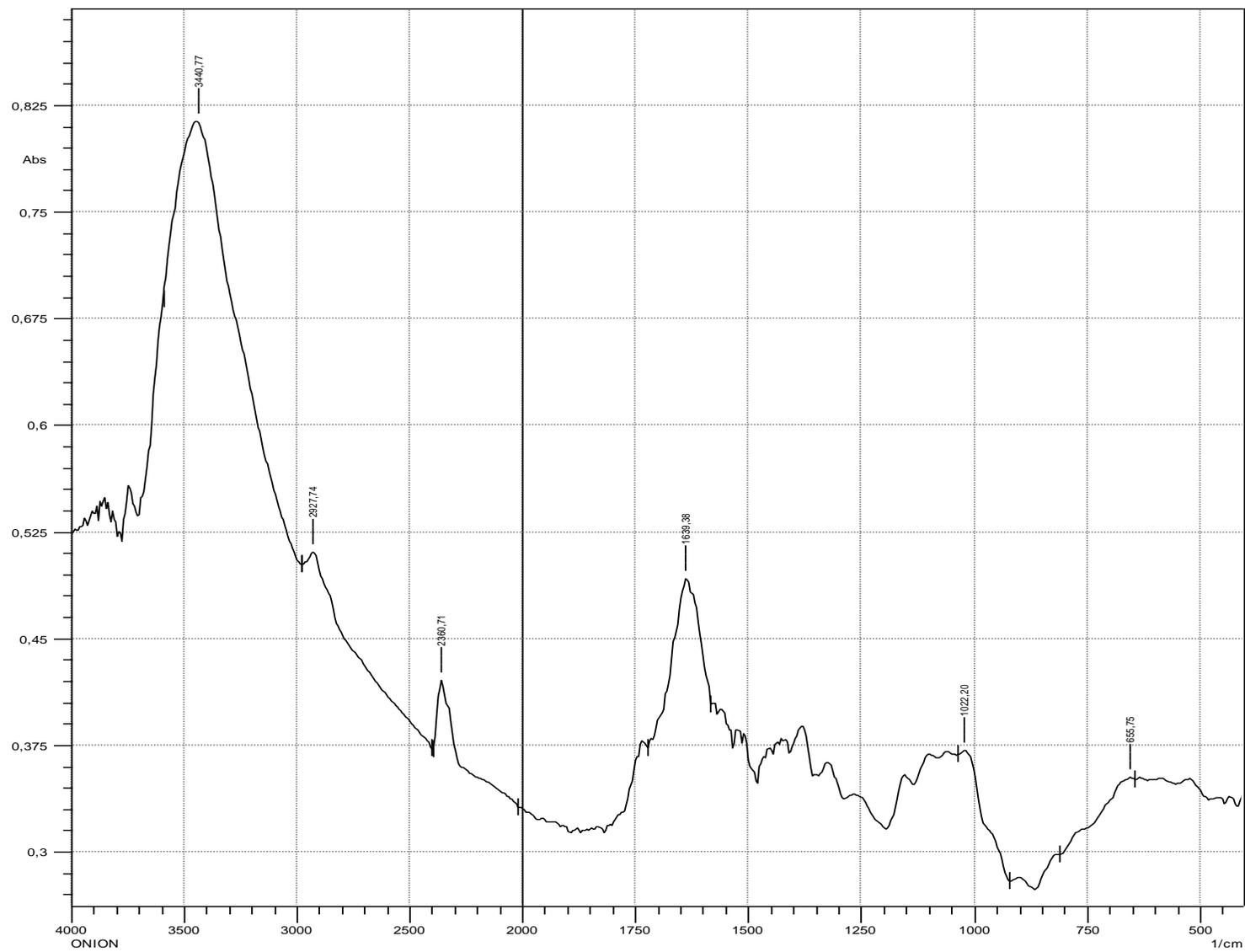


Figure 3.10 : Spectre IRTF de l'extrait de pelure d'oignon.

L'analyse FT-IR a été réalisée pour révéler les groupes fonctionnels possibles des substances photochimiques présentes dans l'extrait aqueux de pelure d'oignon, qui étaient responsables de la réduction et de la stabilisation des AgNPs. D'après la figure 3.9, le spectre FT-IR montre une bande d'absorption à 3440,77  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond au groupe hydroxyle des composés phénoliques. En outre, les pics à 2360,71 $\text{cm}^{-1}$ , 1639,38  $\text{cm}^{-1}$  et 1022,20  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribués à la présence de groupes carbonyles, à l'étirement des doubles liaisons carbone-carbone et à la vibration des liaisons carbone-oxygène, respectivement. Dans ce travail, le groupe fonctionnel hydroxyle joue un rôle critique dans la conversion de  $\text{Ag}^+$  en AgNPs.

#### **d) Analyse de AgNps par spectrométrie infrarouge (IR)**

Le spectre obtenu par spectroscopie Infrarouge pour AgNps est présenté dans la figure 3.11.

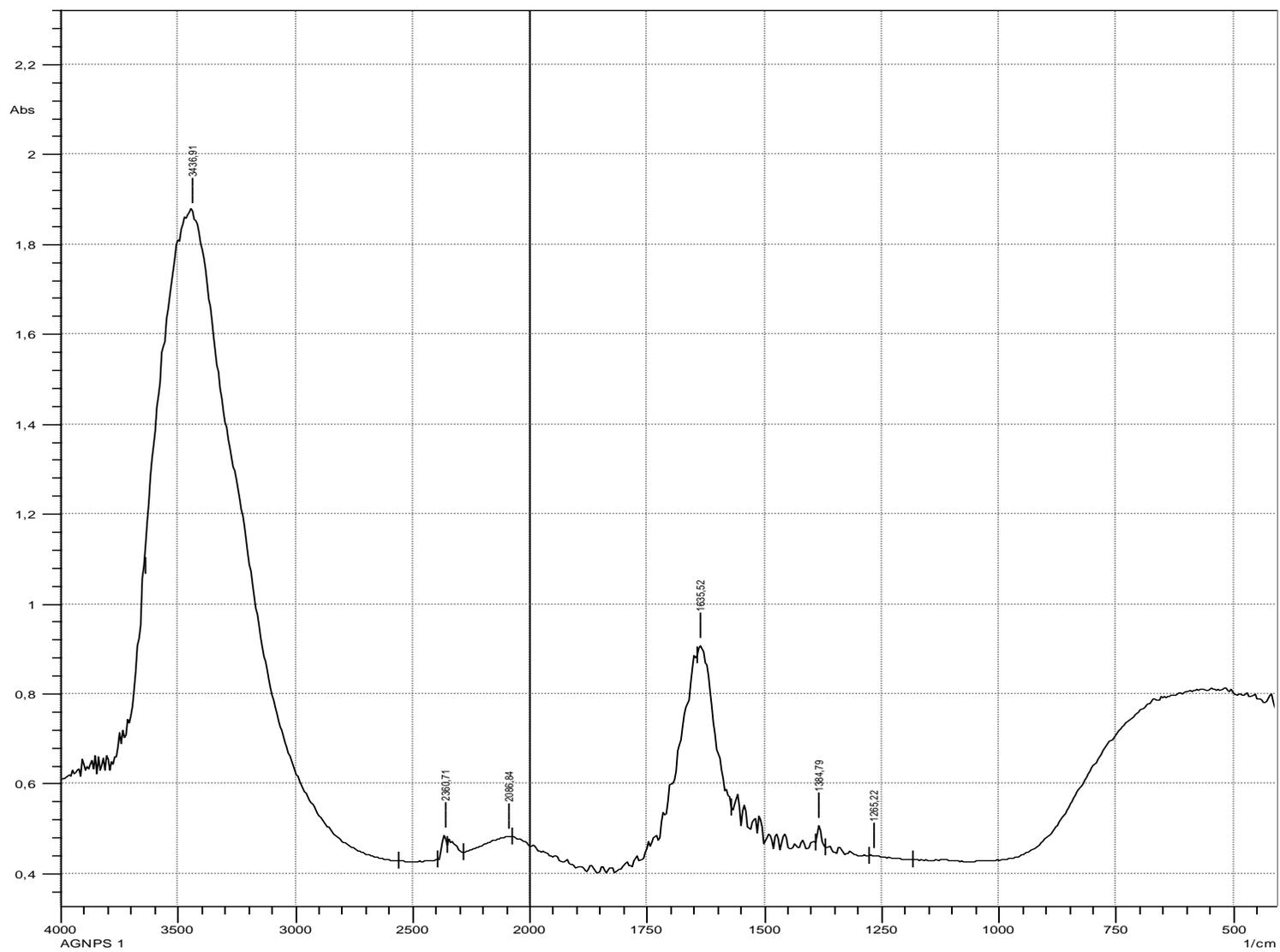


Figure 3.11: Spectre IRTF du AgNps.

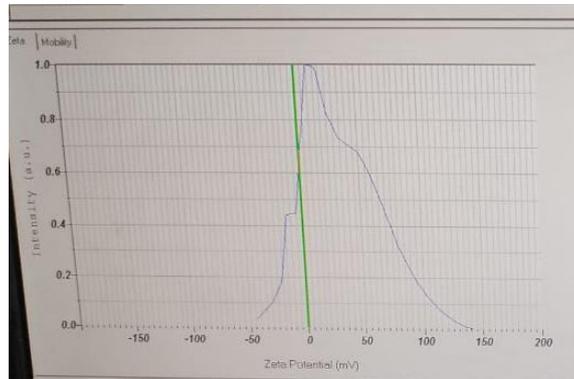
Selon la figure de FTIR, les principales bandes de vibration que nous l'avons observé sont les suivantes :

- La bande 3000 ; 4000  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison OH de l'eau qui est la cause de l'élargissement des autres bandes,
- Un doublet de bandes entre 2900 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,
- Deux bandes entre 1400 et 1450 attribuées à la liaison C-C dans les alcanes,
- Une bande peu marquée à  $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à C=O,
- Une bande intense et large entre 1500 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  qui recouvrirait les liaisons C-O, C=C,
- La liaison C-O est confirmée par la bande à  $\approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ .

Selon plusieurs recherches, les matières végétales riches en flavonoïdes notamment en groupements hydroxyle O-H et carbonyle C=O, sont considérées comme meilleurs réducteurs des ions  $\text{Ag}^+$  [35]. D'après nos résultats de FTIR, nous pouvons conclure que notre substance est riche en réducteurs, qui ont donné de bons résultats dans notre travail.

#### e) Potentiel zêta

La figure suivante 3.12 montre le potentiel zêta résultant de notre solution du AgNps :



**Figure 3.12** : Potentiel zêta du AgNps.

Le potentiel zêta moyen pour chaque particule est donné comme suit :

**Tableau 3.3** : potentiel zêta moyen.

Peak No	Potentiel Zeta
1	12,2 mv
2	-13,0 mv
3	49,3 mv

Potentiel zêta moyen : 10,6 mV.

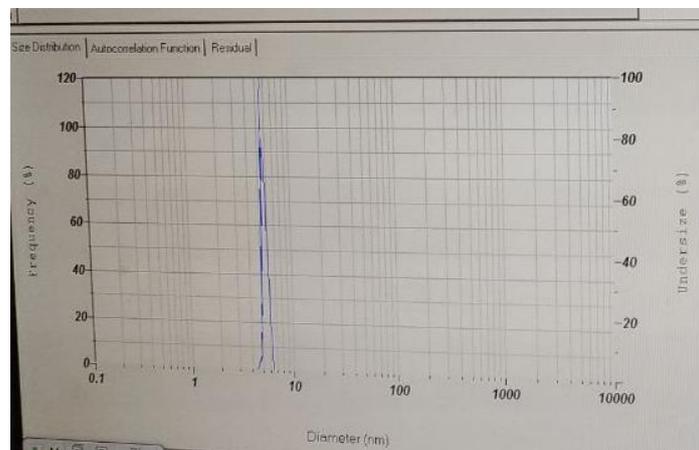
Nous remarquons que les particules chargées positivement sont plus stables.

Il est bien connu que les nanoparticules ayant un potentiel zêta supérieur à  $\pm 30$  mV sont plus stables en suspension, car la répulsion électrostatique empêche l'agrégation des particules.

#### f) Technique diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de lumière est une méthode capable de mesurer la taille des particules et des molécules en suspension dans un milieu liquide.

La figure 3.13 représente les graphiques de la distribution granulométrique de solution AgNps.



**Figure 3.13** : photo de la distribution granulométrique du AgNps.

Nous constatons que La distribution granulométrique d'échantillon est inférieure à 10 nm.

**Tableau3.4** : la distribution granulométrique du AgNps.

Peak No	Mean	S. D
1	5,3 nm	0,1 nm

#### g) Caractérisation par TDS

La concentration des échantillons préparés par la méthode verte est mesurée en ppm. TDS= 1253 ppm.

### 3.3. Les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps) et leur Caractérisation

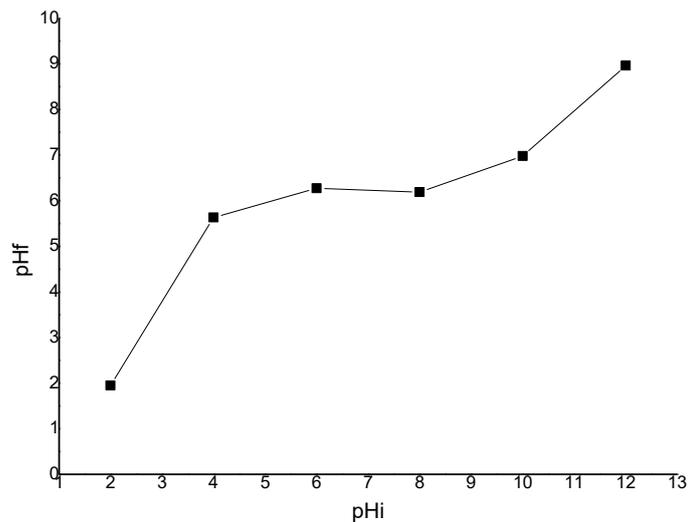
La figure 3.14 montre les billes composites (chitosane/PVA/AgNps) sèches.



**Figure 3.14** : les billes composites sèches.

#### 3.3.1. Détermination de pH de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)

Le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la charge totale des billes est nulle. La figure 3.15 présente la courbe qui permet de donner le point de charge nulle des billes composites (chitosane/PVA/AgNps).



**Figure 3.15** : pH de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>) des billes composites.

A partir de la figure on remarque qu'il y a une augmentation des valeurs finales du pH entre 2 et 4 puis stabilisé à pH = 6, puis on remarque une augmentation du pH entre 10 et 12. on a  $pH_{pzc} = 7,03$  donc la surface des billes est cationique.

### 3.3.2. Analyse des billes composites par spectrométrie infrarouge (IR)

La figure 3.16 montre le spectre FTIR pour chitosane/PVA/AgNps.

La bande interdite à  $3\,290\text{ cm}^{-1}$  est associée aux étirements O–H et N–H, et les bandes à  $2\,915$  et  $2\,850\text{ cm}^{-1}$  sont associées respectivement à C–H et  $\text{CH}_2$ . Les pics à  $1\,710$ ,  $1\,631$  et  $1\,420\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre FTIR sont attribués à l'étirement des groupes carbonyle dans les chaînes polymères chitosane/PVA, aux groupes  $\text{NHCOCH}_3$  et à l'absorption des liaisons C–H, respectivement. Les pics à  $1\,375$ ,  $1\,244$ ,  $1\,081$ ,  $835$  et  $601\text{ cm}^{-1}$  peuvent correspondre respectivement à une déformation symétrique  $-\text{CH}_3$ , à une bande d'étirement C–N, à un cycle glycosidique C–O–C et à une liaison métal-oxygène.

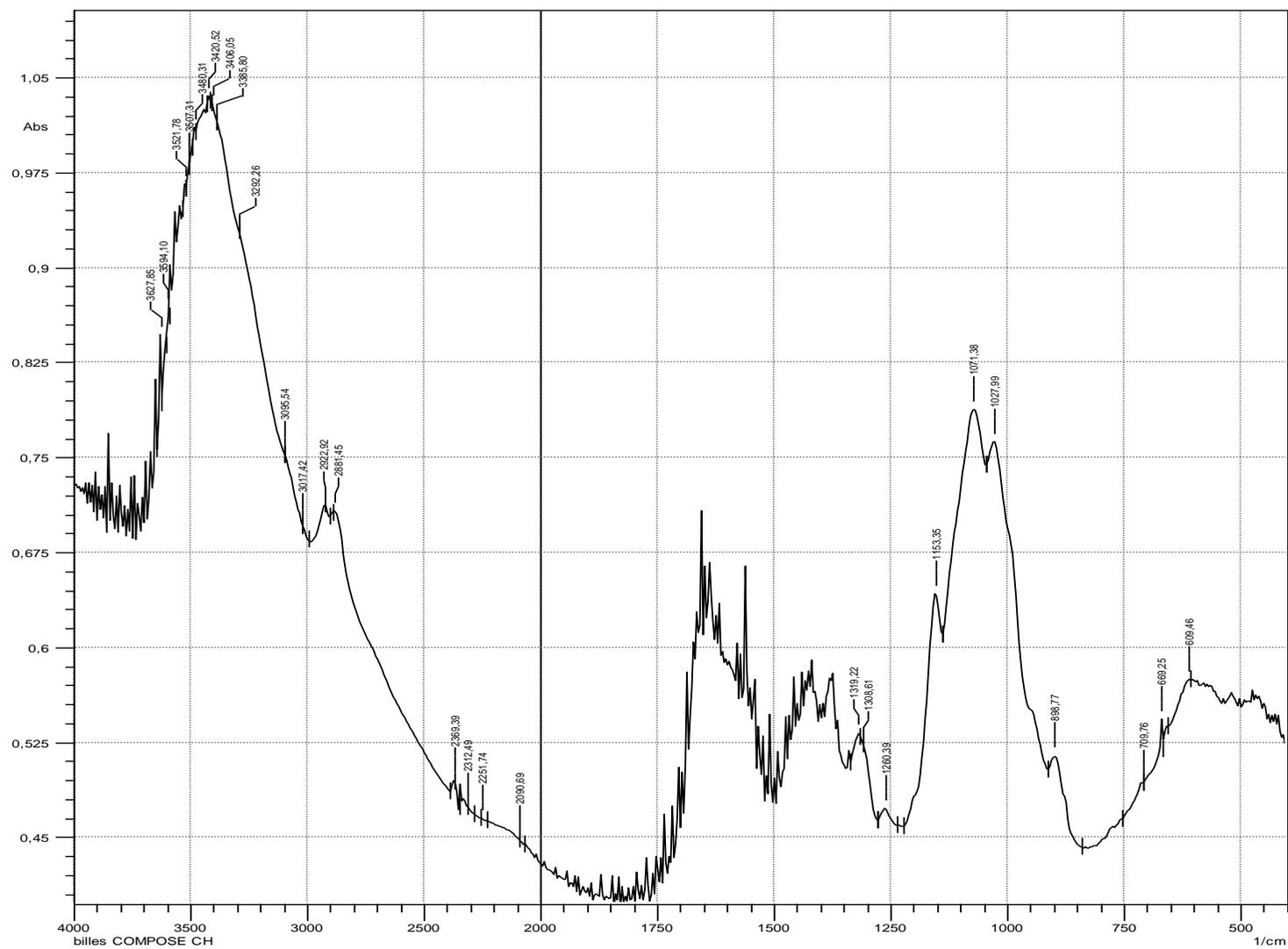


Figure 3.16: Spectre IRTF des billes composites.

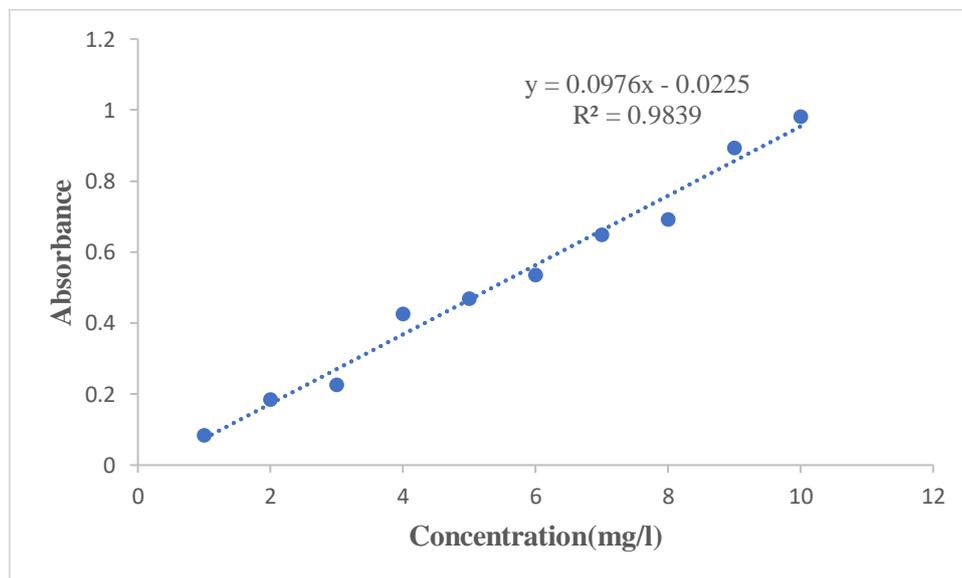
### 3.4. Adsorption du bleu de méthylène par les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps)

Dans cette partie, les résultats relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène en mode discontinu par les billes composites (chitosane/PVA/AgNps) seront présentés. Pour ce faire, nous avons fait successivement :

- Le traçage de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.
- L'étude de l'influence des différents paramètres tels que le pH de la solution, la concentration initiale en colorante, la masse de l'adsorbant ; le temps de contact, la vitesse d'agitation sur l'adsorption et la température de ce colorant cationique.
- Modélisation des cinétiques d'adsorption par trois modèles cinétiques, le modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire pour décrire les résultats expérimentaux.

#### 3.4.1. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La droite d'absorbance A est suivie en fonction de la concentration des solutions filles du BM, ce qui correspond à la courbe d'étalonnage utilisée pour évaluer la concentration du BM résiduaire lors des essais d'adsorption par les billes composites (chitosane/PVA/AgNps).



**Figure 3.17** : Courbe d'étalonnage du BM.

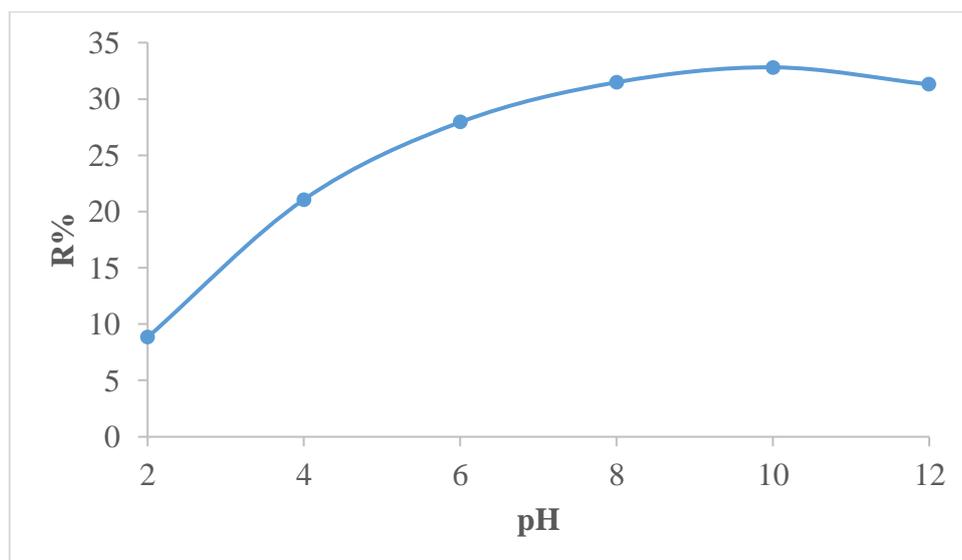
### 3.4.2. Etude paramétrique

Afin de souligner l'impact de certains paramètres qui peuvent influencer le processus d'adsorption du colorant Bleu de méthyle sur les billes composites à base de chitosane, nous avons effectué des variations successives du pH initial de la solution, de la concentration initiale du colorant, de la masse de l'adsorbant, du temps de contact, de la vitesse d'agitation et de la température. La nature physique de l'adsorbant et la nature de l'adsorbat sont liées à ces paramètres.

#### a) Effet du pH de la solution

Le pH de la solution joue un rôle crucial lors du processus d'adsorption, car il peut affecter la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que le degré d'ionisation des espèces présentes dans la solution. En conséquence, il contrôle le processus d'adsorption. L'effet de ce paramètre sur l'adsorption entre 2 et 12 a été étudié. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.18.

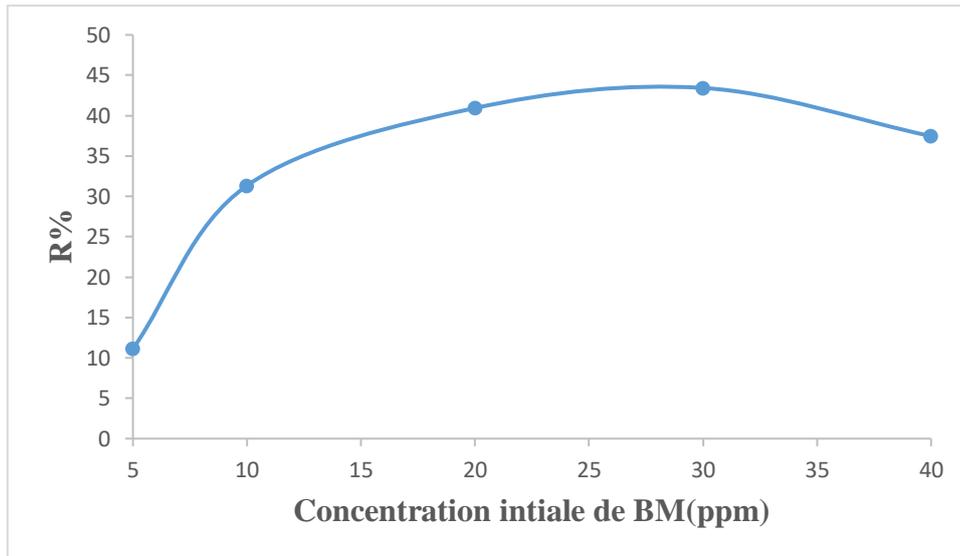
Nous remarquons une augmentation de rendement d'élimination de BM avec l'augmentation du pH du milieu et un maximum de 32,9% à pH=9,9.



**Figure 3.18** : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM ( $V= 10$  ml,  $m_{billes}=10$  mg,  $V_{ag}= 200$  trs/min,  $t=2$ h,  $T=T_{amb}$ ).

#### b) Effet de la concentration initiale en BM

Afin d'étudier l'effet du paramètre concentration, nous avons préparé des solutions avec des concentrations allant de 5 à 40 mg/L en BM. Nous rapportons les résultats typiques de cette étude sur la figure 3.19. Ces résultats montrent que le rendement maximal de 43,6 % est atteint avec 28mg/l de BM.

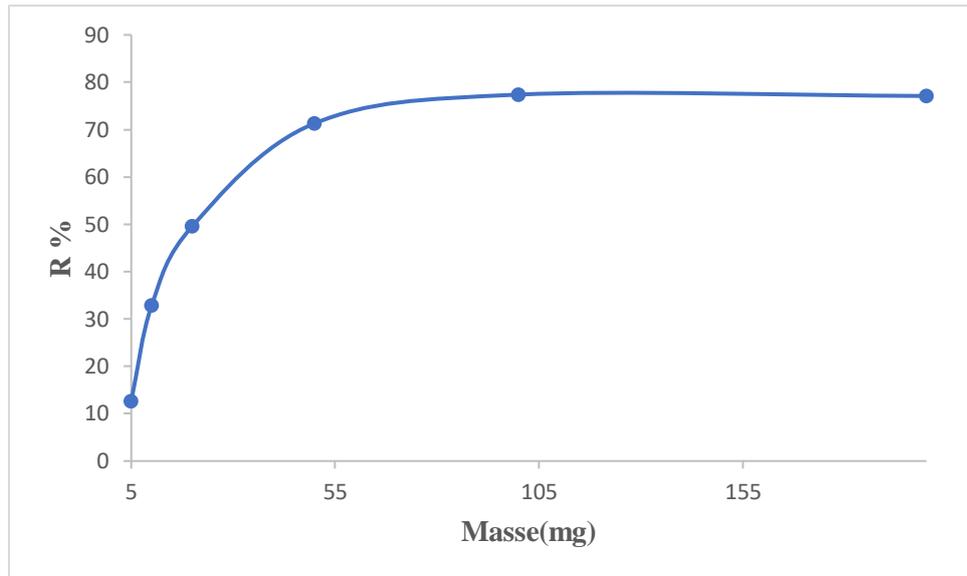


**Figure 3.19** : Effet de la concentration initiale en BM ( $V= 10$  ml,  $m_{\text{billes}}=10$  mg,  $V_{\text{ag}}= 200$  trs/min,  $t=2$ h,  $T=T_{\text{amb}}$ ,  $\text{pH}=9,9$ ).

c) Effet de la masse d'adsorbant

La courbe de la figure 3.20 suivante illustre l'effet de la masse des billes sur l'adsorption du bleu de méthylène.

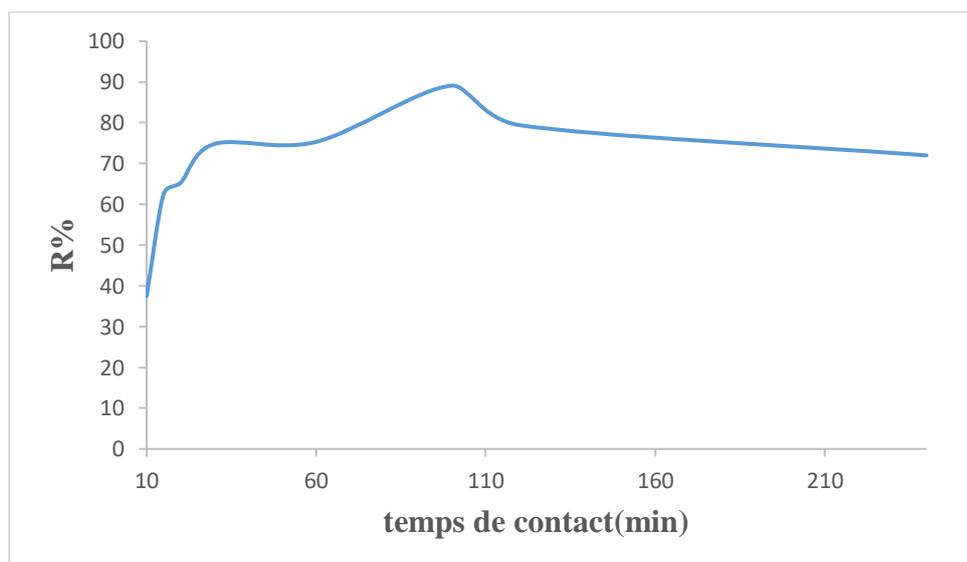
Selon les résultats obtenus, il est observé que la quantité d'adsorbant utilisée augmente le taux d'élimination du colorant BM. En effet, l'augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une augmentation de nombre de sites actifs disponibles pour fixer le colorant, ce qui résulte une augmentation du taux de décoloration. La masse optimale des billes retenue pour la suite de l'étude est de 100 mg.



**Figure 3.20** : Effet de la masse sur l'adsorption du colorant ( $V=10$  ml,  $V_{ag}= 200$  trs/min,  $T=T_{amb}$ ,  $C_0= 10$  mg/L,  $t=2$ h,  $pH=9,9$ ).

d) Effet du temps de contact

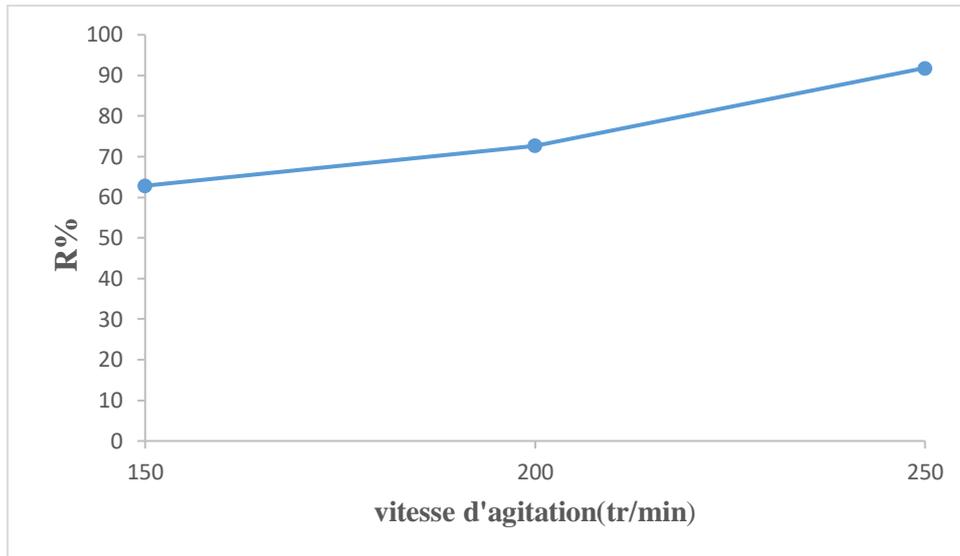
Le temps de contact est un paramètre important dans les procédés d'adsorption, la figure suivante 3.21 représente les rendements d'élimination de BM par les billes composites (chitosane/PVA/AgNps) en fonction du temps, le temps d'équilibre est 100 min pour le composite (chitosane/PVA/AgNps), le rendement d'élimination dans ce temps atteint son maximum de 89,09%, qui prouve la capacité de ces billes composites (chitosane/PVA/AgNps) à l'adsorption du colorant.



**Figure 3.21** : Effet de temps du contact ( $V=10$  ml,  $V_{ag}= 200$  trs/min,  $m_{billes}=100$ mg,  $T=T_{amb}$ ,  $C_0= 10$  mg/L,  $pH=9,9$ ).

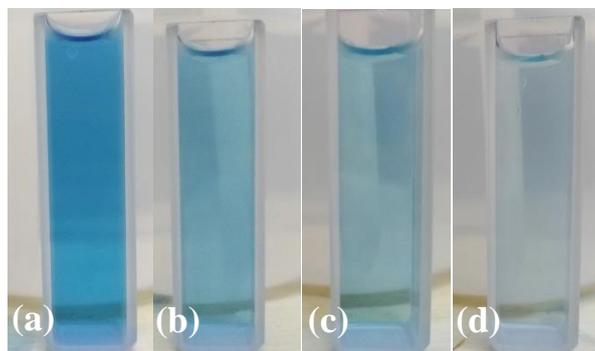
e) Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière, elle a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption du colorant. Les résultats obtenus pour ce paramètre sont présentés sur la figure suivante 3.22.



**Figure 3.22 :** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant ( $V=10$  ml,  $t=100$  min, mbilles=100mg,  $T=T_{amb}$ ,  $C_0=10$  mg/L,  $pH=9,9$ ).

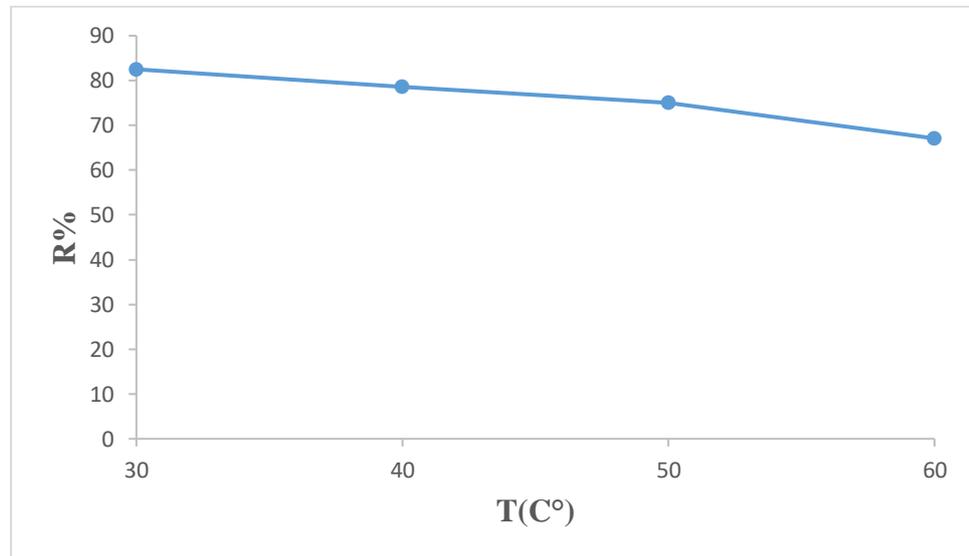
L'analyse des résultats obtenus (figure) montre que pour des valeurs modérées de la vitesse d'agitation (150-250 tr/min), le rendement d'élimination du BM par les billes composites ((chitosane/PVA/AgNps)) est pratiquement dépendant de la vitesse d'agitation. Dans ce cas, une vitesse d'agitation de 250 tr/min est choisie et sera fixée pour la suite de l'étude.



**Figure 3.23 :** Photos de dégradation de BM ; a) avant l'adsorption, b)  $V_{ag}=150$  tr/min, c)  $V_{ag}=200$  tr/min, d)  $V_{ag}=250$  tr/min.

#### f) Effets de Température

La figure 3.24 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du Bleu de méthylène. La figure indique que l'augmentation de la température fait diminuer le rendement d'adsorption du BM par les billes composites.

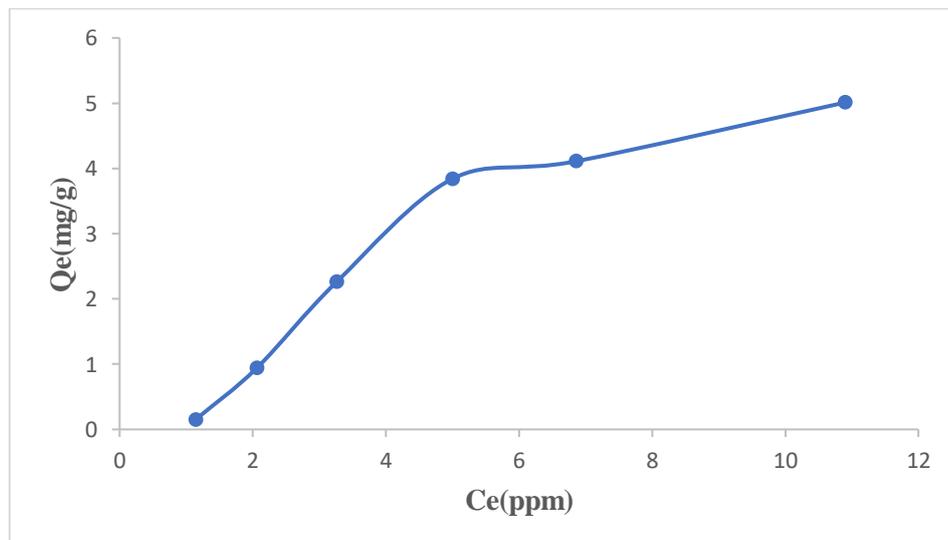


**Figure 3.24 :** Effet de la température sur l'adsorption du BM (V=10 ml, t=100min, mbilles=100mg, Vag= 250 trs/min, C<sub>0</sub>= 10 mg/L, pH=9,9).

### 3.4.3. Etude des paramètres d'adsorption :

#### 3.4.3.1. Type d'isotherme d'adsorption :

La quantité adsorbée de BM à l'équilibre a été représentée en fonction de la concentration de BM à l'équilibre et la figure 3.25 illustre ces résultats.

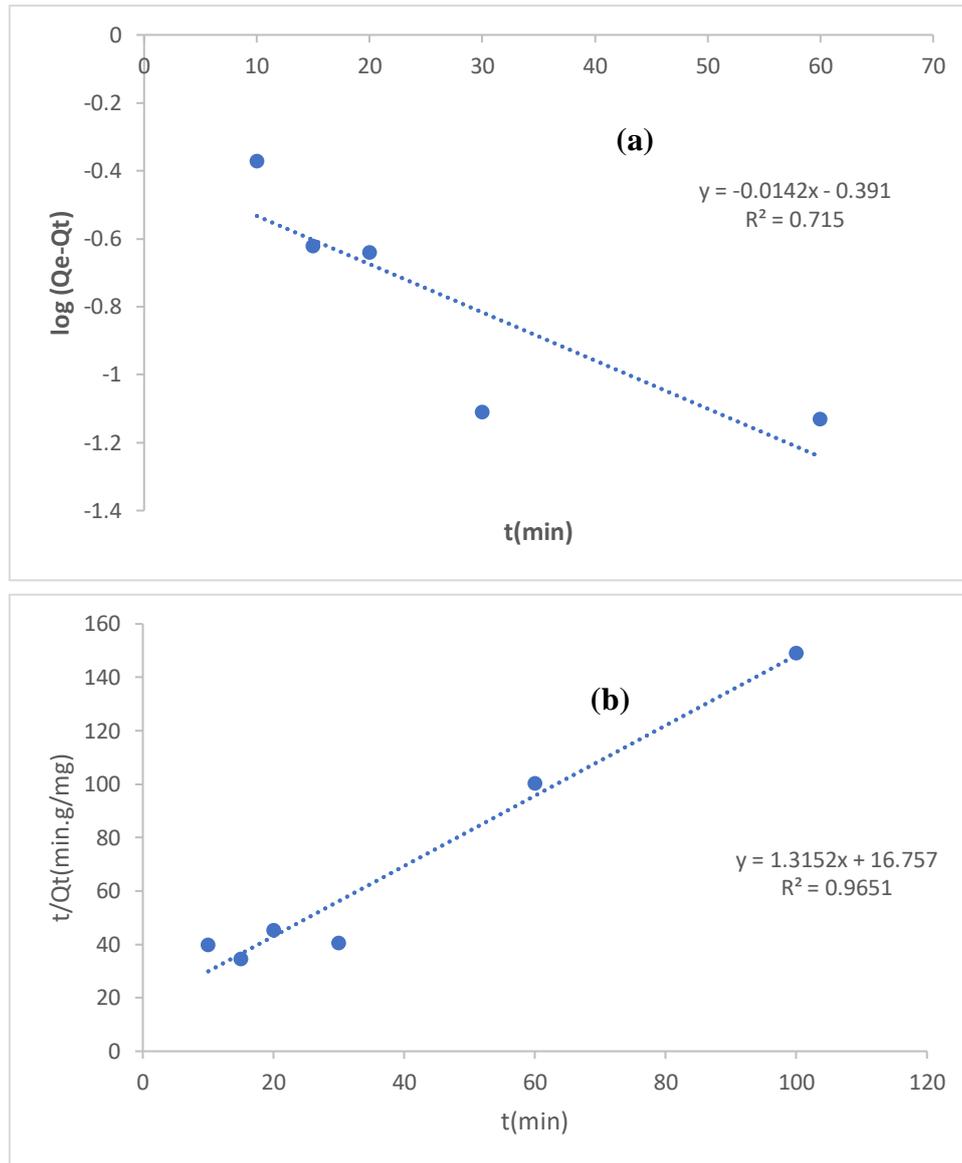


**Figure 3.25:** Quantité adsorbée de BM a l'équilibre.

Les résultats trouvés montrent que l'isotherme d'adsorption de notre produit sur l'adsorbant est de type S, indique ainsi qu'il ya une adsorption coopérative de molécules entre l'adsorbant et l'adsorbant. Ce qui est évident car l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes de (chitosane/PVA/AgNps) ce fait par échange ionique avec l'adsorbant.

#### 3.4.3.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du bleu de méthylène sur les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps), deux modèles cinétiques ont été choisis, d'une part en raison de leurs simplicités et d'autre part en raison de leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les différents solides naturels et synthétiques : le modèle de pseudo-premier-ordre et le modèle de pseudo-second-ordre. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.26. Pour ces deux modèles les paramètres cinétiques calculés sont  $k_1$ ,  $k_2$  et leurs valeurs sont données dans le tableau 3.5.



**Figure 3.26** : Représentation du modèle cinétique (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-deuxième ordre : pour l'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites (chitosane/PVA/AgNps).

**Tableau3.5** : Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM par les billes composites (chitosane/PVA/AgNps) pour les modèles pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

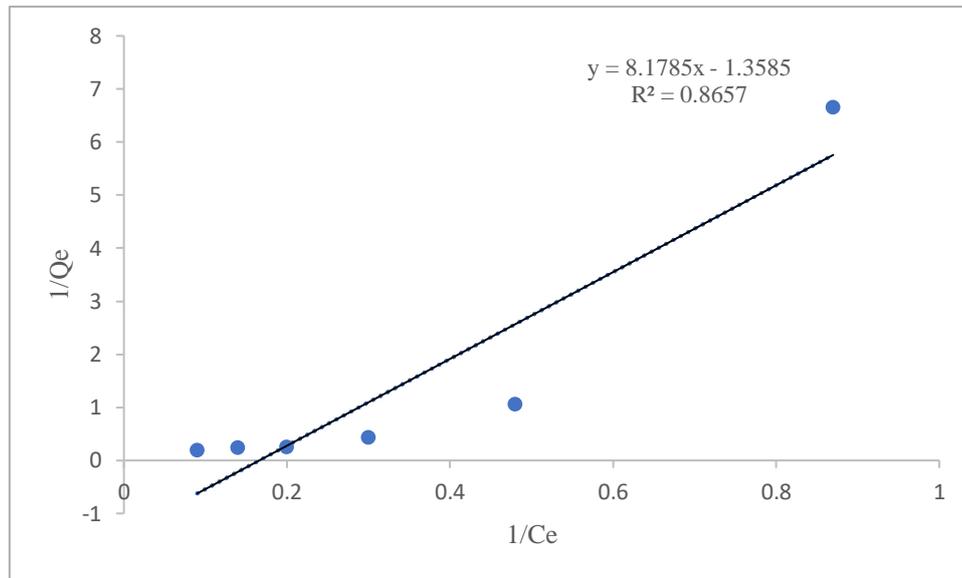
Pseudo-premier-ordre		Pseudo-deuxième ordre	
$k_1 (\text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_2 (\text{g/mg min})$	$R^2$
0,0142	0,715	0,1032	0,9651

D'après les résultats dans le tableau ; on constat que la cinétique pseudo-second ordre est la meilleure pour l'adsorption du BM.

### 3.4.3.3. Isothermes d'adsorption

- Isotherme de Langmuir

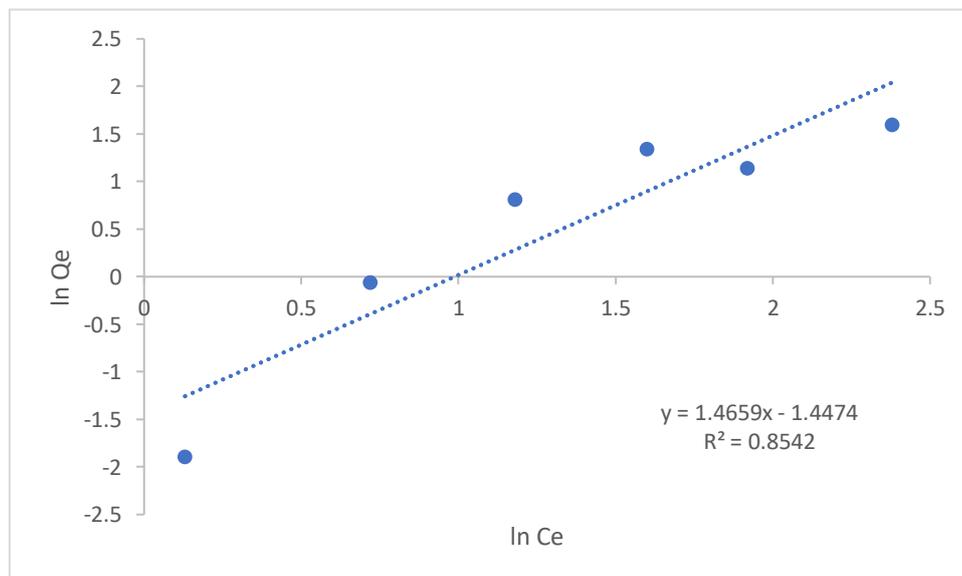
Langmuir suppose que l'adsorption se fasse en monocouche et sur des sites identiques, le modèle de Langmuir est appliqué aux résultats expérimentaux de l'adsorption du BM sur les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps) comme la montre la figure 3.27.



**Figure 3.27** : Isotherme de Langmuir.

- Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich suppose que l'adsorption se produise sur une surface hétérogène par un mécanisme multicouche d'adsorption, les résultats sont représentés dans la figure 3.28.



**Figure 3.28** : Isotherme de Freundlich.

Les différents paramètres de LANGMUIR et FREUNDLICH sont calculé d'après les équations introduits dans la partie bibliographique et présentés dans le tableau 3.6.

**Tableau 3.6** : Paramètres des Isothermes d'adsorption.

Isotherme	LANGMUIR	FREUNDLICH
Équation	$y = 8,1785x - 1,3585$	$y = 1,4659x - 1,4474$
R <sup>2</sup>	0,8657	0,8542
K	-6,02	0,23

Cela montre que l'adsorption du BM sur les billes composites (chitosane/ PVA/AgNps) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

### 3.3.4. Etude comparative de différents adsorbants

Afin d'étudier l'effet de la capacité d'adsorption de différents adsorbants sur BM, on a introduit 100mg dans 10ml de solution de BM a concentration de 28mg/l et au pH de la solution (9,9). Agiter la solution à température ambiante à une vitesse d'agitation de 250 tr/min pendant 100 min.

**Tableau 3.7** : Etude comparative adsorbants.

Adsorbants	Les billes composites humide	Les billes de chitosane sèche	Les billes de chitosane humide	Argent colloïdal (100mg/l)	PVA	Les billes composées sèches
Rendement (%)	26,58%	40%	14,05%	47,29%	10,76%	91,84%

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail c'est l'application d'un nouveau adsorbant composite à base d'un chitosane extrait par micro-ondes et d'un argent colloïdal synthétisé en utilisant un réducteur vert dans l'adsorption du bleu de méthylène.

Tout d'abord nous avons réalisé une extraction du chitosane à partir des os de poulet avec un rendement massique de 57,18%. Le chitosane obtenu possède un degré de désacétylation de 81,50 %.

L'analyse du chitosane par DRX et IR confirme la structure du chitosane. En plus, l'analyse DRX révèle la structure cristalline du chitosane.

L'analyse de l'argent colloïdal par UV-VISIBLE confirme l'obtention de ce produit.

Nous avons constaté que la distribution granulométrique d'échantillon présente une distribution de taille qui est inférieure à 10 nm.

L'intensité en fonction du potentiel zêta des nanoparticules d'argent donne une valeur de 10,6 mV et Il est bien connu que le potentiel zêta dans la plage +/-30 mV est considéré comme idéal pour les nanoparticules stabilisées par effet stérique.

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes composites (chitosane/pva/AgNps) a été réalisée en mode batch en fonction de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la vitesse d'agitation. Les résultats obtenus montrent que l'alcalinisation du milieu provoque une amélioration des rendements d'élimination du bleu de méthylène (pH=9,9). Nous avons remarqué également que le rendement d'élimination maximal de BM de 91,84% est atteint lorsque la concentration initiale en BM est de 28ppm, la masse de l'adsorbant est 100 mg, la vitesse d'agitation est de 250 trs.min<sup>-1</sup>, le temps de contact est de 100 minutes et la température ambiante.

L'isotherme d'adsorption est de type S et Le modèle cinétique est pseudo-second ordre.

## REFERENCES

- [1] H. Zoughuir HK et al, « Traitement des eaux résiduaires colorées de l'unité de SOITEX de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées », Procédés PdlècMdGd,1998.
- [2] A. Aarfane et al, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers », J. Mater. Environ. Sci, 2944-2957,2015.
- [3] Keddou-Addar M, « Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane », Université de Boumerdes, 2008.
- [4] Ahmad. A, & Harris. H, « Removal of contaminants from water using silver nanoparticles, Industrial & Engineering Chemistry Research », 52(34), 11955-11966, 2013.
- [5] Ismet Meydan et al, « Chitosan/PVA-supported silver nanoparticles for azo dyes removal: fabrication, characterization, and assessment of antioxidant activity », the Royal Society of Chemistry ,3, 28–35,2023.
- [6] BENSALAH Farhate, « Contribution à la valorisation d'une boue biologique dans l'épuration des eaux chargées en colorants industriels », Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2021.
- [7] MOKHTAR ZAHRA ; OULD MOUSSA KARIMA, « Utilisation d'une algue rouge pour le traitement des effluents », Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2021.
- [8] Mr ARROUSSI Abdelaziz, « Elaboration et caractérisation des billes a base d'un biopolymere et leurs applications dans l'environnement », Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen,2014.
- [9] Sami Guiza ; Mohamed Bagane, « Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 26, n° 1, p. 39-50, 2013.
- [10] Moulla Kenza - Bourebaba Lydia, « Elimination du colorant bleu de méthylène par photo-dégradation catalytique en présence de TiO<sub>2</sub> dopé par le fer », Université A. MIRA – Bejaïa, 2021.
- [11] Belkhier Lamia ; Aoun Wissame, « Elaboration d'un matériau organique / inorganique hydrogel nanocomposite à base du chitosane pour éliminer des polluants », Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 2020.
- [12] Radja Amina ; Dani kheira, « Elimination d'un colorant « Indigo Carmine » par adsorption sur charbon actif », Université De Saïda- Dr Moulay Tahar, 2020.
- [13] YAHIAOUI Yasmina ; IDIR Feriel « Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphtalène se trouvant en solution aqueuse diluée », Université A. MIRA – BEJAIA, 2017.
- [14] Hourri Rania ;Kebaili Maroua ;Mogdad Sara, « Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants », Université Kasdi-Merbah Ouargla, 2020.

- [15] DAHMANI Khalida ; ZADI Khadra, « Synthèse caractérisation et modification du chitosane Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption », Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, 2019.
- [16] Jacques Desbrières, « CHITINE & CHITOSAN » , l'actualité chimique,39-44 2002
- [17] P. K. Dutta, et al, « Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications », Journal of Scientific & Industrial Research, Vol. 63, p 20-31,2004.
- [18] Amrane Safa ; Allouani Safia, « Étude rhéologique et caractérisation de solutions de biopolymères : Application au chitosane et Chitosane / Gélatine », Université 8Mai 1945 – Guelma, 2021.
- [19] Jacques Desbrières et Éric Guibal, « Le traitement des eaux et le chitosane, Eaux Industrielles Contaminées », p. 275- 306 ,2020.
- [20] EL KNIDRI, H et al, « Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation », Process Safety and Environment Protection, Volume 104, 395-405, 2016.
- [21] MEGHERBI Youcef Mokhtar, « Adsorption du cuivre (ii) par des billes de chitosane », Université De Saïda - Dr Moulay Tahar, 2021.
- [22] AMROUN DYHIA ; TAHAROUNT KAHINA, « Production et utilisation des chitosanes dans les procédés de coagulation-floculation », Université Mouloud Mammeri DE Tizi Ouzou, 2011.
- [23] KOBBI Nour el houda ; BABA SLIMANE Farah, « Synthèse de l'argent colloïdal et ses applications », Université de Blida 1, of Physics: Conference Series, 1075, 012024, 2018.
- [24] Shani Raj et al, « Biogenic Synthesis of Silver Nanoparticles, Characterization and Their Applications—A Review », Surfaces,5, 67–90,2022.
- [25] Barillo, D. J & Marx, D. E. « Silver in medicine : A brief history BC 335 to present », Burns, 40, S3-S8, 2014.
- [26] Perelshtein, I et al, « Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity », Nanotechnology, 19(24), 245705, 2008.
- [27] Singh, P et al, « Silver nanoparticles: biomedical applications and toxicity effects », Journal of Physics: Conference Series, 1075, 012024, 2018.
- [28] Rai, M et al, « Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials », Biotechnology Advances, 27(1), 76-83, 2009.
- [29] Chou, W. L et al, « The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment », Polymers for Advanced Technologies, 16(8), 600-607, 2005.
- [30] كشحه سليمة /عتيقه مريم /منيعي كريمه /غميمه آمال/ زكايرة صفاء، "تحضير وتوصيف الكيتين والكيروزان من المخلفات العضوية واستخداماته"، جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي، 2023
- [31] H. EL Knidri et al, « Rapid and efficient extraction of chitin and chitosan for scale-up production : Effect of process parameters on deacetylation degree and molecular weight » , International Journal of Biological Macromolecules, 139,1092-1102, 2019.

[32] Arun G. Ingale and A. N. Chaudhari, « Biogenic Synthesis of Nanoparticles and Potential Applications An Eco-friendly Approach », *AccessNanomedicine & Nanotechnology*, Jalgaon-425001, 4:2, 2013.

[33] Judita Puišo et al, « Application of Red Onion Peel Extract for Green Synthesis of Silver Nanoparticles in Hydrogels Exhibiting Antimicrobial Properties », *Gels*, 9, 498, 2023.

[34] DANG KHOA VO, « Synthèse de nanoparticules d'or par irradiation de solution aqueuse d'ions Au(III) en présence de chitosane », université de Reims Champagne-Ardenne,2014.

[35] H.Mubashir, « Applications of Plant Flavonoids in the Green Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles and Impacts on Human Health », *Iran J Sci Technol Trans Sci*, 43(6), 2017.