

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE BLIDA 1**  
**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTMENT DE GENIE DES**  
**PROCEDES**



**MEMOIRE :**

**En vue de l'obtention du diplôme de**

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**OPTIONS : GENIE CHIMIQUE.**

Intitulé

**ARTIR DES CREVETTES : EXTRACTION, CARACTERISATION ET APPLICATION DANS LE TRAIT**

**Réaliser par :**

Benachour Racha

**Encadré par :**

Dr.H.Hamitouche

Année universitaire : 2018/2019.



# Remerciements

*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 souhaitant adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

*Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de département des procédés, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.*

*Je tiens à remercier sincèrement madame Hamitouche qui, m'encadrée ce mémoire, elle a toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

*Pour monsieur 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.*

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

*Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tous et à toutes.*



# *Dédicaces*

***A mes parents** ; merci de me dire que le ciel est la limite et que je peux être ce que je veux être dans cette vie, et pour m'avoir transformé en cette personne que je suis aujourd'hui, je n'aurais jamais été là sans votre constante croire en moi et vouloir me voir grandir de plus en plus haut, réaliser tous mes rêves et me guider à travers tout cela. Je ne peux pas vous remercier assez, nous avons vécu tellement de choses ensemble et jamais vous ne m'avez abandonné, je ne pourrai jamais vous rembourser ce que vous avez fait pour moi, je vous aime sur la lune et à l'arrière.*

***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, BENACHOUR et BOUGHADOU.** Vous me regardais devenir cette personne et tu étais fier de moi à travers tout cela, je suis impatient de vivre de nombreuses aventures avec vous, je t'aime et je suis fier de t'appeler ma famille.*

## ملخص :

اهتم هذا العمل باستخلاص الشيتوزان من نفايات الروبيان وتوصيفها الفيزيائي الكيميائي ، ثم إنتاج حبات رطبة من هذا الشيتوزان من أجل استخدامها كمادة ماصة من صبغة الميثيلين الزرقاء. أظهرت النتائج التجريبية أن امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء يكون أفضل عندما تكون سرعة التحريك 110 دورة في الدقيقة ، وتركيز BM الأولي هو 5 جزء في المليون ، وكتلة الامتصاص 0.05 جم ، ودرجة الحرارة تكون 60 درجة مئوية ، درجة الحموضة = 10 ووقت الاتصال هو 5 دقائق.

فئة الامتزاز هي من النوع S ، والحركية هي من الدرجة الثانية الزائفة ويتبع امتزاز BM على حبات الشيتوزان درجة حرارة لاغير وتلقائية.

الكلمات المفتاحية: الشيتوزان ، الامتزاز ، الصبغ ، الفعالية.

## Résumé

Dans ce travail ont été intéressé à extraire le chitosane à partir des déchets de crevettes et leur caractérisation physico-chimique, puis de produire des billes humides à partir de ce chitosane afin de les utiliser comme adsorbant de colorant de bleu de méthylène. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène est meilleure quand la vitesse d'agitation est de 110 tr/min, la concentration initiale en BM est 5 ppm, la masse d'adsorbant est 0.05g, la température est 60°C, le pH =10 et le temps de contact est 5 min.

La classe d'adsorption est de type S, la cinétique est de pseudo-second ordre et l'adsorption de BM sur les billes de chitosane suit l'isotherme de Langmuir et elle est spontanée.

**Mots clés :** Chitosane, adsorption, colorant, efficacité.

## **Abstract**

In this work were interested in extracting chitosan from shrimp waste and their physicochemical characterization, then produce wet beads from this chitosan in order to use them as methylene blue dye adsorbent. Experimental results showed that the adsorption of the methylene blue dye is better when the stirring speed is 110 rpm, the initial BM concentration is 5 ppm, the adsorbent mass is 0.05 g, the temperature is 60 ° C, pH = 10 and the contact time is 5 min.

The adsorption class is of the S type, the kinetics is of pseudo-second order and the adsorption of BM on the chitosan beads follows the Langmuir isotherm and is spontaneous.

**Key words:** Chitosan, adsorption, dye, efficacy.



## Sommaire:

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des Tableaux

Liste des symboles

Introduction..... 01

## CHAPITRE 1

### GENERALITES SUR LE CHITOSANE

1.1. Définition de Chitine et chitosane.....	03
1.2. Histoire de la chitine et du chitosane .....	04
1.3. Les sources d'obtention de la chitine et du chitosane .....	05
1.4. Structure physique du chitosane.....	06
1.5. Extraction de la chitine.....	06
1.6. Structure et propriétés de chitosane.....	08
1.6.1 Degré de desacétylation(DD).....	08
1.6.2. Cristallinité.....	08
1.6.3. Solubilité .....	09
1.6.4. Polyélectrolytes en milieu acide.....	09
1.6.5. La viscosité .....	09
1.6.6. Autres propriétés physiques et chimiques .....	10
1.6.7. Propriétés biologiques.....	10
1.7. Application du chitosane dans le traitement des eaux.....	11
1.7.1. Application du chitosane dans le traitement des colorants.....	16
1.7.2. Classification des colorants.....	17
1.7.3. Colorant étudié .....	18
1.7.3.1. Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène.....	19
1.7.3.2. Toxicité des colorants sur la santé et l'environnement.....	19
1.8. Traitement des eaux usées par l'adsorption.....	21
1.8.1. Définition.....	21
1.8.2. Description de mécanisme d'adsorption.....	21

1.8.3. Types d'adsorption.....	22
1.8.4. Les adsorbants.....	23
1.8.5. Paramètres influençant l'adsorption.....	23
1.9. Classification d'isotherme d'adsorption.....	24
1.10. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	26
1.10.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	26
1.10.2. Modèle pseudo-second ordre.....	27
1.11. Isothermes d'adsorption.....	27
1.11.1 Isotherme de Langmuir.....	27
1.11.2. Isotherme de Freundlich.....	29
1.12. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	29
1.13. Étude thermodynamique.....	<b>30</b>
1.14. Les billes de chitosane	31

## CHAPITRE 2

### PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Matériels et méthodes .....	32
2.1.1. Obtention de chitosane .....	32
2.1.2. Extraction du chitosane .....	33
2.1.3. Préparation des billes de chitosane.....	35
2.1.4. Solution de Blue méthylène .....	36
2.2. Caractérisations du chitosane .....	36
2.2.1 Par spectrométrie Infra-Rouge (IR) .....	36
2.2.2. Par la détermination de degré de désacétylation (DDA) .....	36
2.2.3. Masse moléculaire de chitosane (poids moléculaire) .....	37
2.3. Protocole d'adsorption de BM par les billes de chitosane.....	38
2.3.1. Protocole de pH de charge au point nulle.....	40
2.4. Méthode d'analyse .....	41

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Chitosane : extraction et caractérisation .....	42
1.1. Préparation de la matière première.....	42
3.1.2. Préparation du chitosane « désacétylation de la chitine ».....	43
1.3. Caractérisation physico-chimiques de chitosane.....	44
3.1. Analyse de chitosane extrait par spectrométrie infrarouge (IR) .....	44
3.2.Détermination de degré de désacétylation par IR.....	45
3.3. Analyse de chitosane par diffraction rayon X.....	46

3.4. Poids moléculaire .....	47
3.2. Etude de pouvoir d'élimination de BM par le chitosane.....	48
2.1. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption .....	48
1.2. Effet de la vitesse d'agitation .....	48
2.2. Effet de la concentration initiale en BM .....	48
2.3. Effet de la masse d'adsorbant .....	49
2.4.Effet de la température .....	50
2.5.Effet de pH .....	50
2.6.Détermination de pH de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) .....	51
2.7.Effet de temps de contact .....	52
2.8.Essaie de l'ajout de ferrates sur le pouvoir d'élimination .....	53
3. Etudes des paramètres d'adsorption .....	54
3.1. Type isotherme d'adsorption .....	54
3.2. Cinétique d'adsorption .....	<b>55</b>
2.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	55
2.2. Modèle du pseudo- second ordre.....	56
3.3. Isothermes d'adsorption.....	57
3.1. Isotherme de Langmuir .....	57
3.2. Isotherme de Freundlich .....	58
4. Paramètres thermodynamique.....	58
Conclusion.....	<b>60</b>
Référence bibliographique.....	<b>62</b>
Annexe.	

## LISTE DES SYMBOLES

<u>Symboles</u>	<u>Signification</u>	<u>Unité</u>
$\alpha$	type de chitosane extrait de la crevette rouge	
$\beta$	type de chitosane extrait de la sépia	
$\Delta G$	variation d'énergie libre	J/mol
$\lambda$	longueur d'onde de bleu méthylène	nm
a	constante caractéristique de Mark Houwink	
abs	l'absorbance mesuré par l'UV	
$C'$	constante liée à l'épaisseur de la couche limite	mg/g
$C_e$	concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption	mg/l
C	concentration du chitosane	g/ml
C	concentration de la solution à analyser	g/ml
$C_i$	la concentration initiale de la solution de BM	mg/l
$C_f$	la concentration calculée selon la courbe d'étalonnage	mg/l
DA	degré d'acétylation	
DD	degré de désacétylation	
k	constante d'équilibre de Langmuir	
$k_d$	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire	mg/g.min
$k_f$	constante de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné d'un soluté donné	
K	constante caractéristique de Mark Houwink	dm <sup>3</sup> /g
m	adsorbant de Freundlich	
m	la masse de l'adsorbant	g
M	l'adsorbat de la solution de Langmuir	
M	est la concentration totale de l'adsorbat en solution de Freundlich	
M	la masse molaire de chitosane	g/mol

n	est la mesure de non linéarité impliquée due à la distribution des forces de liaisons. De freundlich	
$n_f$	constante de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné d'un soluté donné	
pH	potentiel hydrogène	
q	quantité adsorbée	mg/g
$q_{max}$	quantité adsorbée maximal	
Q	quantité adsorbée de bleu méthylène	mg/g
$Q_e$	quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$Q_t$	quantité du produit adsorbé pendant le temps	mg/g
$1/q$	l'inverse de la quantité adsorbé	
$1/q_{max}$	pende de l'isotherme de Langmuir	
R	constante des gaz parfaits	J/mol.K
R(%)	le rendement de d'élimination du BM	
S	la surface d'un solide	
SM	l'adsorbat sur un site d'adsorption	
ST	nombre fini de site d'adsorption	
T	Température	°C
t	temps	min
$\eta$	viscosité intrinsèque	ml/mol
V	volume de la solution de BM	L
DRX	Diffraction des Rayons X	
IR	Infra-rouge	
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier	
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée (en anglais : International Union of Pure and Applied Chemistry)	
	Ultra – Violet	

UV

BM

Bleu de Méthylène

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1:</b> Structure chimique du chitosane.....	04
<b>Figure 1.2 :</b> Procédé d'extraction de la chitine .....	07
<b>Figure1.3:</b> Structure chimique de chitine et de chitosane.....	08
<b>Figure 1.4 :</b> Structure de chitosane dans un milieu acide.....	09
<b>Figure 1.5 :</b> Différentes formes de chitosane.....	10
<b>Figure 1.7 :</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	22
<b>Figure 1.8 :</b> Différentes isothermes d'adsorption.....	26
<b>Figure 2.1 :</b> Structure chimique de Blue de méthylène.....	33
<b>Figure 2.2 :</b> Photo de gel de chitosane.....	35
<b>Figure 2.3 :</b> Pompe péristaltique.....	35
<b>Figure 2.4 :</b> Solution de bleu de méthylène.....	36
<b>Figure 2.5 :</b> Spectre caractéristique de la chitine indiquant les positions des bandes utiles ainsi que les lignes de base .....	37
<b>Figure 2.6 :</b> Viscosimètre Ubbelohde.....	38
<b>Figure 2.6 :</b> Courbe d'étalonnage de BM.....	39
<b>Figure 3.1 :</b> Photo des carapaces de crevettes rouge après le séchage.....	42
<b>Figure 3.2 :</b> Photo de la chitine produit.....	43
<b>Figure 3.3 :</b> Photo de chitosane produit.....	43
<b>Figure 3.4. :</b> Photo des billes de chitosane humides.....	44
<b>Figure 3.5 :</b> Spectre IR de chitosane produit.....	44
<b>Figure 3.6 :</b> spectre IR de chitosane commercial .....	45
<b>Figure 3.7 :</b> Spectrometrie IRTF de chitosane produit pour la détermination du DDA...	46
<b>Figure 3.8 :</b> Spectre DRX du chitosane produit.....	47
<b>Figure 3.9 :</b> Viscosité intrinsèque en fonction de la concentration.....	47
<b>Figure 3.10 :</b> Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant.....	48

<b>Figure 3.11</b> : Effet de la concentration initiale de BM sur l'adsorption du colorant.....	49
<b>Figure 3.12</b> : Effet de la masse de chitosane sur l'adsorption du colorant.....	49
<b>Figure 3.13</b> : Effet de la température sur l'adsorption du BM.....	50
<b>Figure 3.14</b> : Effet de pH sur l'adsorption du BM.....	51
<b>Figure 3.15</b> : Evolution du $pH_{pzc}$ .....	52
<b>Figure 3.16</b> : Effet de temps du contact sur la fixation du colorant sur les billes de chitosane .....	53
<b>Figure 3.17</b> : Elimination de BM par les ferrates.....	54
<b>Figure 3.18</b> : Quantité adsorbé de BM a l'équilibre.....	55
<b>Figure 3.19</b> : Cinétique pseudo- premier ordre.....	56
<b>Figure 3.20</b> : Cinétique psuedo-second ordre.....	56
<b>Figure 3.21</b> : Isotherme de LANGMUIR.....	57
<b>Figure 3.22</b> : Isotherme de FRENDLICH.....	58

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1:</b> Sources de chitosane.....	05
<b>Tableau 1.2 :</b> Propriétés physico-chimiques de BM.....	19
<b>Tableau 2.1 :</b> Produits chimiques utilisés au cours d'extraction du chitosane.....	32
<b>Tableau 2.1 :</b> Concentrations et leurs viscosités du chitosane.....	38
<b>Tableau 2.2 :</b> Variation de l'absorbance de BM en fonction de concentrations.....	39
<b>Tableau 2.2 :</b> les paramètres d'adsorption a étudié.....	444 40
<b>Tableau 3.1 :</b> Paramètres caractéristiques de la cinétique d'adsorption.....	57
<b>Tableau 3.2 :</b> Parametres des Isothermes d'adsorption.....	58

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Les colorants sont utilisés dans de nombreux domaines (textiles, matières plastiques, cuir, pharmacie, produits cosmétiques, alimentation, imprimerie) [1]. De ce fait, les eaux de rejet industrielles se trouvent fortement concentrées en colorants. Ces derniers sont très stables à la chaleur et la lumière et sont difficilement biodégradables [2]. Par conséquent, il est très difficile de les éliminer des eaux usées par voie chimique et biologique [3]. Ces polluants présentent des risques écologique et toxique pour la vie aquatique. Ils peuvent aussi être mutagènes, cancérigènes ou encore conduire à des dysfonctionnements des reins, du foie, du cerveau et du système nerveux central [3]. Par conséquent, leur présence dans le milieu naturel est hautement indésirable. Il est donc nécessaire de mettre en place des procédés de décontamination qui sont de plus en plus spécifique et efficace avec l'objectif de tendre vers zéro pollution à la sortie. En outre, les techniques utilisées doivent être, dans un contexte de développement durable et une meilleure gestion de l'eau, de permettre la réutilisation de l'eau traitée et offrent également la possibilité de recyclage et / ou de récupération des décontaminant.[2]

Plusieurs techniques ont été employées pour le traitement de ces effluents chargés en colorant, parmi ces procédés le processus d'adsorption qui présente de nombreux avantages, en particulier sa viabilité économique par l'utilisation simple et efficace de supports poreux naturels ou synthétiques. Néanmoins, l'efficacité du processus d'adsorption dépend de nombreux paramètres en particulier des matériaux préparés et utilisés comme adsorbants (porosité et composition de la surface) [4].

Dans ce type d'adsorption, nous avons décidé d'utiliser un biopolymère appelé chitosane, un polysaccharide dérivé de déchets de carapaces de crevettes qui possède de grandes propriétés physicochimiques et qui joue efficacement le rôle d'adsorbant, notamment lorsqu'il est présenté sous forme de billes préparées à partir de gel de chitosane [4], Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide.

Il existe un grand nombre de types de colorants qui polluent l'eau et qui nécessitent un traitement; un de ces colorants qui a retenu notre intérêt pour l'étude était le bleu de méthylène qui est un colorant cationique utilisé dans la teinture du coton et de l'eau, du bois et de la soie. Ce colorant peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des

difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

Notre objectif dans ce travail est l'étude expérimentale de phénomène de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes de chitosane préparées.

Ce manuscrit contient trois chapitres au total, le premier chapitre est une recherche biographique sur le chitosane et les colorants. 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 effectuées dans le laboratoire sur l'extraction du chitosane, ses principales caractéristiques et sur la préparation d'un gel de chitosane ainsi que les billes et sur la capacité de ces billes d'éliminer le colorant bleu de méthylène.

Le troisième et dernier chapitre reprend tous les résultats des expériences et leur interprétation, nous terminons par une conclusion qui reprend tous les travaux qui ont été effectués et qui contiennent tous les résultats nécessaires de ce travail.

CHAPITRE I :  
SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE

# CHAPITRE 1

## GENERALITES SUR LE CHITOSANE

Dans ce chapitre, on va baser premièrement sur la chitine et le chitosane et ses origines, puis on va parler sur les colorants, ses types et son rôle dans la pollution de l'eau et comme le chitosane peut le traiter ce genre de pollution

Finalement, on va définir le phénomène d'adsorption, ces caractéristiques, et son efficacité dans l'élimination des polluants.

### 1.1. Définition de Chitine et chitosane

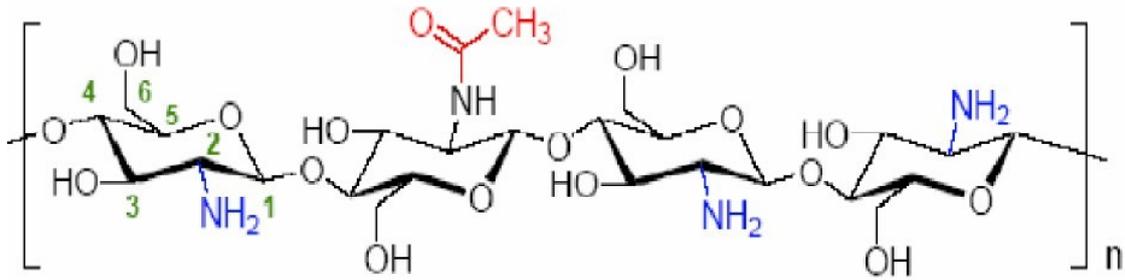
La chitine est la deuxième après la cellulose en tant que substance la plus courante et Ample composé organique dans la nature. C'est le deuxième plus commun Polysaccharide dans le monde après la cellulose.

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire. C'est un biopolymère cationique de Glucosamine partiellement acétylé [5]. Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et Unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités N-acétyle-D-glucosamine et de D-glucosamine en Proportions variables [6], et liées entre elles par des liaisons  $\beta$ -(1-4) (figure 1.1) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [7]. Le terme chitosane est Habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué [8]. Ce biopolymère, naturel et non toxique, est actuellement largement produit commercialement à partir des déchets des carapaces de crabes et des crevettes [9].

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). (voir la figure 1.1)

La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des

Propriétés mécaniques et biologiques.



**Figure 1.1** : Structure chimique du chitosane.

## 1.2. Histoire de la chitine et du chitosane

La Chitine a été découverte par un scientifique anglais A. Hachett [6], qui a rapporté en 1799 "un matériau particulièrement résistant aux produits chimiques habituels", mais comme il n'a pas poussé ses investigations plus loin, la découverte de la chitine est généralement attribuée à un naturaliste français de Nancy, Henri Braconnot [10], qui a Identifié ce biopolymère en 1811 et lui a donné le nom de "fungine". En 1823, en étudiant la cuticule de coléoptères, Odier [11] isolait ce même polymère Et le nomma « chitine » à partir du grec « χιτών » qui veut dire tunique (enveloppe).

En 1843, Lassaingne [11] a trouvé la présence d'azote dans la chitine, en travaillant avec L'exosquelette du papillon de vers à soie, *Bombix morii*. Ensuite, Ledderhose a identifié la glucosamine et l'acide acétique comme unités structurales de la chitine en 1879, et Gilson a confirmé que la glucosamine était l'unité répétée de la chitine en 1894 [11].

Le chitosane a d'abord été obtenu à partir de la chitine par C. Rouget [12], lors de l'ébullition de la chitine dans une solution alcaline concentrée et en notant que le composé résultant était soluble dans les acides organiques. De plus, F. Seiler [12] a confirmé en 1894 que le chitosane est la forme désacétylée de la chitine et lui a donc donné son nom actuel.

La production de la chitine a débuté en 1920, mais la structure des biopolymères (Chitine et chitosane) n'a été identifiée que 50 ans plus tard à travers la cristallographie et la spectroscopie infrarouge [13].

### 1.3. Les sources d'obtention de la chitine et du chitosane

La Chitine est avec la cellulose, l'un des polymères les plus abondants sur terre. Par contre le chitosane (dérivé désacétylé de la chitine) ne se trouve que rarement dans la nature. Il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons les Zygomycètes, et chez quelques insectes. La chitine est ainsi la source la plus abondante du chitosane.

Les principales sources de chitine sont les animaux marins et les insectes où la chitine entre dans la composition de la cuticule, pour en assurer la tenue [14].

**Tableau 1.1** : Sources de chitosane [14].

<b>Végétaux inférieurs</b>	<b>champignons</b>	<b>Annélides</b>	<b>mollusques</b>
Algues lichen	Levures Ascomycètes Pénicillium Blastocladiacés chytridiacés	Lombric sangsue	Seiche Calmar
<b>Arthropodes</b>			
<b>crustacés</b>	<b>Arachnides</b>	<b>insectes</b>	
Homards Crabes Crevettes Langoustines Krill etc	Scorpion Araignées	Fourmis Blattes Coléoptères etc.	

Chez les insectes la chitine constitue aux environs de 1.5 % du poids frais de l'animal. Chez les micro-organismes le rendement d'extraction peut atteindre plus de 20% du poids sec de la cellule. Les quantités les plus abondantes sont observables chez les crustacés où les carapaces contiennent en moyenne de 5 à 20% de chitine avec des teneurs supérieures à 30, voire 35% dans certaines parties du corps [14].

#### **1.4. Structure physique du chitosane**

L'étude de la structure du chitosane est compliquée par les différentes voies possibles pour sa préparation et la variété des matériaux de départ disponibles. Comme l' $\alpha$ -chitine est le polymorphe le plus dominant de la chitine, elle est généralement utilisée comme matière de départ pour la désacétylation pour former du chitosane. Cependant, si de la chitine  $\alpha$  ou  $\beta$  a été utilisée, il est plausible qu'elles produisent différentes structures cristallines de chitosane [15].

Quatre conformations majeures du chitosane ont été trouvées; le polymorphe le plus abondant est celui d'un cristal hydraté [16]. Dans ce polymorphe, le chitosane est conditionné de manière antiparallèle: les chaînes forment des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupes hydroxyle en C6 et carbonyle des chaînes adjacentes pour former des feuilles.

Comme dans la chitine, il existe également des liaisons intramoléculaires entre C3 et C5.

Cette structure est stabilisée par la présence de molécules d'eau entre ces feuilles empilées, Qui forment des liaisons hydrogènes avec les chaînes de chitine dans le sens A.

Cela reflète la différence majeure entre la structure du chitosane et celle de la chitine.

Du fait de la désacétylation, la liaison hydrogène entre les protons amide et les groupes carbonyle dans la direction A n'est plus présente, ce qui permet aux chaînes de se séparer les unes des autres dans cette direction. Comme le réseau de liaison hydrogène n'est plus présent dans les trois directions, le chitosane est libre d'adsorber l'eau et ainsi les caractéristiques de solubilité augmentent [16].

En réalité, la chitine et le chitosane existent sous forme d'hétéropolymères d'unités monomères acétylées et désacétylées. Le schéma de désacétylation, qui n'est généralement pas uniforme [15], régira la structure et les propriétés du matériau, par conséquent, la détermination du DA du matériau est essentielle pour déterminer ses propriétés physicochimiques.

#### **1.5. Extraction de la chitine**

Les déchets de l'industrie des crustacés sont une source très importante de chitine. De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des

exosquelettes. De manière générale, ces méthodes consistent à éliminer les protéines (Déprotéinisation), les éléments minéraux (déméralisation), la couleur (blanchiment) [17].

La déminéralisation est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour Solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium [18].

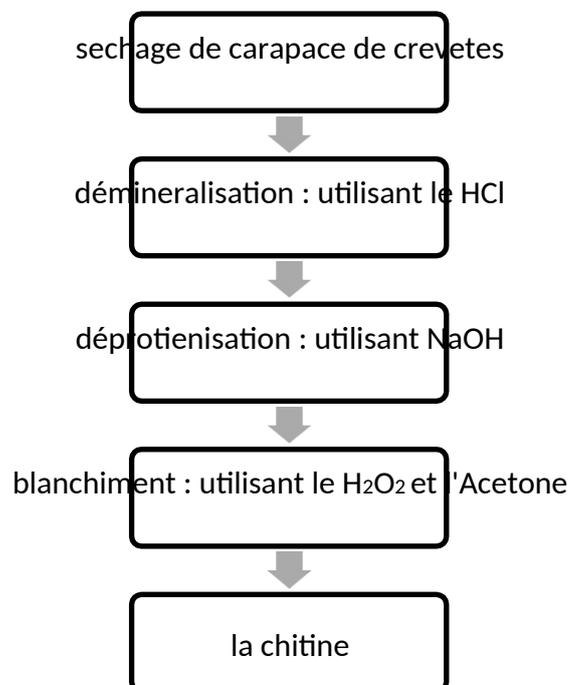
Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante [19].

Déprotéinisation Les protéines, associées à la chitine, sont extraits par des solutions alcalines diluées à chaud. Cette procédure consiste à faire bouillir les copeaux de carapaces dans une solution alcaline sous agitation pendant une heure [17]. En général, des solutions à base de NaOH, La solution d'hydroxyde de sodium est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines [7].

Et enfin un blanchiment (décoloration) par la présence d'un agent oxydant [20] (acétone et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes [18].

Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires [20].

La méthode standard pour préparer la chitine est expliquée dans la Figure (1.2).

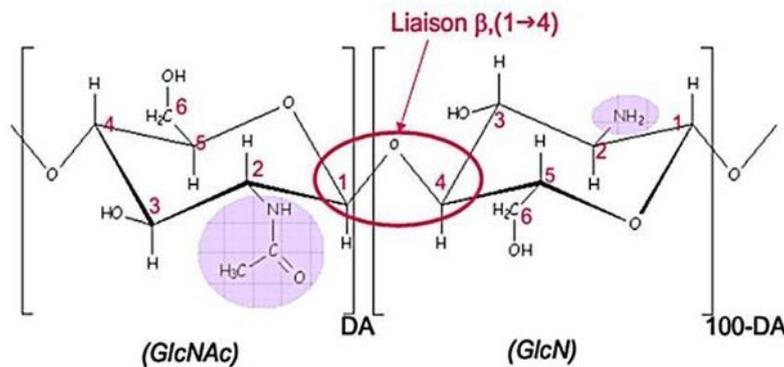


**Figure 1.2** : Procédé d'extraction de la chitine

L'étape la plus délicate reste la désacétylation qui nécessite de substituer suffisamment les groupements acétylé pour aboutir au chitosane, ce qui peut entraîner une réduction excessive de la longueur de chaîne du polymère. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur l'élévation de la température, il est donc possible d'obtenir différents chitosane à partir d'une même chitine. Un degré d'acétylation (DA) inférieur à 10% est rarement atteint par un procédé simple [20].

### 1.6. Structure et propriétés de chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire composé de  $\sim(1-4)$ poly-Dglucosamine, tandis que la chitine est composée de  $\sim(1-4)$ poly(N-acetyl-Dglucosamine). La chitine et le chitosane peuvent être représentés par une structure chimique unique.



**Figure1.3:** Structure chimique de chitine et de chitosane.

#### 1.6.2 Degré de désacétylation(DD)

Le degré de désacétylation (DD) est l'un des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane .

Au cours des trente dernières années, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD, y compris la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV. La résonance magnétique nucléaire, la titration colloïdale et la titration potentiométrique.

Cependant, la méthode la plus simple reste la spectroscopie IR proposée par khan et al [21].

#### 1.6.8. Cristallinité

Le chitosane est une substance semi-cristallise dans le système orthorhombique ; deux types de structures sont connues : le chitosane I (sous forme de sel) correspondant a un faible

degré de désacétylation DD (60%). il est plus désordonné que le chitosane II (comme amine libre) qui possède un fort degré désacétylation DD (90%). [22].

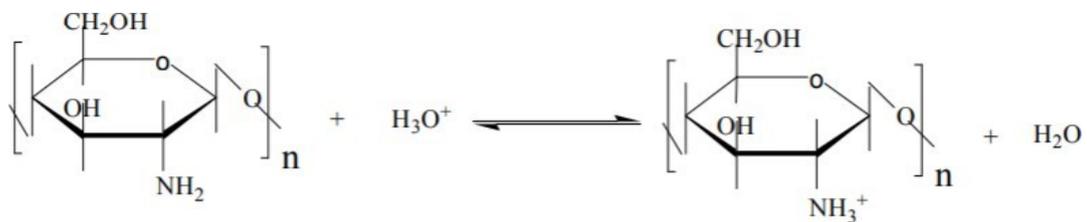
### 1.6.9. Solubilité

Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées, par contre, soluble dans la plupart des solutions organiques acides [22]. l'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué. En générale, le chitosane est parfaitement soluble a pH 3-4, les groupes aminés du chitosane sont protonés et le polymère charge positivement devient soluble. En revanche il est relativement stable en milieu acide concentré, même s'il se dégrade après une longue exposition.

La solubilité du chitosane est un paramètre très difficile à contrôler [23] car la valeur de degré désacétylation DD influence fortement sa solubilité. la distribution des groupes N'acétyl sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité des solutions données.

### 1.6.10. Polyélectrolytes en milieu acide

Le chitosane est l'un des rares poly électrolytes naturels cationiques [21] en milieu acide, il se comporte comme un polycation, à forte densité de charge et dont l'état d'ionisation est d'écrit par l'équilibre suivant :



**Figure 1.4** : Structure de chitosane dans un milieu acide.

Le chitosane est une base faible de pKa compris entre 6.3-6.7, en général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue [21].

### 1.6.11. La viscosité

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. plus il est désacétylé, plus il a de groupement amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par voie conséquence sa viscosité est plus importante. la viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température ( elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (sa viscosité intrinsèque

augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire )et enfin du pH(plus il est bas plus la viscosité est élevée) . Ce paramètre est déterminé par viscosimétrie [21].

### 1.6.12. Autres propriétés physiques et chimiques

Le chitosane est un matériau versatile qui prend des formes physiques modifiables (figure 1.3). C'est un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi-infinie en solution. Il possède un degré élevé de réactivité chimique due à ses groupes amines primaires libres. Il possède ainsi des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption de molécules ou des polymères.

Le chitosane est agent de floculation dans le traitement des eaux polluées grâce à son association sélective avec les espèces anioniques, il peut aussi former des complexes polyanion-polycation menant à la préparation de membranes [21].

### 1.6.13. Propriétés biologiques :

Le chitosane est biodégradable et biocompatible. Il ne présente aucun comportement antigénique cicatrisant remarquable. Le chitosane a également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, antitumorales, antibactériennes et antifongiques.

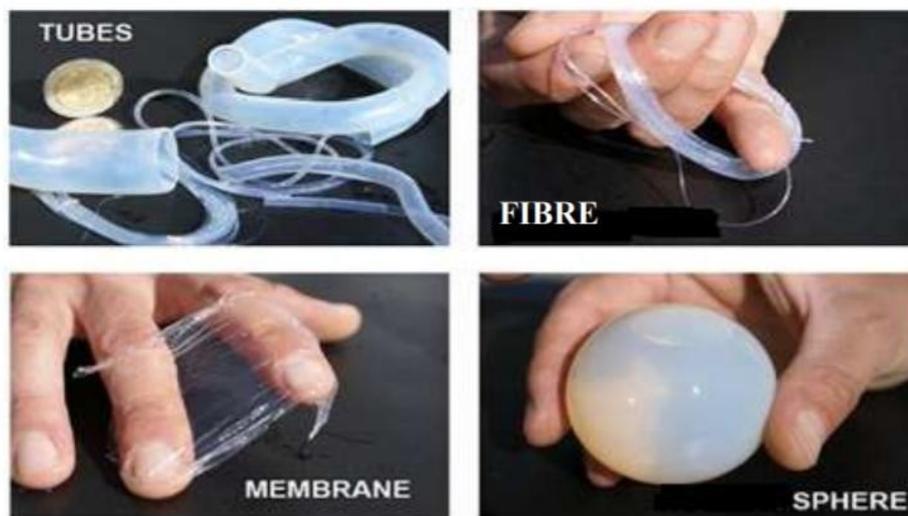


Figure 1.5 : Différentes formes de chitosane.

## **1.7. Application du chitosane dans le traitement des eaux**

Les propriétés poly électrolytes, chelatantes et complexantes du chitosane en font un bon candidat pour les applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux usées .le chitosane peut être utilisé aussi bien à l'état solide qu'en solution. cette application étant basée sur le caractère poly cationique du polymère en milieu acide , son efficacité varie selon la concentration en polymère et le pH du milieu .néanmoins la solubilité du chitosane en milieu acide ouvre la porte , en traitement des eaux , a de nombreuses applications dans le domaine de la coagulation –floculation , de la chélation , de l'adsorption ou de l'ultrafiltration assistée par complexation.

Différentes techniques sont généralement appliquées aux traitements des eaux, telles que l'adsorption, la floculation ou les traitements biologiques, Le chitosane est déjà utilisé dans le traitement des eaux de piscines. Dans le domaine des eaux industrielles usées, il peut être utilisé comme agent coagulant, chélatant ou adsorbant pour complexer une large gamme de polluants, par exemple son fort pouvoir chélatant et adsorbant lui permet d'éliminer des effluents industriels les métaux, les molécules aromatiques et phénoliques et les colorants [24].

Le chitosane a des plusieurs applications dans le domaine de traitement des eaux. Parmi ces applications on mentionne les suivantes :

### **1-Synthèse, caractérisation du chitosan greffé à l'acrylamide et son utilisation dans élimination des ions cuivre (II) de l'eau [25] :**

La copolymérisation greffée d'acrylamide sur du chitosan en milieu aqueux a été étudiée, en utilisant le persulfate de potassium (PPS) comme initiateur.

Le copolymère greffé a été caractérisé par analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, analyse calorimétrique à balayage différentiel et analyse thermogravimétrique.

Les effets des variables de polymérisation, telles que la concentration en initiateur, le rapport monomère / chitosan, ainsi que la température de réaction ont été étudiés et les conditions de greffage optimisées. Les polymères préparés qui présentent le pourcentage le plus élevé de greffage (PG) ont été utilisés pour éliminer les ions Cu (II) de l'eau par des études d'adsorption suivies à pH = 7.

La quantité d'absorption d'ions métalliques des polymères a été déterminée en utilisant un spectrophotomètre à absorption atomique.

L'effet de la masse et de la température du polymère sur l'adsorption des ions Cu (II) ont également été

rapportés. Modèles isothermes de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales.

Les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption de la solution de Cu (II) sont bien corrélées avec l'équation isotherme de Langmuir.

## **2-Adsorption de colorant jaune acide sur des flocons de chitosane préparés à partir de déchets de pêche [26] :**

Flocons de chitosane, extraits de crevettes et de balances de *labeo rohita*, à forte adsorption capacité ont été préparés après traitement chimique et ont été utilisés pour éliminer le colorant jaune acide de l'eau.

Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption dépend du pH acide, de la concentration initiale de colorant, BET, surface de Langmuir et volume de pores de l'adsorbant.

Dans des conditions acides, les groupes amino du polymère étaient protonés (chaîne polymère chargée positivement), ce qui montrait une attraction des ions négatifs du colorant anionique.

Le chitosane des échelles de crevettes a montré une adsorption de colorant plus élevée dans les mêmes conditions expérimentales. Des isothermes d'adsorption ont été développés et les données d'équilibre adaptées aux modèles isothermes de Langmuir et Freundlich.

## **3-Élimination réactive des colorants des eaux usées à l'aide d'une nanodispersion de chitosane [29] :**

Adsorption d'un colorant réactif azoïque, CI. Le réactif Red 120 (RR120), à partir d'une solution aqueuse sur du chitosane et sur une nanodispersion de chitosane, a été étudié par H.Momenzadeh et al.

La nanodispersion a été préparée en utilisant un mélange de chitosane et de tripolyphosphate de sodium.

Les résultats ont montré que l'adsorption de RR120 sur le chitosan dissous et sur la nanodispersion de chitosan était affectée de manière significative par la concentration initiale de colorant, la quantité de sorbant, la température, pH et force ionique de la solution.

L'élimination maximale du colorant pour les deux adsorbants était à un pH de 4–5 et l'adsorption du colorant réactif sur le chitosan dissous et la nanodispersion donnait un bon ajustement au modèle isotherme de Langmuir.

La capacité d'adsorption de la nanodispersion était d'environ 910 mg/g, bien supérieure à celle du chitosan dissous, qui était de 51 mg/g.

L'adsorption du colorant sur le chitosane la nanodispersion a atteint l'équilibre beaucoup plus rapidement que sur le chitosan dissous.

La cinétique de l'adsorption bien corrélée avec le modèle de pseudo-second ordre.

#### **4-Traitement des Eaux Usées par des Adsorbants à Base du Chitosane [27] :**

Le but de ce travail est de synthétiser des billes à base de chitosane pour des fins environnementales : l'adsorption des colorants. Dans ce travail deux étapes ont été réalisées : la première consistait à l'élaboration des billes à base de chitosane seul et à base de chitosane modifié par, l'épichlorhydrine (ECH), le Glutaraldéhyde (GLA) et l'éthylènediamine (EDA).

Les billes ainsi obtenues ont été caractérisées par, la spectroscopie IR et par la microscopie électronique à balayage (MEB).

La seconde étape concernait à l'application de ces matériaux à la décontamination d'eaux usées synthétiques.

L'étude de l'influence de divers paramètres liés, au milieu réactionnel, au colorant et à l'adsorbant ont été considérés et les paramètres optimaux ont été adoptés pour éliminer le colorant qui est dans notre cas le rouge télon lumière.

Les résultats obtenus ont montré d'une part que la quantité adsorbée à l'équilibre par le chitosane modifié est supérieure à celle par le chitosane seul et d'autre part que le mélange chitosane-Epichlorhydrine a une grande efficacité dans l'élimination du rouge télon lumière par rapport aux mélanges, chitosane-Ethylènediamine et chitosane-Glutaraldéhyde.

#### **5-Élimination des teintures textiles des effluents d'eaux usées à l'aide de nanocomposite de chitosane – ZnO [38] :**

Dans cette étude réalisée par Abul et al, le composite nano-oxyde de chitosan a été utilisé comme adsorbant pour le prélèvement d'un échantillon contenant deux colorants réactifs: le noir réactif HN et le réactif Magenta HB provenant des effluents de l'industrie textile.

Les performances d'élimination de la couleur du nanocomposite d'oxyde de zinc et de chitosan ont été étudiées à l'aide de paramètres tels que la température, la charge composite, le temps de contact et la turbidité.

Il a été constaté que le composite expose colorant efficacité d'élimination d'environ 95-99%.

Des études d'adsorption par lots de l'élimination de la couleur des effluents de l'industrie de la teinture des textiles ont été réalisées à l'aide du composite chitosane-oxyde de zinc Nano particules. Les résultats ont montré que l'adsorption de couleur augmente avec l'augmentation de la dose de composite.

Dans cette étude, la dose optimale pour éliminer le colorant des effluents textiles a été déterminée. Il a été constaté qu'en utilisant 2 g de composite par litre d'effluent à la température ambiante (50 ° C) et 60

minutes de contact, il pourrait être possible d'éliminer 99% de la couleur d'origine de l'effluent.

#### **6- Nanocomposite à base de chitosane-TiO<sub>2</sub> à empreinte moléculaire pour l'élimination sélective du rose Bengal des eaux usées [39] :**

Un nouveau polymère à empreinte moléculaire (MIP), le chitosane-TiO<sub>2</sub>-nanocomposite (CTNC), a été préparé pour l'élimination sélective et quantitative du colorant Rose Bengal des eaux usées industrielles.

Les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules de CTNC-MIP préparées ont été minutieusement étudiées.

Les nanoparticules préparées présentaient une surface spécifique élevée (95,38 m<sup>2</sup> / g) avec des canaux mésoporeux relativement uniformes qui permettaient une absorption exceptionnelle du colorant (qm =79,365 mg / g) et reflétaient la haute sélectivité du MIP préparé par rapport au chitosan pur.

L'absorption de colorant a été étudiée à l'aide de modèles de Freundlich, Langmuir, Dubinin Radushkevich et Temkin. La cinétique de retrait a été explorée à l'aide de modèles de pseudo-premier ordre, d'ordre pseudoseconde, d'Elovich et de Weber-Morris.

Les données expérimentales correspondent bien au modèle de pseudo-second ordre, et bien à l'isotherme de Langmuir, confirmant la formation de monocouches de colorants.

L'enthalpie d'adsorption était (62.279 kJ mol<sup>-1</sup>), montrant une forte interaction de MIP avec le colorant. Le MIP préparé présentait une bonne recyclabilité et une bonne stabilité.

## **7-Microsphères de chitosane réticulées: un adsorbant efficace et respectueux de l'environnement pour l'élimination de l'iodure des eaux usées [28] :**

L'iode radioactif issu des déchets nucléaires constituait une pollution environnementale importante, source de préoccupation pour la santé.

Des études de W. Zhang et al ont été appliquées dans le cadre desquelles des microsphères de chitosane réticulées (CM) réticulées par polymérisation en émulsion ont été étudiées et proposées. comme adsorbants verts et efficaces pour traiter les déchets d'iode via l'attraction  $I^-$  et  $-NH_2$ .

Les anions I127 (au lieu de l'iode radioactif) adsorbés par le CM étaient prometteurs selon le dosage d'adsorbant, le pH, les anions co-existants et des analyses de recyclabilité via FTIR, SEM, BET et TGA.

De pH 4 à 10, les CM ont maintenu l'efficacité d'adsorption I non inférieure à 95%. La capacité maximale d'adsorption de  $I^-$  était de 0,8792 mmol / g par rapport aux 2 mmol / L initiaux à pH 5 pendant 40 min d'adsorption, bien adaptés au modèle isotherme de Freundlich et modèle cinétique de pseudo-second ordre.

De plus, les CM après cinq régénérations conservaient presque la même efficacité d'adsorption et présentaient le même comportement d'adsorption que celui de la concurrence.







### 1.7.1. Application du chitosane dans le traitement des colorants

Plusieurs chercheurs ont traité des nombreux colorants par l'utilisation de chitosane comme un agent qui élimine ce genre pollution dans l'eau, parmi les sont Iqbal et al.

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel: plantes, animaux et minéraux [30].

Par ailleurs, toute substance colorée n'est pas un colorant : en effet en plus de sa coloration, un colorant doit être capable de se fixer à un substrat. Les deux propriétés exigées à ce stade, aux produits appelés colorants, sont inhérentes à leurs constitutions chimiques. Celles-ci se résument à des groupements chromophores et à des groupements auxochromes :

- 1- **Les groupements chromophores** (littéralement: porteurs de couleur) sont essentiellement des liaisons multiples conjuguées, dont les électrons absorbent dans le visible.
- 2- **Les groupements auxochromes** (littéralement : augmentent la couleur) sont divers groupements chimiques polaires qui peuvent augmenter la conjugaison des chromophores et permettent et/ou améliorent la fixation du colorant sur le substrat ciblé. [31]

#### **1.7.4. Classification des colorants**

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques ... etc. mais il est préférable de les classer selon leur méthodes d'application.

Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes

##### **a- Les colorants directs**

Les colorants directs contiennent ou sont capable de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosique sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [31].

##### **b- Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [34].

##### **c- Les colorants à mordant**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Cette classe de colorants est généralement employée pour teindre la laine, la soie, le coton, le papier, l'encre et le cuir[31].

##### **d-Les colorants acides ou anionique**

Soluble dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [31].

#### **e- Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [31].

#### **f- Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [34].

#### **g- Colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont habituellement des colorants insoluble dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduit en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur [31].

#### **h- Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinique et phtalocyanine. leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Soluble dans l'eau, ils sont utilisés dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [34].

#### **1.7.5. Colorant étudié**

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB) comme polluant, Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM). C'est un dérivé de phénothiazine et est un colorant cationique il existe comme une poudre verte foncée, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté le plus courant c'est le trihydraté Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène.

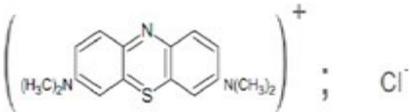
**Le bleu de méthylène** est utilisé intensivement dans différents domaines tel que:

La chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé :

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- il accélère la réduction des méthémoglobines;
- un antiseptique un antirhumatismal
- coloration du coton, bois, soie et papier, et aussi du l'eau [31].

### 1.7.5.1. Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène :

**Tableau 1.2** : Propriétés physico-chimiques de BM [31].

Bleu de méthylène	
Couleur	Bleu foncé
Odeur	Presque inodore
Nomenclature selon l'IUPAC	Chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenzathonium
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319.85 g/mol.
Température de fusion (°C)	180°c
Densité volumique à 20°c (g/cm <sup>3</sup> )	400-600 kg/m <sup>3</sup>
$\lambda$ (nm)	666 nm
solubilité dans l'eau (g/l) à 20°c	50 g/l

### 1.7.3.2. Toxicité des colorants sur la santé et l'environnement [35]

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés

sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie . En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Concernant l'environnement, Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Pour les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyne Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique

qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [35].

## **1.8. Traitement des eaux usées par l'adsorption**

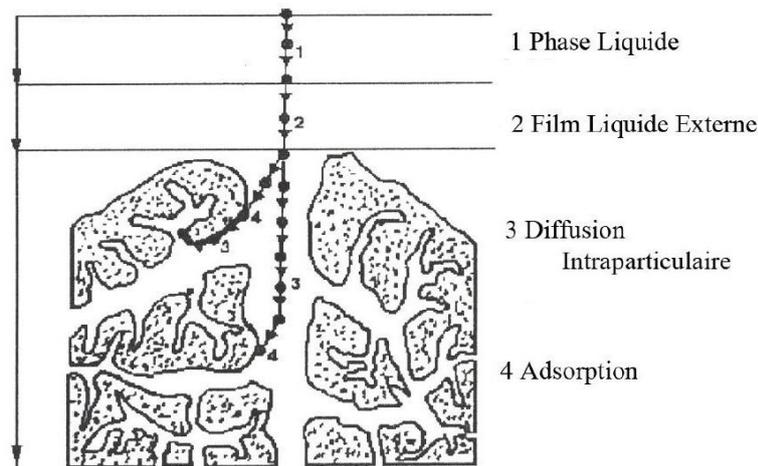
### **1.8.3. Définition**

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption. Elle repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent en surface des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes.

Les principaux matériaux adsorbants sont le charbon actif, les zéolithes, le gel de silice, les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules), les microalgues, les macroalgues, les moisissures, les déchets industriels (Boues des stations d'épuration), les déchets des hauts fourneaux, les cendres [32].

### **1.8.4. Description de mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1.7 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [37].



**Figure 1.7** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [37].

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

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [37].

### 1.11.3. Types d'adsorption

#### 1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible [36]

## **2. Adsorption chimique (chimisorption)**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. [36]

### **1.11.4. Les adsorbants**

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogènes, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores.

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...etc. [36]

### **1.11.5. Paramètres influençant l'adsorption [44]**

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

#### **a) La température**

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

#### **b) nature de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de

la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

### **c) nature de l'adsorbat**

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

### **d) Orientation des molécules**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est  $20.5 \text{ \AA}^2$  par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat  $114 \text{ \AA}^2$ , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

### **e) Surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface

## **1.12. Classification d'isotherme d'adsorption**

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

### **1- La classe S**

Les isothermes de cette classe décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité.

## **2- La classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Ces isothermes, dites «Langmuir», sont les plus fréquentes.

## **3- La classe H**

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide.

## **4- La classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

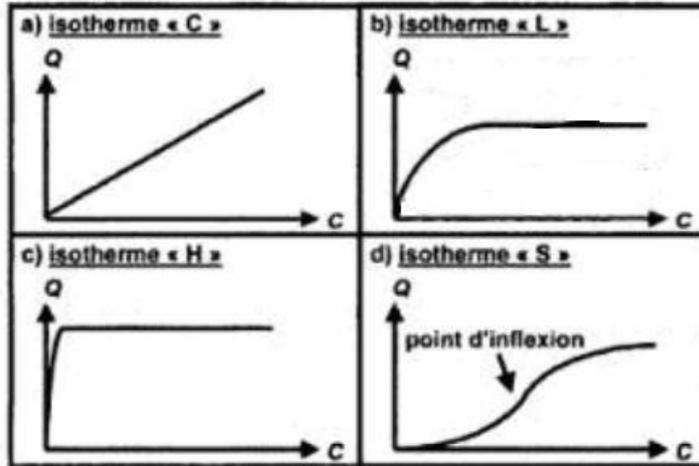


Figure 1.8 : Différentes isothermes d'adsorption [37].

### 1.13. Modélisation de la cinétique d'adsorption

#### 1.10.1. Modèle de pseudo-premier ordre

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption de 1er ordre est [31]:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q) \quad (1.1)$$

Avec  $Q_e$  et  $Q$  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 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) ;

Qt: quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant exprimé en (mg/g) ;

### 1.10.2. Modèle pseudo-second ordre

Ce modèle développé par Y.S.Ho et G.Mckay en 1998 traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-second ordre suit l'équation (1.1) [31]

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (1.4)$$

Qui a pour solution :

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (1.5)$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéarisée suivante :

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

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

Notons que  $k_2$  et  $q_e$  sont déterminés en traçant  $1/(Q_e - Q)$  en fonction de  $t$ .

Cette équation s'avère plus adapté pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo-premier ordre pour le nombreux système d'adsorptions [31].

## 1.14. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation existant à l'équilibre et à une température donné entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant.

Parmi les isothermes d'adsorption on a :

### 1.11.2 Isotherme de Langmuir

D'après STUMM et MORGAN (1996), la plus simple hypothèse en matière d'adsorption est que le nombre de sites d'adsorption «S» à la surface d'un solide devient occupé par l'adsorbat de la solution «M». En employant une stoechiométrie (1:1), on peut obtenir l'équation de Langmuir à partir de l'équilibre suivant :

Où «SM» est l'adsorbat sur un site d'adsorption. La constante d'équilibre pour la réaction peut être représentée par la relation suivante :

$$[SM] / [S]*[M] = k = \exp (-\Delta G/RT). \quad (1.7)$$

Où :

k : constante d'équilibre de Langmuir

$\Delta G$ : variation d'énergie libre

R : constante des gaz parfaits

T : température

En faisant l'hypothèse qu'il y a un nombre fini de sites d'adsorption «ST» l'expression ci-dessous devienne :

$$[ST] = [S] + [SM] \quad (1.8)$$

En combinant les équations (1.7) et (1.8), on obtient alors la relation mathématique suivante :

$$[SM] = k ST [SM] / (1 + k [M]) \quad (1.9)$$

En définissant la concentration de surface «q» par l'expression ci-dessous :

$$q = [S] / \text{masse d'adsorbant}$$

$$q_{\max} = [ST] / \text{masse d'adsorbant}$$

On obtient l'expression générale de l'équation de

$$\text{Langmuir } q = q_{\max} k [M] / (1 + k [M]) \quad (1.9)$$

Les conditions pour la validité de cette isotherme d'adsorption sont les suivantes :

- a) L'équilibre s'établit jusqu'à la formation d'une monocouche.
- b) Tous les sites d'adsorption sont équivalents et se répartissent de manière uniforme à la surface.
- c) La capacité d'une molécule à s'adsorber à un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins. Le principal inconvénient associé à ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations des ligands sont constants. Il fait l'hypothèse qu'il y a un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est toujours le cas.

On peut transformer l'équation (1.9) sous une forme linéaire

$$: 1/q = 1/q_{\max} + 1 / (k q_{\max}) \quad (1.10)$$

Selon l'équation (1.10), l'ordonnée à l'origine permet de calculer «q<sub>max</sub>» et la pente permet de déterminer la constante d'équilibre de Langmuir «k» [32].

### 1.14.2. 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 :

$$q = m [M]^n \quad (1.11)$$

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'adsorbé 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  $q_{max} \rightarrow \infty$

L'isotherme de Freundlich est obtenue par passage en échelle

logarithmique.  $\ln q = \ln k_f + n_f \ln C_e$ . (1.12)

Où :

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

$C_e$  : concentration de l'adsorbé à l'équilibre d'adsorption en mg/l

$K_f$  et  $n_f$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. [32].

### 1.15. Modèle de diffusion intra-particulaire [31]

Comme les deux modèles pseudo- premier et second ordres, ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par l'équation (1.13)

$$q_t = k_d t^{1/2} + C'$$

Avec

$k_d$ : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min).

$C'$  ; constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  permet de calculer la constante de vitesse  $k_d$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

### 1.16. Étude thermodynamique

Cette étude est effectuée dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique. Elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques tel que l'enthalpie libre. Celle-ci nous renseignent sur le précise de la spontanéité du processus ( $\Delta G$ ) [31].

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution [31].

Le coefficient de distribution  $K_d$  est définit comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution.

Il est donné par la relation suivante [31] :

$$k_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (1.14)$$

Avec:

$Q_e$  : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C_e) V/m \quad (1.15)$$

Donc :

$$k_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} * V \quad (1.16)$$

L'obtention de  $K_d$  permet de déduire la valeur de l'enthalpie libre avec l'équation ci-dessous [31]:

$$\Delta G = - RT \ln K_d \quad (1.17)$$

### 1.17. Les billes de chitosane

Les billes préparées sont composées d'une matrice polymère naturel, dans laquelle sont encapsulées des nanoparticules sous forme de ferrofluide acide ou citraté. La synthèse des billes repose sur les mécanismes de gélification propres du polymère. Les billes de chitosane ont été préparées par une réticulation chimique du chitosane par l'acide acétique.

Les billes de chitosane se forme à partir d'un gel, ou Le chitosane a la capacité de

former des gels, il est très réactif grâce à ses nombreux groupements amine et hydroxyle, différents types de réticulant peuvent être utilisés, la réaction de réticulation consistant à relier les chaînes de chitosane entre elles afin de créer un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

C'est pourquoi le plus souvent, les gels de chitosane sont obtenus par réticulation chimique, ce qui a pour effet de diminuer la sensibilité à l'hydrolyse des liaisons  $\beta$  (1→4) des chaînes macromoléculaires du chitosane, et aussi de prévenir sa dissolution en milieu acide [40].



CHAPITRE 2 :  
PARTIE EXPERIMENTALE

## CHAPITRE 2

### PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre a pour but de présenter les étapes d'extraire le chitosane a partir des déchets de carapaces de crevettes rouges provenant d'une poissonnerie publique et du port de bouharon, et de le caractériser, puis de le modifier en produisant des billes de chitosane.

pour une autre étape, nous étudierons l'utilisation des billes de chitosane dans le traitement d'une eau contenant un colorant de ; il s'agit de bleu de méthylène (BM), par la technique d'adsorption, en utilisant les billes de chitosane comme adsorbants, puis nous passerons à l'enregistrement de nos études expérimentales, puis à leur analyse et à leur conclusion.

#### 2.1. Matériels et méthodes

##### 2.1.1. Obtention de chitosane

Le chitosane a été extrait à partir de l'un des crustacés qui est la carapace de crevettes rouge. Le tableau 2.1 regroupe les produits chimiques utilisés lors de l'extraction de chitosane.

**Tableau 2.1** : Produits chimiques utilisés au cours d'extraction du chitosane.

Produits chimiques	Formules chimiques	Puretés	Utilisation	origine
Solution d'Acide Chloridrique	HCl	37%	La déminéralisation des carapaces	Panreac
Solution de la soude	NaOH	98%	La déprotéinisation des carapaces/ desacétylisation de chitosane.	Panreac
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	100%	Le blanchiment de chitine.	Panreac
L'eau oxygénée	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33%	Le blanchiment de chitine.	Panreac
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	100%	Production de gel de chitosane.	Panreac

## L'adsorbant

Au cours de ce travail, on utilise les billes de chitosane humides comme adsorbant qui sont biodégradables et non toxiques.

## L'adsorbat

Dans notre cas de travail, on utilise le bleu de méthylène comme adsorbat, Il est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci-dessous

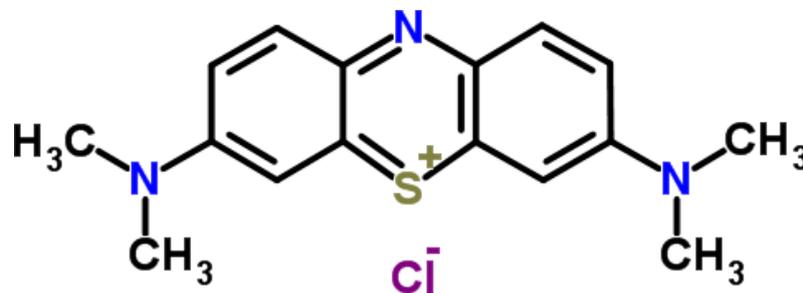


Figure 2.1 : Structure chimique de Bleu de méthylène.

### 2.1.2. Extraction du chitosane

Pour cette étude, la matière première utilisée est l'exosquelette de crevettes rouge qui nous ont été fournies fraîches.

Les carapaces sont décortiquées à température ambiante, ensuite lavées puis séchées à l'air libre. Les fragments obtenus sont séchés à 100 °C pendant 24 h puis broyées. A la fin nous avons récupérés notre poudre.

La chitine a été extraite en utilisant plusieurs opérations (démminéralisation, déprotéinisation, blanchiment). Par désacétylation de la chitine, on obtient le « chitosane ».

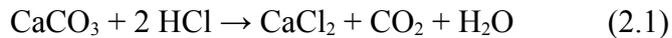
Pour extraire la chitine il faut passer par trois étapes citées ci-dessous :

#### 1<sup>er</sup> étape : Extraction de la chitine

##### **A. Démminéralisation**

La démminéralisation s'effectue en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 5M (1 :10) (m : v) sous agitation constante pendant 1 h à température ambiante. La réaction produit un dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première, le système doit être ouvert.

Théoriquement la réaction (2.1) se termine lorsqu'il n'y a plus de dégagement de gaz. Le contenu est ensuite filtré sur un tamis et rincé avec l'eau distillé jusqu'à la neutralité.



### **B. Déprotéinisation**

Le retentât est introduit dans un flacon dans lequel est ajouté de NaOH 1.25 M (1 :10) (m : v) dans l'étuve à température 90°C pendant 18 h. le contenu du flacon est à nouveau filtré est rincé avec l'eau distillé jusqu'à la neutralité.

### **C. Blanchiment**

Lorsque l'eau de rinçage n'est pas colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20 ml de l'eau oxygéné (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour blanchir le produit, un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles. Le contenu de flacon est à nouveau rincé à l'eau distillé jusqu'à la neutralité, le filtrat est alors transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée dans l'étuve à 30 °C pendant 20 heures et en suite à 90°C pendant 12 heures.

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

$$\text{Rendement massique} = \frac{\text{masse sèche de chitine}}{\text{masse humide de chitine}} * 100 \quad (2.1)$$

### 2<sup>ème</sup> étape : Préparation de chitosane

Le chitosane a été obtenu par désacétylation de la chitine extraite par une solution de soude selon le mode opératoire suivant :

- Traitement de la chitine par solution de la soude à 50 % (m : v) (1 :10) ;
- Agitation de la solution à 100 °C pendant 24 heures sans oublier de fermé le bécher par un papier film pour bien réussir cette étape ;
- Filtration de la solution dans un tamis et récupération de chitosane ;
- Lavage de chitosane en continu pour éliminer la soude résiduelle selon la réaction (2.2), et jusqu'à le pH atteindre la neutralité ;
- Rinçage avec l'eau distillé puis séchage dans l'étuve à 80 °C ;

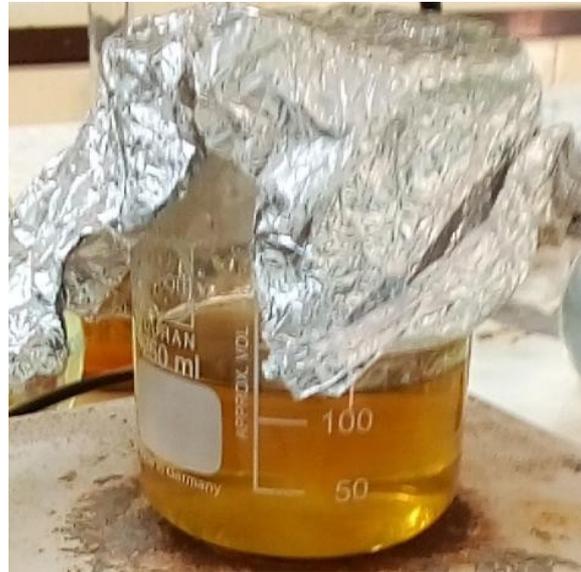


Chitine

Chitosane

### 2.1.3. Préparation des billes de chitosane

Une masse de 1g de chitosane est introduite dans 100ml d'eau distillé avec 1ml d'acide acétique, la solution préparé est mise sous agitation avec une vitesse de 600 tr/min jusqu'à la formation d'un gel, comme il est illustré sur la figure 2.2.



**Figure 2.2** : Photo de gel de chitosane.

Le gel obtenu est versée gout a gout à l'aide d'une pompe péristaltique dans 300ml de solution de soude de concentration (1M), figure 2.3 représente la pompe péristaltique utilisé dans la formation des billes.



**Figure 2.3** : Pompe péristaltique.

Les billes formées sont laissées dans la solution de la soude pendant 48h pour bien tenir leurs formes.

Elles sont ensuite séparées de la solution et rincer avec de l'eau distillé jusqu'à la neutralité.

#### 2.1.4. Solution de Blue méthylène

La solution mère est préparée on versant 0.5g de Blue de méthylène dans 500 ml d'eau distillé.



Figure 2.4 : Solution de bleu de méthylène.

## 2.2. Caractérisations du chitosane

### 2.2.2 Par spectrométrie Infra-Rouge (IR)

Les spectres infrarouges de notre chitosane extrait ont été enregistrés en mode absorbance dans le domaine 600- 4000  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre SHIMADZU type FTIR 8900 à l'aide de pastilles de KBr anhydre.

### 2.2.4. Par la détermination de degré de désacétylisation (DDA)

La détermination du DDA est faite par la spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier, le principe est de déterminer le DA (degré d'acétylation) par une corrélation donné par la formule (2.2) puis de tirer le DDA à partir de ce DA par la formule (2.3). [41]

$$DA = \frac{31.92 * A_{1320}}{A_{1420}} - 12.20 \quad (2.2)$$

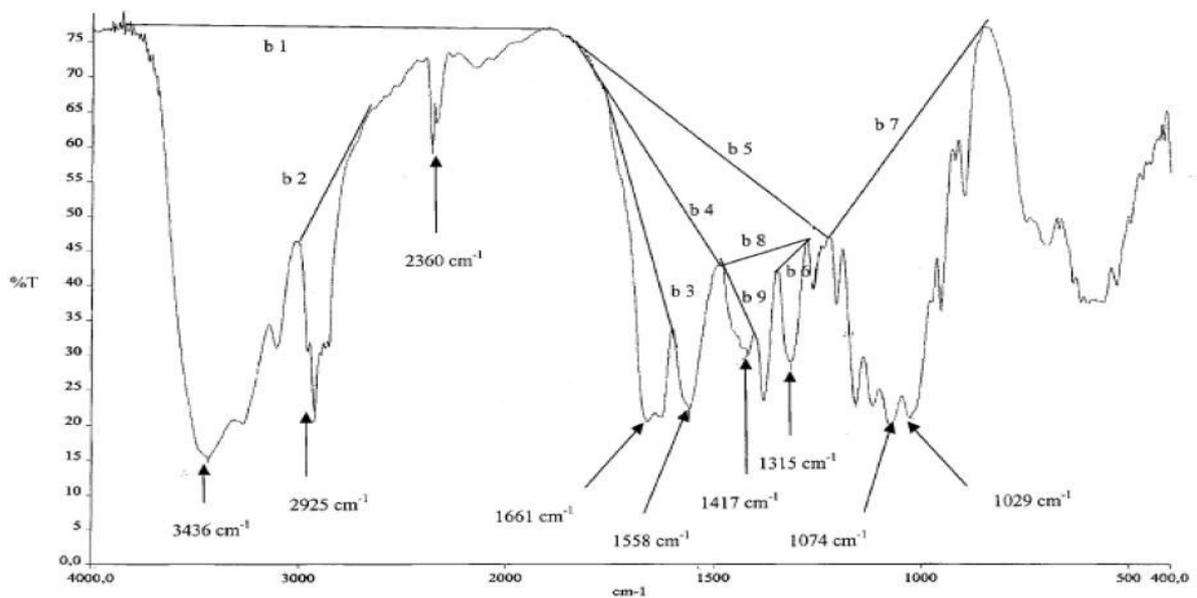
Puis :  $DDA = 100\% - DA$ .

(2.3)

Avec A1320, A1420 sont les absorbances des pics à 1320 et 1420 cm<sup>-1</sup>.

Des échantillons sont préparés sous forme de pastille d'épaisseur environ égale à 0.3 mm. Les pastilles contiennent environ 1 mg du chitosane pour 100 mg KBr déshydraté.

Des lignes de base sont tracées selon une méthodologie bien définie comme indiqué dans la Figure 2.5. La bande à 1320 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'un groupement amide (-OH, -NH<sub>2</sub>, -CO) pour déterminer le degré d'acétylation (ligne de base 6) et la bande à 1420 cm<sup>-1</sup> comme référence avec la ligne de base 9. On obtient une relation linéaire entre le rapport A1320 et A1420 et le degré d'acétylation [41].



**Figure 2.5 :** Spectre caractéristique de la chitine indiquant les positions des bandes utiles ainsi que les lignes de base [41].

### 2.2.5. Masse moléculaire de chitosane (poids moléculaire)

La masse molaire moyenne est déterminée par la mesure de la viscosité en utilisant de l'équation Mark Houwink :

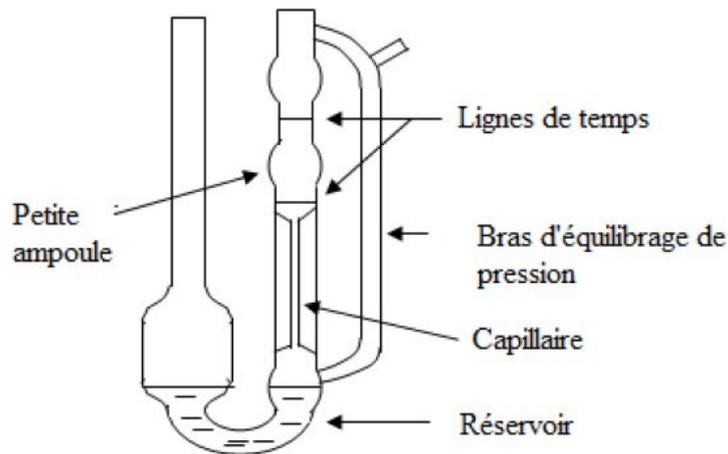
$$[\eta] = K * M^a \quad 2.5$$

Avec  $[\eta]$  : viscosité intrinsèque ,  $[M]$  : poids moléculaire.

K et a : constantes caractéristiques de la substance. Pour le chitosane,  $K= 1.81 \times 10^{-3}$ ml/g et  $a= 0.93$ . [41]

Le viscosimètre le plus utilisé pour la détermination de viscosité intrinsèque est un

viscosimètre de type Ubbelohde, dont une esquisse est indiquée ci-dessous :



**Figure 2.6** : Viscosimètre Ubbelohde. [41]

L'opération sert à calculer la viscosité dynamique de différentes concentrations et leurs viscosités de chitosane dans une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.1M) et de  $\text{NaCl}$  (0.2M), les différentes concentrations sont dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2.1** : Concentrations et leurs viscosités du chitosane

C (g/ml)	0.005	0.0028	0.0039	0.0016	0.0005
$\eta$ (ml/mol)	11.44	11.89	12.07	12.62	13.12

Les solutions mères de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NaCl}$  sont préparées dans des fioles de 200 ml et les solutions filles dans des fioles de 20 ml.

La méthode de calcul sert à tracer le graphe  $\eta=f(c)$ , le point qui passe par l'axe des y représente la viscosité intrinsèque.

### 2.3. Protocole d'adsorption de BM par les billes de chitosane

Cette expérience a été mise en place pour savoir à quel point l'adsorbant (les billes de chitosane) peut adsorber le colorant dans l'eau.

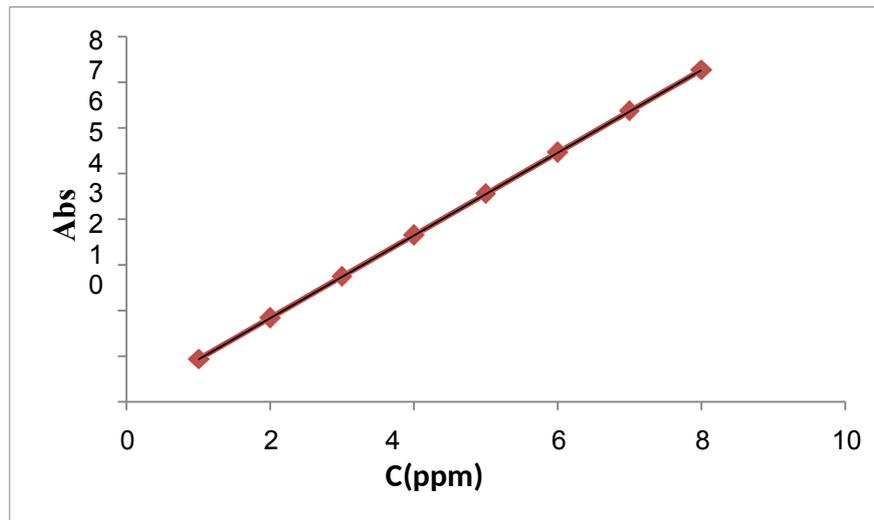
Nous avons donc placé 0,04 g de billes de chitosane dans 20 ml de solution de bleu de méthylène de concentration 10 ppm, la vitesse d'agitation choisie est de 525 tr / min, les expériences ont été effectuées à température ambiante. Et nous varions le temps de l'agitation de 0 min jusqu'à 3 heures.

Les échantillons obtenus doivent être filtrés et analysés par spectrométrie UV-Visible pour une longueur d'onde maximale d'absorption de bleu de méthylène de 610 nm.

La concentration des différents échantillons est obtenue par le biais d'une courbe d'étalonnage préalablement tracée avec les données de tableau ci-dessous :

**Tableau 2.2** : Variation de l'absorbance de BM en fonction de concentrations.

C (mg/mol)	1	2	3	4	5	6	7	8
Abs	0,9331	1,8381	2,7431	3,6481	4,5531	5,4581	6,3631	7,2681



**Figure 2.6** : Courbe d'étalonnage de BM.

L'effet des paramètres opératoires tels que le temps de contact, la vitesse d'agitation, le pH, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale et la température a été étudié (voir le tableau 2.2). Afin d'optimiser chaque paramètre, on fait varier ce dernier en maintenant constants tous les autres et on calcule la quantité d'absorbance et le rendement dans chaque cas par les lois ci-dessous :

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

$$R(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100. \quad 2.5$$

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 selon 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.

**Tableau 2.2** : les paramètres d'adsorption a étudié

Les paramètres à étudié											
Temps de contact (min)	0	5	10	15	20	30	45	60	120	240	
La vitesse d'agitation (tr/min)	110		210		290			525		675	
pH <sub>pzc</sub> (point de charge nul)	2		4		6		8		10		12
Effet de C <sub>i</sub> de BM (mg/l)	5	10	20		30		40		50		500
Effet de température (°C)	20		30		40		50		60		
Effet de masse d'adsorbant (g)	0.04		0.05		0.06		0.08		0.1		
Effet de pH	2		4		6		8		10		12
Expérience supplémentaire											
Masse de ferrates (g)	0.01		0.02		0.04		0.06		0.08		

### 2.3.1. Protocol de pH de charge au point nulle

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) et de soude (1N), à une solution de BM de volume 20 mL, de pH compris entre 2 et 12 (ajuste par ajout de NaOH ou HCl et contrôle par un pH-mètre). Lorsque le pH de la solution de BM est fixe, on y additionne 0,05 g des billes de chitosane humides. Les suspensions sont laissées 24h sous agitation à 110 tr/min température ambiante, et une nouvelle mesure du pH (pH<sub>final</sub>) est effectuée après stabilisation. Le pH<sub>PZC</sub> correspond alors au pH de la solution pour laquelle il n'y a pas eu d'évolution ou, en pratique, au pH pour lequel la courbe (pH<sub>final</sub>) = f (pH<sub>initial</sub>)

(Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout des billes correspond au pH<sub>PZC</sub> de notre matériau).

Si le pH initial de la solution est inférieur au pH<sub>PZC</sub> des billes, la surface du bille sera chargée positivement ce dernier va consommer des protons de la solution qui deviendra moins acide. Dans le cas inverse (la surface de la bille sera chargée négativement), la bille va céder ses protons à la solution qui deviendra plus acide [43].

## **2.5. Méthode d'analyse**

### **Par spectrométrie UV-Visible :**

L'appareil utilisé est SHIMATZU UV-1280, Les échantillons à analyses sont placés dans une cuve en quartz.

CHAPITRE 3  
RESULTATSET  
DISCUSSION

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie de notre travail, nous présenterons les résultats de l'extraction du chitosane et ses propriétés physico-chimiques, qui ont été effectuées dans le laboratoire.

La deuxième étape consiste à expliquer les résultats des expériences des billes de chitosane extraites de crevette rouge et à discuter de sa capacité à absorber la pollution provenant des eaux usées qui, dans notre cas, adsorbe les colorants de l'eau.

#### 3.1. Chitosane : extraction et caractérisation

##### 1.1. Préparation de la matière première

###### a) Préparation de carapaces

Pour cette étude, la matière première utilisée est l'exosquelette de crevettes rouges, après le séchage des carapaces comme il est illustré dans la figure 3.1, on a commencé la préparation de la chitine.



**Figure 3.1** : Photo des carapaces de crevettes rouge après le séchage.

###### b) Préparation de la chitine

L'extraction chimique de la chitine a été effectuée en 3 opérations principales : déminéralisation, Déprotéinisation et blanchiment. La figure 3.2 représente la formation de la chitine, Le rendement massique après l'extraction de la chitine est égal à 20.99 %.



**Figure 3.2** : Photo de la chitine produit.

### **3.1.2. Préparation du chitosane « désacétylation de la chitine »**

Le chitosane a été obtenu par désacétylation de la chitine extraite, cette dernière est traitée avec solution de soude (50%), le chitosane obtenu est de couleur blanchâtre. le rendement massique après la désacétylation de la chitine a été trouvé 75.61%. la figure 3.3 ci-dessous présente le chitosane produit.



**Figure 3.3** : Photo de chitosane produit.

Après l'obtention du chitosane et la formation de gel puis la production des billes humides, les billes finales sont présentés dans la figure suivante :

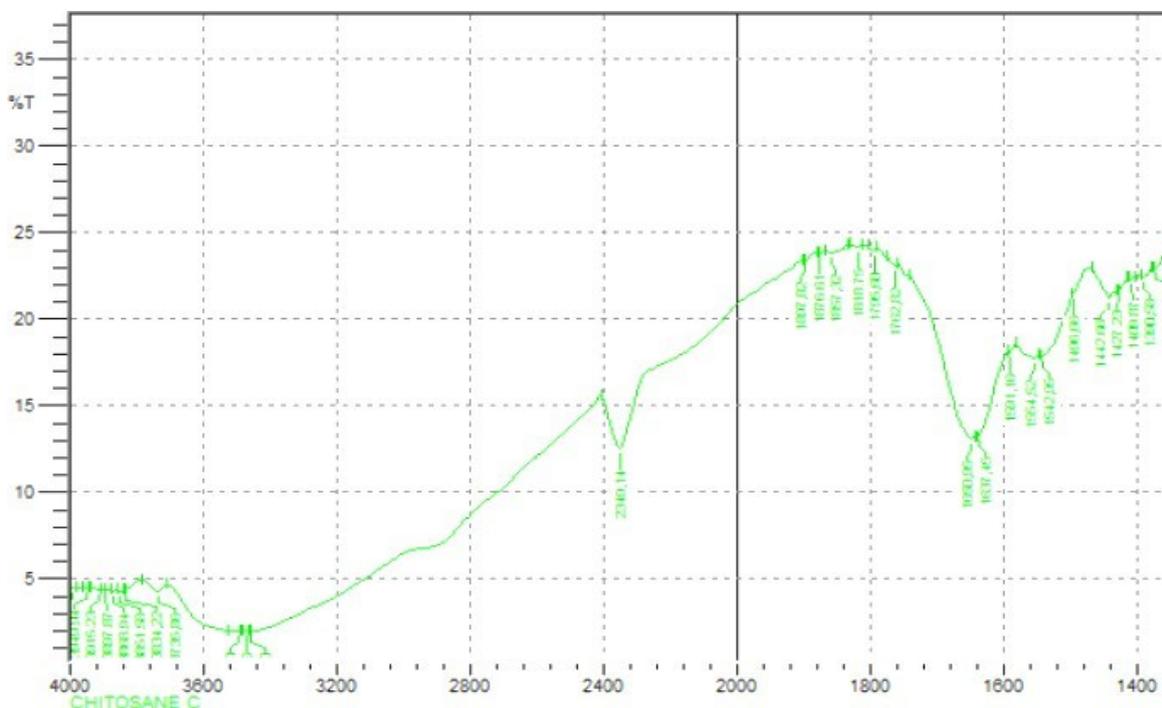


**Figure 3.4.** : Photo des billes de chitosane humides.

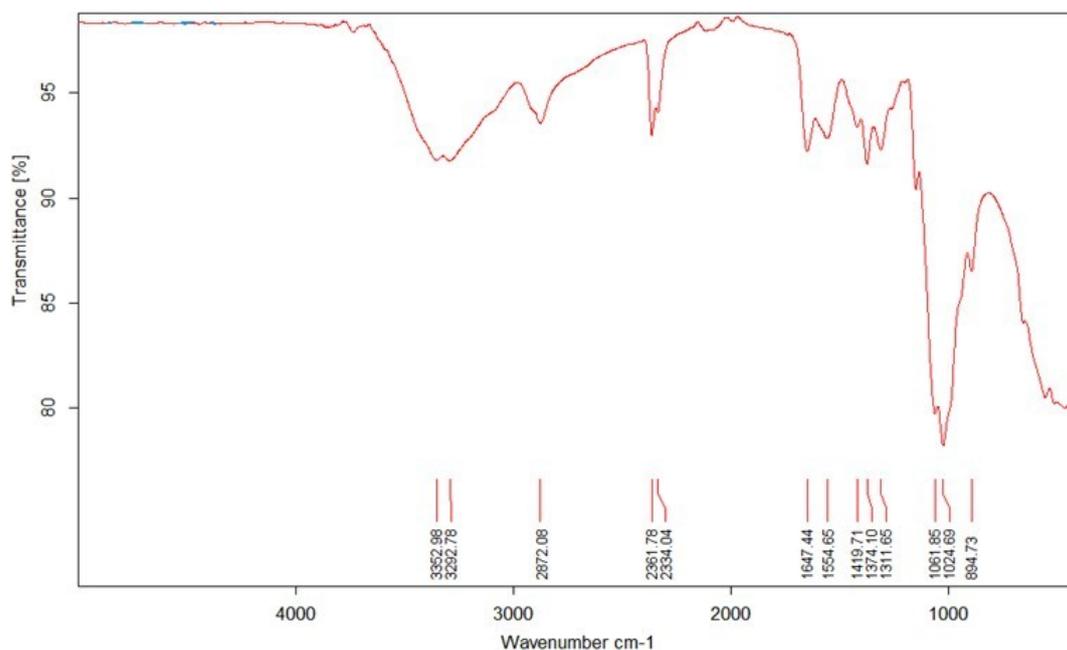
### 1.3. Caractérisation physico-chimiques de chitosane

Après l'extraction du chitosane, il est important de le caractériser par la détermination de quelques paramètres physico-chimiques.

#### 3.1. Analyse de chitosane extrait par spectrométrie infrarouge (IR)



**Figure 3.5** : Spectre IR de chitosane produit.

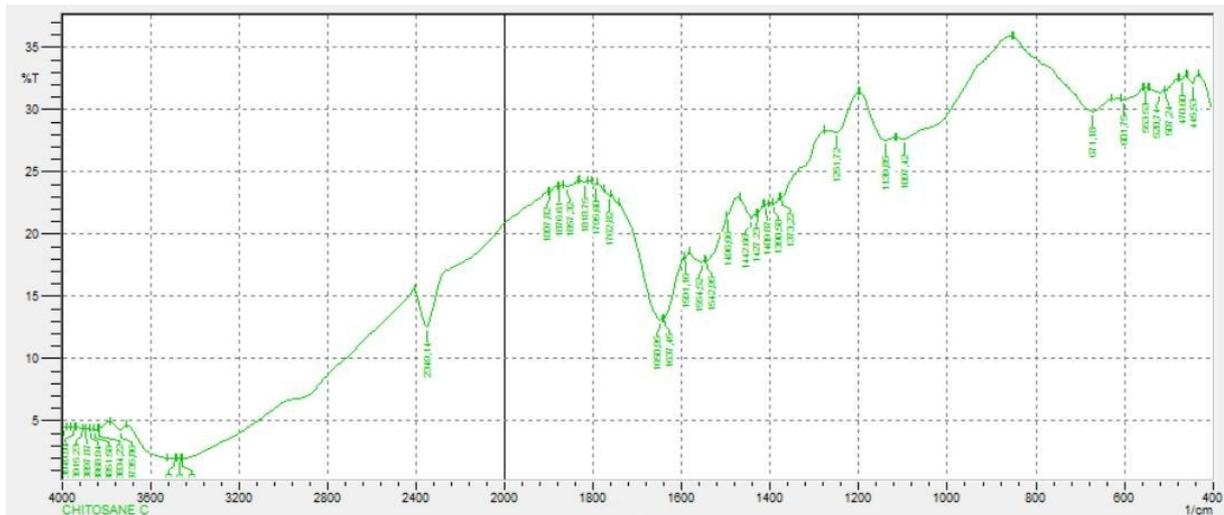


**Figure 3.6** : spectre IR de chitosane commercial [42].

Les figures 3.5 et 3.6 illustrent les spectres IR des chitosane produit et commercial. L'analyse de spectre du chitosane récupéré (figure 3.4) montre la présence des bandes caractéristiques des groupements de carbonyle ( $\text{RC} = \text{O}$ ) à  $1654 \text{ cm}^{-1}$  et d'amine ( $-\text{NH}_2$ ) et  $1556 \text{ cm}^{-1}$ , identifiant ainsi le chitosane. Les différentes bandes de vibration enregistrées sur les figures 3.4 et 3.5 permettent de constaté une ressemblance entre les bandes d'absorption des deux chitosane ; extrait et commercial [42].

### 3.5. Détermination de degré de désacétylisation par IR

La détermination du DDA a été faite par la spectrométrie Infra-Rouge en utilisant la formule de Brugnerotto et al [33].



**Figure 3.7 :** Spectrometrie IRTF de chitosane produit pour la détermination du DDA.

Pour déterminer le DDA, on trace les projections des bandes 1320 et 1420  $\text{cm}^{-1}$  sur l'axe des y, puis on lire les valeurs, puis on applique la loi de Brugnerotto et al.

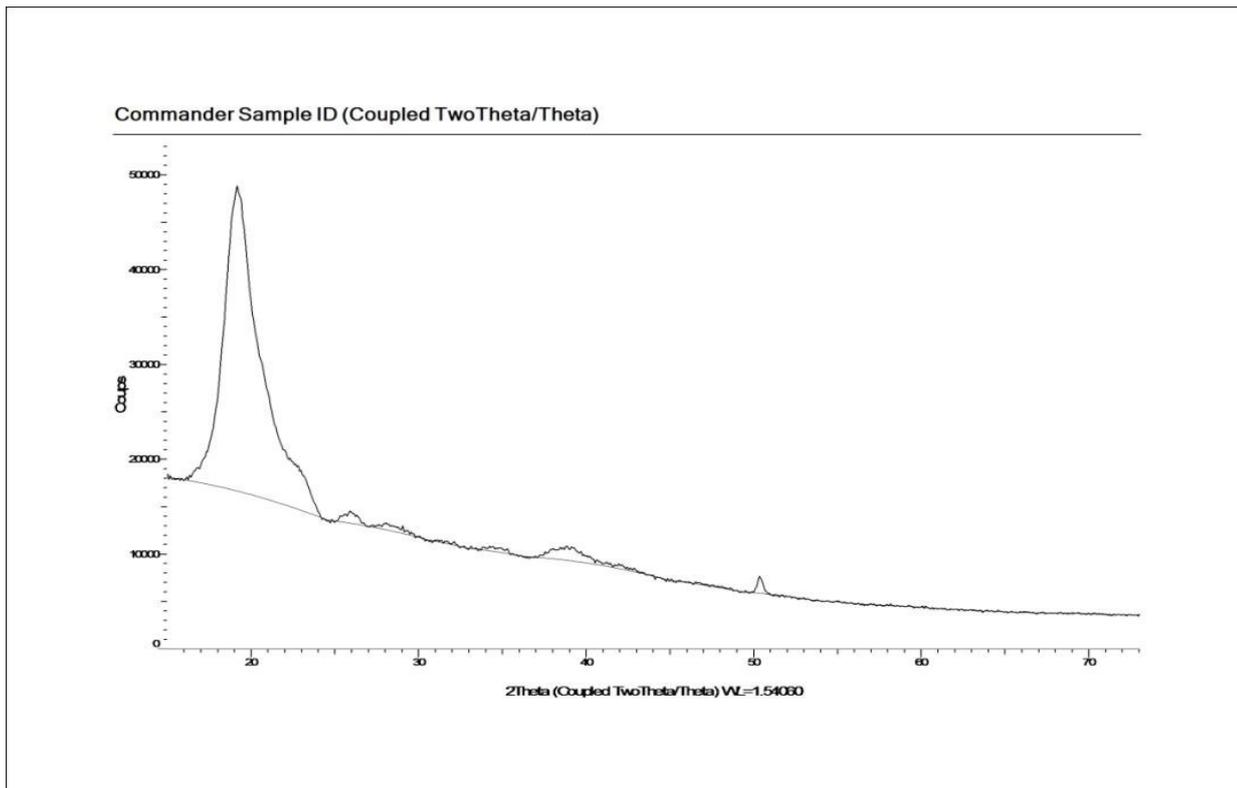
$$\text{Le DA} = 31.92 \cdot (0.22/0.215) - 12.20 = 20,46 \%$$

Donc, le DDA= 100% -DA.

Le degré de désacétylisation est de 79,54%.

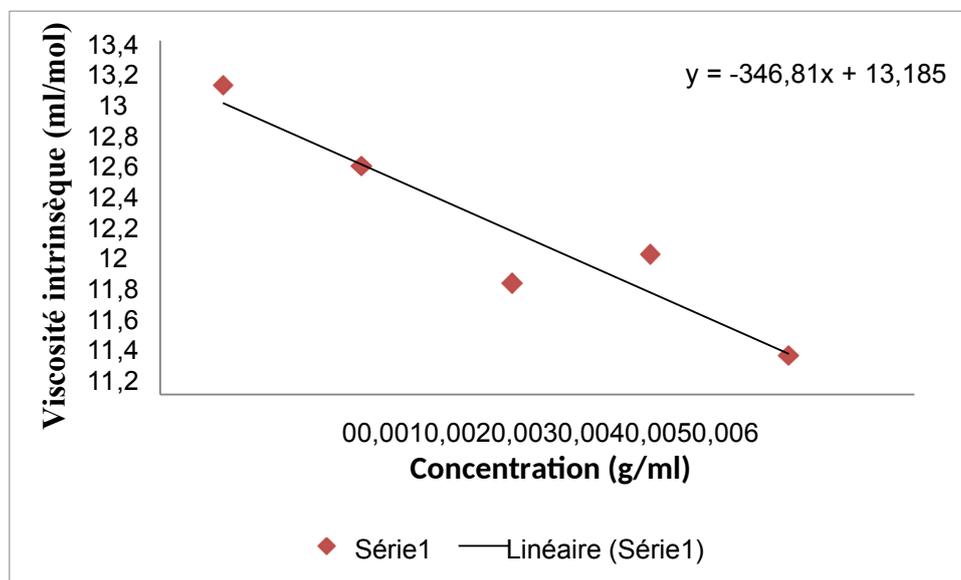
### 3.6. Analyse de chitosane par diffraction rayon X :

La figure 3.8 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  $20^\circ$ , qui traduit la structure cristalline du produit obtenue .Le même résultat a été trouvé par Hussein et al [42].



**Figure 3.8** : Spectre DRX du chitosane produit.

### 3.7. Poids moléculaire



**Figure 3.9** : Viscosité intrinsèque en fonction de la concentration.

D'après le graph, on note que la valeur de la viscosité intrinsèque est de 13.185 ml/g. ça nous permet de calculé le poids moléculaire on appliquant la loi de Mark-Houwink.

Après l'application numérique de loi, on constate que le poids moléculaire du chitosane est égal à  $14,18 \cdot 10^3$  g/mol.

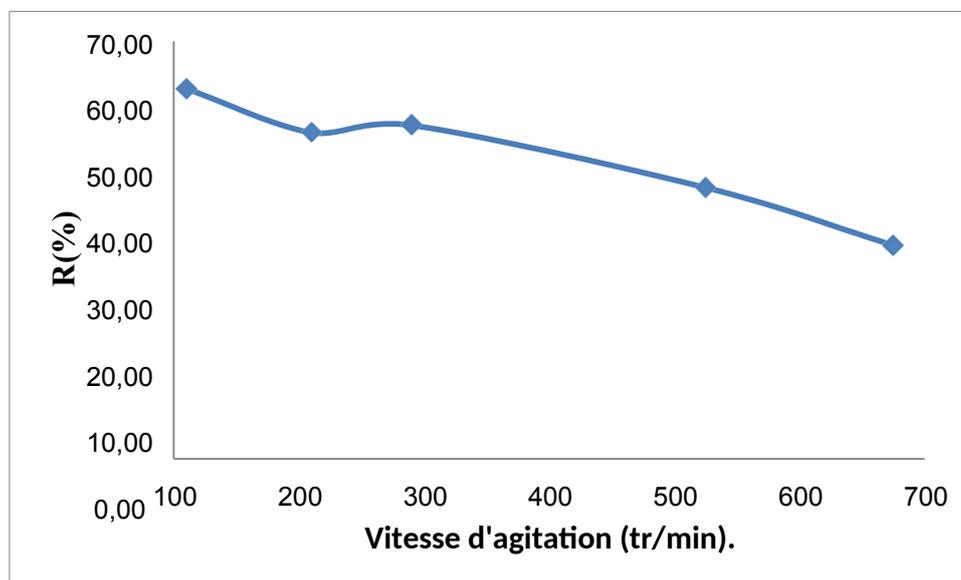
### 3.2. Etude de pouvoir d'élimination de BM par le chitosane

#### 2.1. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption

##### 1.2. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation influe considérablement sur la qualité de l'adsorption, puisqu'elle est intimement liée à la nature de diffusion au sein du batch du colorant à traiter [21].

Nous avons, donc, pris des volumes de 20 ml de solutions à 10ppm en colorant dans lesquels nous avons ajouté une masse de 0.04 g de chitosane ; et procédé à une série d'expériences en faisant varier la vitesse d'agitation de 110 jusqu'à 675 tr/min.



**Figure 3.10** : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant.

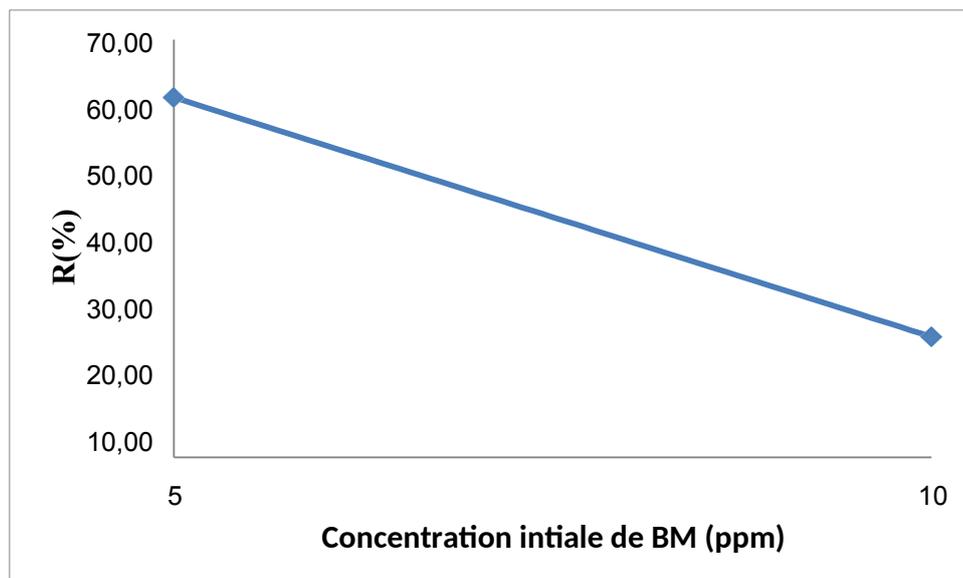
On a remarqué après l'analyse de résultat que la vitesse optimale qui l'adsorbant va donner des meilleur de résultats c'est la vitesse de 110 tr/min, en contraire quand la vitesse d'agitation augment le rendement d'élimination diminue.

##### 2.2. Effet de la concentration initiale en BM

Nous avons préparé des solutions avec des concentrations allant de 5ppm à 10 ppm en bleu de méthylène, on a fixé la vitesse à 110 tr/min, et la masse d'adsorbant a 0.04g .Nous rapportons les résultats typiques de cette étude sur la figure 3.11.

Ces résultats montrent bien l'effet favorable de l'augmentation de la concentration sur le rendement d'élimination du BM qui atteint 61.67 % pour une concentration 5ppm. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une diminution de la concentration induit l'élévation de la force

d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des molécules de BM en solution à la surface de l'adsorbant ce qui favorise leur rétention.

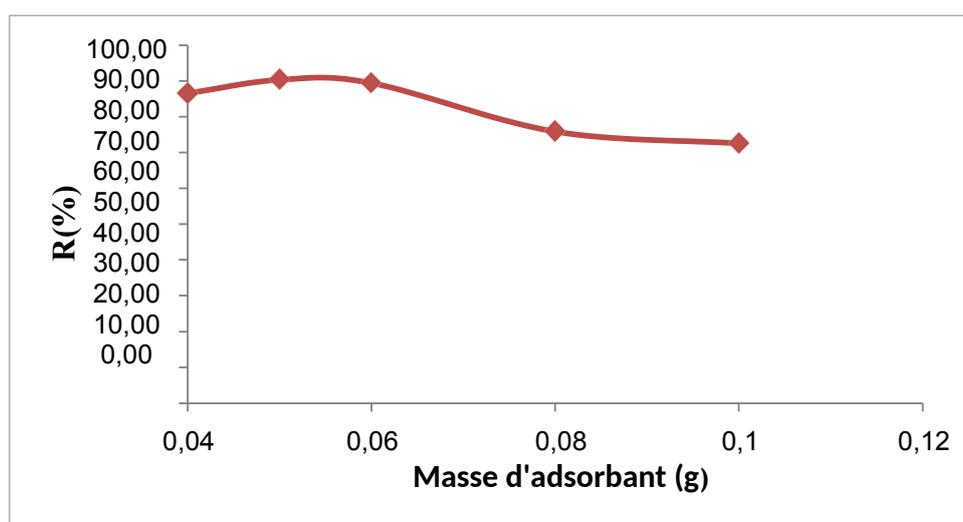


**Figure 3.11** : Effet de la concentration initiale de BM sur l'adsorption du colorant.

### 2.3. Effet de la masse d'adsorbant

Afin de fixer la masse du chitosane qui sera utilisé le long de cette étude, une série d'expérience a été mise au point en introduisant des quantités variables dans un volume de 20 ml de solution aqueuse du colorant de concentration initial de 5ppm, le temps choisie pour ces expérience est de 5 minutes, et l'adsorption est faites sous agitation a vitesse de 110 tr/min.

La figure 3.12 présente l'effet de masse de chitosane sur le rendement d'élimination R(%)

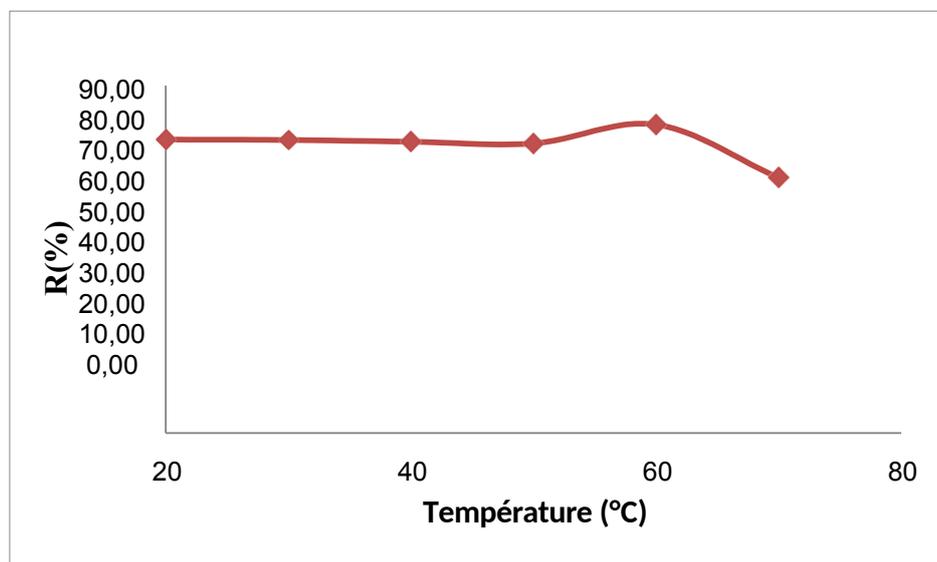


**Figure 3.12** : Effet de la masse de chitosane sur l'adsorption du colorant.

Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la teneur de l'adsorbant affecte légèrement l'adsorption de BM, ceci s'explique par le fait que le système a atteint son état d'équilibre. L'utilisation des quantités plus grandes n'affecte que légèrement le rendement de l'opération [4].

#### 4.4. Effet de la température

Pour l'étude de l'influence de la température sur la quantité de colorant adsorbé, des solutions de 20 ml contenant l'adsorbant à une dose de 5ppm à différentes températures ont été mises en contact avec 0.05 gramme d'adsorbant et agitées pendant 5min à vitesse d'agitation de 110 tr/min. La figure 3.13 montre l'évolution du taux d'élimination BM en fonction de la variation de la température.



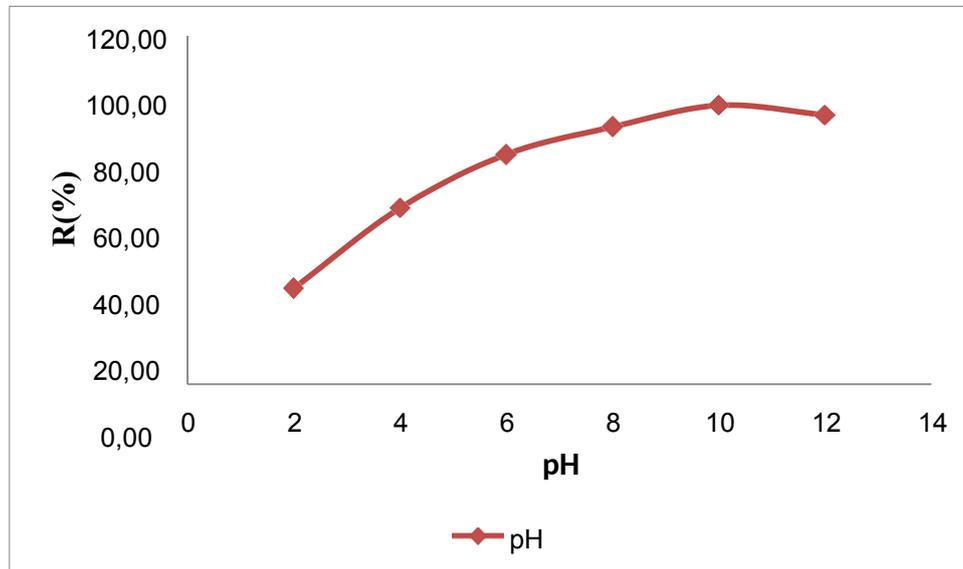
**Figure 3.13** : Effet de la température sur l'adsorption du BM.

Nous avons remarqué que l'adsorption a été presque stable à l'échelle des températures ambiantes, comme nous approchons des températures plus élevées; on remarque un pic dans le rendement qui appartient à 60 ° C, ce qui prouve que l'adsorption est bien plus efficace à des températures plus élevées.

#### 4.5. Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbant. Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'extraction du chitosane, nous avons mené une série d'expériences en utilisant une solution de BM à une concentration de 5ppm et la température 60°C avec une masse de 0.05g

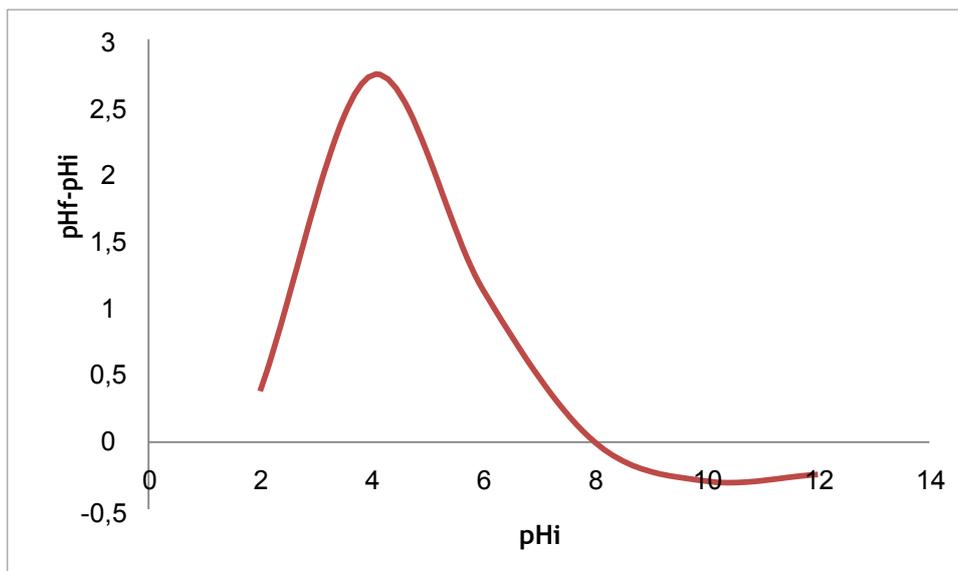
de chitosane a vitesse d'agitation de 110 tr/min, pour un domaine de pH variant entre 2 et 12. L'ajout d'HCl (1N) et NaOH (1N) permet d'ajuster le pH de la solution. Sur la figure 3.14, nous remarquons une augmentation du rendement d'élimination de BM avec l'augmentation du pH du milieu et atteint un maximum de 96% à pH=10.



**Figure 3.14** : Effet de pH sur l'adsorption du BM.

#### 4.6. Détermination de pH de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

Le principe de mesurer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  repose quant à lui sur l'établissement d'un équilibre entre la surface des billes de chitosane et la solution de BM, Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique des billes et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette elles vont présenter, la figure 3.15 représente l'évolution du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  après 24h sous agitation à 110 tr/min.



**Figure 3.15** : Evolution du  $pH_{pzc}$ .

A partir de la figure 3.15, on constate qu'il y a une augmentation dans les valeurs du pH final entre 2 et 6 puis il s'annule à  $pH=8$ , puis on remarque une chute de pH entre 10 et 12, ce changement peut être expliqué par l'augmentation des forces électrostatiques entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat, puis elles s'annulent à cause de la saturation de l'adsorbant par l'adsorbat.

La valeur du pH est supérieure à celle de  $pH_{pzc}$ , ce qui nous informe que les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont fortes, ce qui dit que l'adsorption est bonne est confirmé que le colorant est cationique.

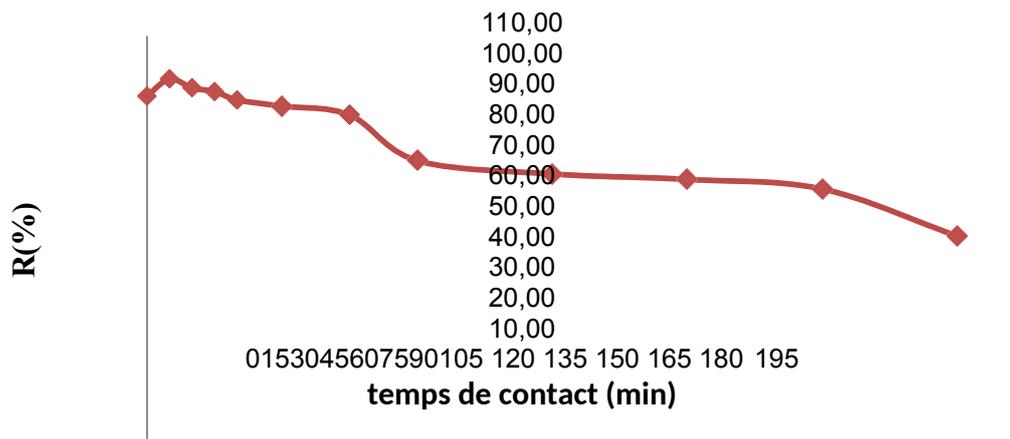
#### 4.7. Effet de temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre est atteint est un paramètre important pour évaluer les qualités d'un adsorbant. L'étude consiste à la mise en contact, d'un volume de 20 ml d'une solution du polluant à savoir le bleu de méthylène (BM) de concentration donnée avec une quantité d'adsorbant bien déterminée, on a choisi de travailler avec les billes de chitosane humides car elles sont les plus efficaces que les billes sèches et le chitosane pure [4].

On ajoute une masse de 0.05g du chitosane sous forme de billes humides à 20 ml de solution aqueuse de colorant (BM) de concentration 5ppm, a une température de 60°C au  $pH= 10$ , sous agitation de 110tr/min. les expériences sont faites à des temps différents. Les solutions sont récupérées après filtration sont ensuite analysées par spectroscopie UV-VIS à une longueur d'absorption maximale  $\lambda_{max} = 610$  nm du colorant BM.

La figure 3.16 montre l'effet du temps sur le rendement de fixation du colorant pour le chitosane concernant le colorant BM, la cinétique de fixation montre une fluctuation des pourcentage de piégeage avant de se stabiliser après pratiquement 90 min de réaction.

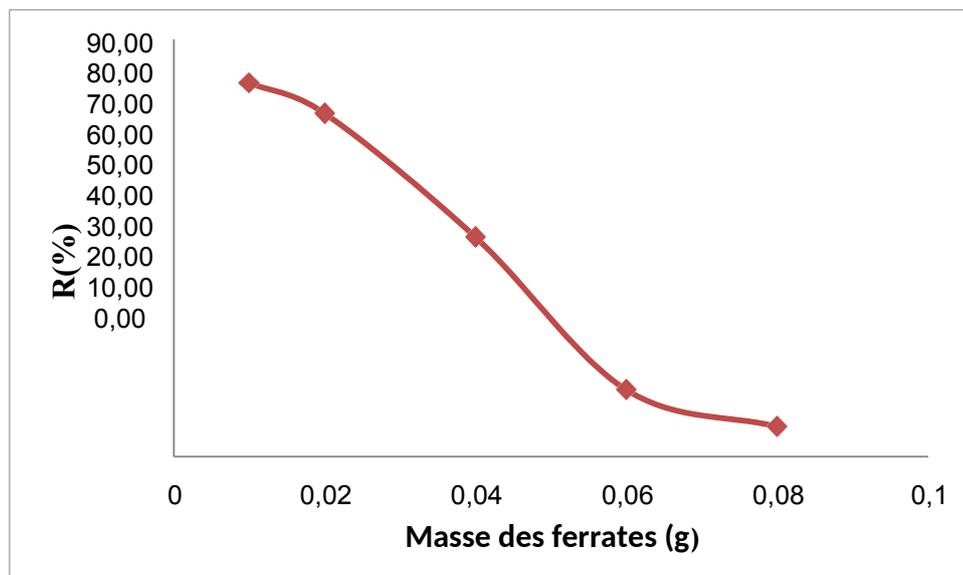
Pour le colorant BM, le temps d'équilibre est 5 minutes pour le chitosane humide, le rendement d'élimination dans ce temps atteint son maximum de 99.56%, qui prouve la capacité de billes de chitosane humide à l'adsorption complété du colorant.



**Figure 3.16** : Effet de temps du contact sur la fixation du colorant sur les billes de chitosane humide.

#### 4.8. Essaie de l'ajout de ferrates sur le pouvoir d'élimination

pour nous assurer que si nous pouvions augmenter la capacité de nos billes de chitosane dans l'adsorption de BM, nous avons décidé d'ajouter un peu de poudre de ferrates à notre solution, la figure 3.16 présente le rendement d'élimination de BM en fonction de la masse des ferrates.



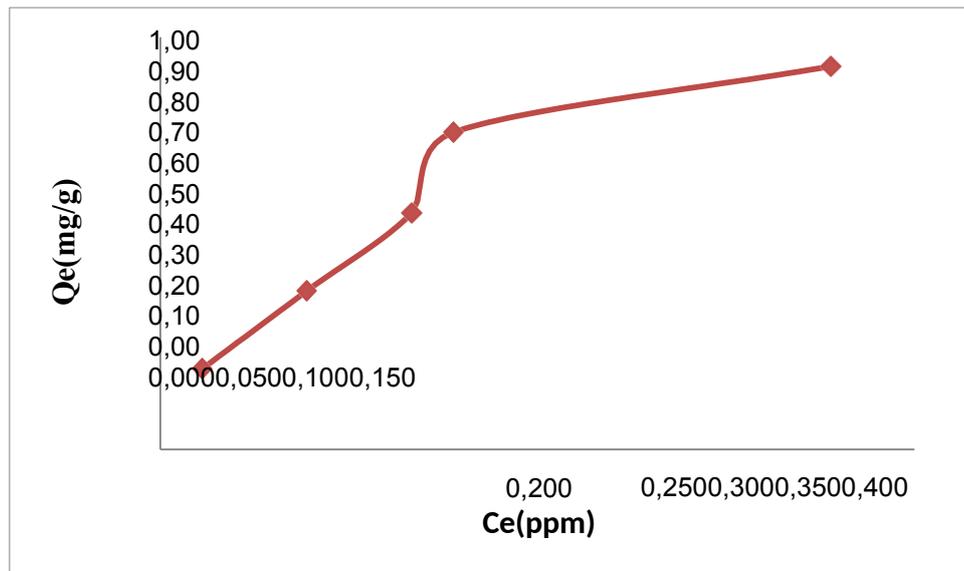
**Figure 3.17** : Elimination de BM par les ferrates.

après avoir choisi le meilleur poids de ferrates, qui était de 0,02 g, nous avons décidé d'ajouter le pire masses de ferrates et de chitosane et l'ajouté à la solution de BM, après avoir fait l'expérience, le rendement d'élimination était mauvais, nous avons donc décidé de coupler les meilleures masses des deux et de les ajouter à la solution de BM, le rendement d'élimination était de 91,89%, ce qui signifie qu'il n'augmente que de 1%, ce qui nous a permis de nous assurer que nos billes de chitosane sont plus capables d'adsorber le colorant sans ajouter d'autres substances chimiques.

## 5. Etudes des paramètres d'adsorption

### 3.1. Type isotherme d'adsorption

Nous avons représenté la quantité adsorbée du BM à l'équilibre en fonction de la concentration de du BM à l'équilibre, la figure 3.18 représente le graphe de ces résultats



**Figure 3.18** : Quantité adsorbé de BM a l'équilibre.

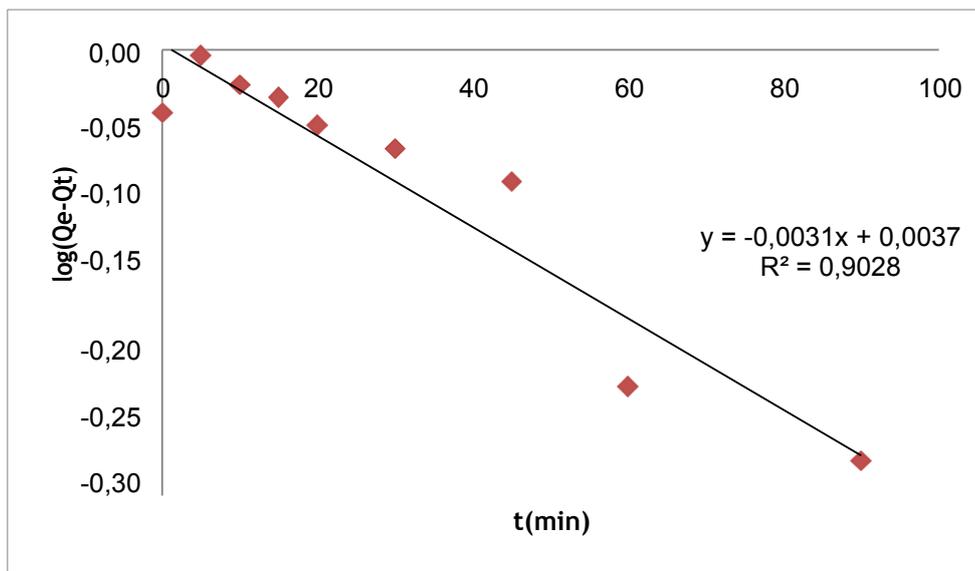
Après d'obtenir les résultats de L'isotherme de notre étude que montre que cette isotherme est de type S, indique qu'il y a une adsorption coopérative de molécules entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce qui est évident car l'adsorption du bleu de méthylène sur les billes de chitosane ce fait par échange ionique avec l'adsorbant [31].

### 3.2. Cinétique d'adsorption

Pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique du processus d'adsorption, des conditions entre les quantités adsorbées e le temps sont établies. Deux modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre ont été utilisés dans cette étude.

#### 2.1. Modèle de pseudo-premier ordre :

Ce modèle est présenté par la relation de Lagergren, qui a été définie dans la partie bibliographique, les résultats sont présentés dans la figure 3.19.

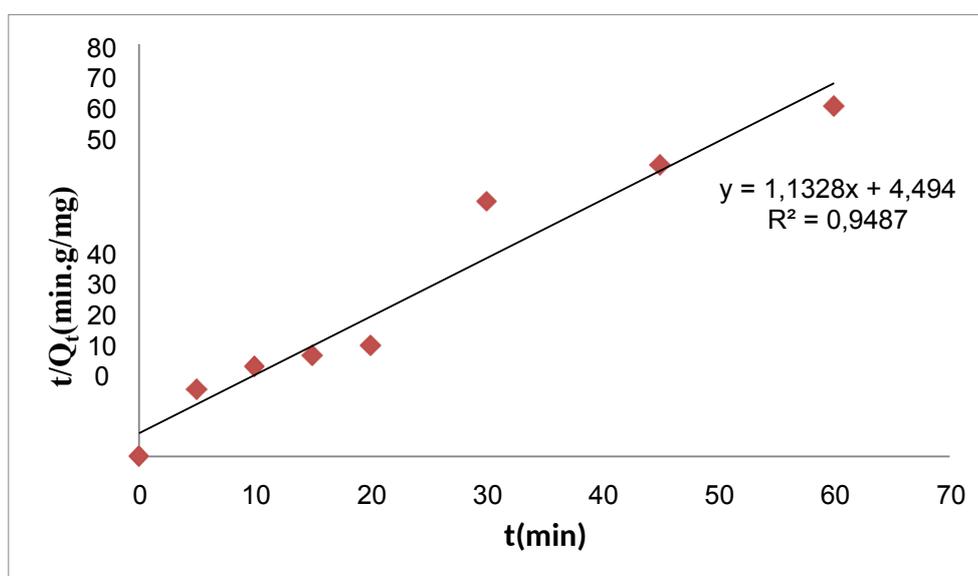


**Figure 3.19 :** Cinétique pseudo- premier ordre.

Les valeurs de  $K_1$  calculées à partir de courbe représentée expliquent que le mécanisme d'adsorption se déroule instantanément dès qu'il ya contact entre l'adsorbant et le colorant. La courbes représentent de bonne coefficients de corrélation  $R^2$  par rapport aux celles de seconde ordre, qui montre que la cinétique d'adsorption du BM sur les billes de chitosane s'applique correctement par l'équation de Lagergren [43].

## 2.2. Modèle du pseudo- second ordre

La vitesse de réaction de pseudo-second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. La figure 3.20 montrent la représentation linéaire du modèle de pseudo-second ordre [43].



**Figure 3.20 :** Cinétique psuedo-second ordre.

Le figures montre que la droite  $t/Q_t=f(t)$  est une très bonne linéarité.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir des droites du premier et second ordre sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 3.1** : Paramètres caractéristiques de la cinétique d'adsorption.

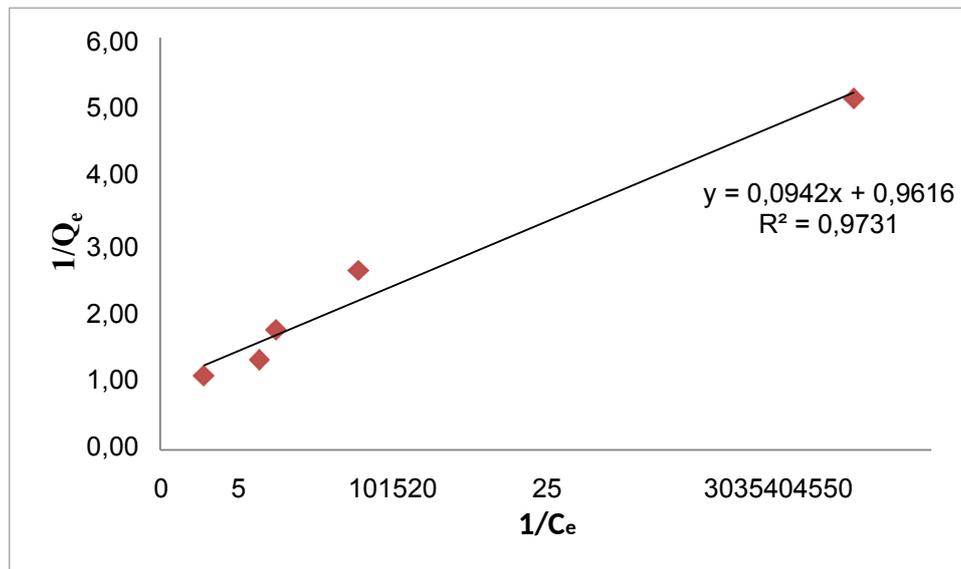
Cinétique pseudo-premier ordre		Cinétique pseudo-second ordre	
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
0.0031	0.9028	0.287	0.9487

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

### 3.3. Isothermes d'adsorption

#### 3.1. Isotherme de Langmuir

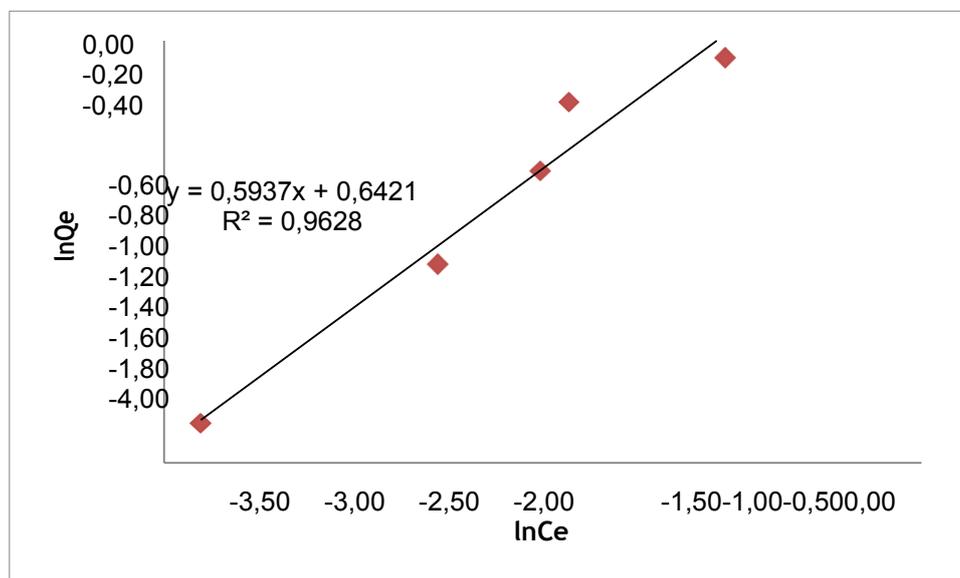
Langmuir suppose que l'adsorption se fasse en monocouche et sur des sites identiques, le modèle de Langmuir est appliqué aux résultats expérimentaux de l'adsorption du BM sur les billes de chitosane comme la montre la figure 3.21.



**Figure 3.21** : Isotherme de LANGMUIR.

### 3.2. 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 3.22



**Figure 3.22 :** Isotherme de FRENDLICH.

Les différents paramètres de LANGMUIR et FRENDLICH sont calculé d'après les équations introduits dans la partie bibliographique et présentés dans le tableau 3.2

**Tableau 3.2 :** Parametres des Isothermes d'adsorption.

Isothermes	LANGMUIR	FRENDLICH
équation	$y = 0,0942x + 0,9616$	$y = 0,5937x + 0,6421$
$R^2$	0.9731	0.9628
K	0.098	1.9

Cela montre que l'adsorption du BM sur les billes de chitosane obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

### 6. Paramètres thermodynamique

En utilisant l'isotherme d'adsorptions adéquates représentées sur la figure afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. A partir de l'isotherme de Langmuir, on a calculé la constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$  à 60°C. K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  par l'équation suivante [42] :

$$k = \exp \left[ \frac{\Delta G^{\circ} ads}{RT} \right] \quad (3.1)$$

À partir de la relation précédente on obtient la relation suivante qui nous permet de calculer  $\Delta G^{\circ} ads$  [42]:

$$\Delta G ads = -RT \ln k \quad (3.2)$$

T(°K)	K	$\Delta G^{\circ} ads$ (j/mol)
333	0.098	-6427.6

La valeur négative de  $\Delta G^{\circ} ads$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur les billes de chitosane.

# **CONCLUSION**

## CONCLUSION

L'Object principale de ce travail est l'étude de l'adsorption de colorants Blue de méthylène par le polysaccharide ; le chitosane à la forme des billes humides en vue de leur utilisation comme adsorbant.

Tout d'abord nous avons réalisé une extraction de chitosane à base de carapaces de la crevette rouge en utilisant une méthode chimique, la production du chitosane a été faite avec un rendement massique de 75,61 %.

Ainsi, que la caractérisation physicochimique de chitosane afin de déterminer leurs propriétés, les analyses de IR de notre produit à confirmer la présence des différentes liaisons qui caractérisant le chitosane, l'analyse de diffraction par rayon X a montré que la forme de notre produit était cristalline.

Ensuite nous avons comparé ces différents résultats avec les résultats de chitosane commercial, montrent que le chitosane extrait ressemble au chitosane commercial.

Nous avons préparé les billes de chitosane de diamètre de 3mm à l'aide d'une pompe péristaltique, le colorant bleu de méthylène (BM) est un colorant utilisé dans les industries textiles, donc sa formule chimique reste inconnue, en solution aqueuse le colorant est légèrement basique et possède probablement un caractère cationique.

L'étude des différents paramètres tels que l'effet de temps de contact, la vitesse d'agitation et la concentration initial en BM a permis l'élimination des conditions opératoires nécessaires à l'élaboration des isothermes d'adsorption. On a pu constater que la cinétique d'élimination de colorant (BM) est rapide (5min) à une faible vitesse d'agitation (110 tr/min) et une concentration de 5ppm en BM.

D'autres paramètres ont été étudiés comme la masse d'adsorbant et la température, nous avons remarqué que l'adsorption est meilleure lorsque la masse est de 0,05 g et la température est de 60 ° C.

L'un des paramètres les plus importants que nous avons étudiés était l'influence du pH. Nous avons constaté que les billes de chitosane humide avaient une grande affinité au pH basique, le rendement d'élimination étant de 96% à pH = 10.

Autre essai supplémentaire été effectuée par l'ajout des différentes quantités des ferrates dans les solutions aqueuse de BM qui contient les billes de chitosane, avec une petite amélioration de rendement d'élimination du colorant, qui nous confirme que les billes de chitosane seules sont efficaces pour l'élimination du colorant.

Le type d'adsorption suit le type S et La cinétique d'adsorption suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

L'équilibre d'adsorption suit le modèle de LANGMUIR de sorte que les coefficients de corrélations de toutes les isothermes d'adsorption étudiés ont été déterminés.

Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les billes de chitosane humides est un processus spontané.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Chen, J. Zhang, « Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis* », *Desalination* ,2010, 252, 149.
- [2] A. E. Ofomaja, Y. S. Ho, « Effect of temperatures and pH on Methyl violet biosorption by *mansonia* wood sawdust », *Bioresource Technology* ,2008, 99, 5411.
- [3] W. Deligeer, Y. W. Gao, « Adsorption of methyl orange on mesoporous  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposites », *Applied Surface Science* ,2011, 257, 3524.
- [4] Y. Yahyaoui, F. Idir, « Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphthalène se trouvant en solution aqueuse diluée », mémoire de master en chimie, université du bijaia, 2017,59.
- [5] E. Baldwin, M. Nisperos-carriedo, « Use of edible coating to preserve quality of lightly (and slightly) processed products ». *Food Science and Nutrition* 35,6, 1995, 509-523.
- [6] G. Roberts, « Structure of chitin and chitosan. In: *Chitin chemistry*», edited by G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. 1992, 1-53.
- [7] C. Creuzet, R. Auzely-velty, « Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane ». *L'actualité chimique* N° 294 , 2006.
- [8] M. Jalal Zohuriaan-Mehr, « Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization », *Iranian Polymer Journal* 14,3, 2005, 235-265.
- [9] K. Lee, S. Meyers, « Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products », *JFS: Journal of Food science* 65, 7, 2000.
- [10] R. Muzzarelli, C. Jeuniaux, « *Chitin in nature and technology* ». Plenum Press. New York 385 ,1986.
- [11] C. Rouget, « Des substances amylicées dans les tissus des animaux, spécialement des Articulés (chitine) », *Comp. Rend*, 48 ,1859, 792-795.
- [12] D. Teng, « *From chitin to chitosan* », CRC Press—Taylor and Francis Group, 2012, 1-37.
- [13] J. Winterowd, P. Sandford, « *Chitin and chitosan* » *Food Science and Technologie*, 1995, 441-441.
- [14] Aepichem, « chitine/chitosane », doc chitine , 03-20-2008, 11.
- [15] W. Paul, C. Sharma, « Chitosan, a drug carrier for the 21st century: a review », *S.T.P pharma sciences* 10,1 ,2000, 5-22.

- [16] K.Ogawa, T.Yui, «Three D structures of chitosan», *International Journal of Biological Macromolecules* 34,1-2, 2004,1-8.
- [17] A.Aljawish « Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques
- [18] : évaluation des propriétés biologiques et physicochimiques de ces nouveaux biopolymères », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [19] N.Mokrani, « Préparation et étude de comportement de membranes biopolymères Alginate de sodium/chitosane », Thèse de Magister, Université de Boumerdes, 2013.
- [20] A.Taouint. «Préparation de chitosane à partir de la biomasse marine.Application au conditionnement des boues urbaines », Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 2016.
- [21] F.Shahidi, R.Abuzaytoon, « Chitin, chitosane and co-products :chemistry, production, applications and health effects ». *Adv. Food Nutr, Res*, 49, 2005,93-135.
- [22] F.Ararem, « synthèse et caractérisation de biopolymères : application au piégeage de colorants », mémoire de master en chimie des matériaux, Université de Oran, 2010, 105.
- [23] K.kurita, « *Marine biotechnol* », 8, 2006, 203.
- [24] M.Rinaudo, «*Prog polym sci* », 31,2006,603.
- [25] G.Crini, « Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application », Presses Univ. Franche-Comté, 2009, 303.
- [26] A. Jasim. A.Karawia, « Synthesis, characterization of acrylamide grafted chitosan and its use in removal of copper (II) ions from water », *Carbohydrate Polymers*, 83, 2011, 495–500.
- [27] J. Iqbal, F.Hamid Wattoo, « Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes », *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4, 389–395.
- [28] A. Arroussi, S. Kara Slimane, «Traitement des Eaux Usées par des Adsorbants à Base du Chitosane », *J. Mater. Environ. Sci.* 5, 23 October 2014, 2391-2396.
- [29] W., Q. Li, « Cross-linked chitosan microspheres: An efficient and eco-friendly adsorbent for iodide removal from waste water », *Carbohydrate Polymers*, 209, 2019, 215–222.
- [30] H. Momenzadeh, A.Tehrani-Bagha, « Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion », *Desalination*, 271, (2011), 225–230.
- [31] [30]W. Lemlikchi wahiba, « élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation », thèse de doctorat en chimie, université mouloud mammeri tizi ousou, 31-10-2012,177.

- [32] A.Kerrami , Y.Amirane ,” Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur deux types de kaolins naturels et traités thermiquement » , mémoire de master en chimie, université de bijaia,2014,89.
- [33] R.Aba Aki,« Elimination des métaux lourds (Cd, Pb, Cr, Zn et As) des eaux usées industrielles et naturelles par le procédé d'infiltration-percolation » , these de doctorat , faculté des science d'Agadir « maroc » , 27-11-2012 , 150.
- [34] L.Payet, « Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane -Relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels »,these de doctorat en physique macroscopique, université de paris 7,2015,147.
- [35] N.Lamri , « élimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption » , mémoire de magister en chimie, université de mentouri de Constantine , 2010, 122.
- [36] N. Nait merzoug , « application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques » , mémoire de magister en chimie physique et analytique , université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014,104.
- [37] F. Benamraou , « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture » , mémoire de magister en genie des procédés, université de ferhat abbas setif-1 ufas (algerie), 2014,104.
- [38] N. Bouchelkia , « Etude de l' élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. » , mémoire de magister en genie des procédés , université de bijaia , 2015 , 156.
- [39] A.Arafat, S. Samad, « Textile Dye Removal from Wastewater Effluents Using Chitosan-ZnO Nanocomposite » , J Textile Sci Eng, 2015, 5-3.
- [40] [39]M. Ahmed,N. Abdelbar,« Molecular imprinted chitosan-TiO<sub>2</sub>nanocomposite for the selective removal of Rose Bengal from wastewater», International Journal of Biological Macromolecules,107, 2018,1046-1053.
- [41] L. Obeid, « Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux » , thèse de doctorat en chimie physique, université de Pierre et Marie Curie, 2014,245.
- [42] N. Dang Khoa VO , « Synthèse de nanoparticules d'or par irradiation de solution aqueuse d'ions Au(III) en présence de chitosane » , thèse de doctorat en chimie, université de Reims Champagne-Ardenne,2014 , 172.
- [43] N.benaseur,M.Kebaili, « Etude de l'activité du chitosane à base de l'exosquelette de crevette rouge dans l'inhibition de la corrosion acide de l'acier ordinaire » mémoire de master en chimie, université de Blida 1, 2017 ,59.

- [44] N.Ladjal, « Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. » , mémoire de master en chimie, université de M'sila, 2013,146.
- [45] A. Madani Med, « Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) », mémoire de master en génie des procédés, université de Biskra, 2014,75.

# **Annexes**

**Tableau 1 :** Calculs d'effet de vitesse d'agitation.

vitesse (tr/min)	abs	C (ppm)	Q (mg/g)	R(%)
110	0,37	3,80	3,10	62,00
210	0,436	4,53	2,73	54,67
290	0,425	4,41	2,79	55,89
525	0,519	5,46	2,27	45,44
675	0,606	6,42	1,79	35,78

**Tableau 2 :** Calculs d'effet de concentrations initiales

[Ci] (ppm)	abs	C(ppm)	Q (mg/g)	R (%)
5	0,373	3,83	3,08	61,67
10	0,682	7,27	1,37	27,33
20	1,308	14,22	-2,11	-42,22
30	1,097	11,88	-0,94	-18,78
40	1,945	21,30	-5,65	-113,00
50	2,359	25,90	-7,95	-159,00
500	2,502	27,49	-8,74	-174,89

**Tableau 3 :** Calculs d'effet de masse d'adsorbant

m(g)	abs	C (ppm)	Q (mg/g)	R(%)
0,04	0,149	1,34	4,33	86,56
0,05	0,115	0,97	4,52	90,33
0,06	0,123	1,06	4,47	89,44
0,08	0,245	2,41	3,79	75,89
0,1	0,275	2,74	3,63	72,56

**Tableau 4 :** Calculs d'effet de température.

T (°C)	Abs	C (ppm)	Q (mg/g)	R (%)
20	0,244	2,40	3,80	76,00
30	0,245	2,41	3,79	75,89
40	0,249	2,46	3,77	75,44
50	0,253	2,50	3,75	75,00

60	0,209	2,01	3,99	79,89
70	0,333	3,39	3,31	66,11

**Tableau 5 :** Calculs d'effet de pH.

pH	abs	C(ppm)	Q (mg/g)	R (%)
2	0,631	6,70	1,65	33,00
4	0,382	3,93	3,03	60,67
6	0,216	2,09	3,96	79,11
8	0,131	1,14	4,43	88,56
10	0,064	0,40	4,80	96,00
12	0,094	0,73	4,63	92,67

**Tableau 6 :** Calculs d'effet de  $pH_{pzc}$

pHi	pHf	pHf-pHi
2	2,38	0,38
4	6,73	2,73
6	7,13	1,13
8	8	0
10	9,71	-0,29
12	11,76	-0,24

**Tableau 7 :** Calculs d'effet de temps de contact.

t(min)	abs	c(mg/mol)	Q (mg/g)	R%
0	0,07	0,47	4,77	95,33
5	0,032	0,04	4,98	99,56
10	0,052	0,27	4,87	97,33
15	0,06	0,36	4,82	96,44
20	0,078	0,56	4,72	94,44
30	0,092	0,71	4,64	92,89
45	0,111	0,92	4,54	90,78
60	0,211	2,03	3,98	79,67
90	0,24	2,36	3,82	76,44
120	0,252	2,49	3,76	75,11
150	0,273	2,72	3,64	72,78
180	0,376	3,87	3,07	61,33

**Tableau 9 :** Calculs des efficacités des ferrates.

m(g)	abs	C	Q	R
0,01	0,203	1,94	1,20	80,56
0,02	0,262	2,60	1,18	74,00
0,04	0,502	5,27	1,12	47,33
0,06	0,798	8,56	1,05	14,44
0,08	0,869	9,34	1,03	6,56
0,1	1,245	13,52	0,94	-35,22
f+ch(mauv)	0,911	9,81	2,04	1,89
f+ch(bon)	0,101	0,81	2,45	91,89

**Tableau 10 :** Calculs des quantités adsorbées a l'équilibre.

C (ppm)	abs	Ce (ppm)	Qe (mg/g)
1	0,03	0,022	0,20
2	0,035	0,078	0,38
3	0,04	0,133	0,57
4	0,042	0,156	0,77
5	0,06	0,356	0,93
6	0,295	2,967	0,61
7	0,3	3,022	0,80
8	0,351	3,589	0,88

**Tableau 11 :** Calculs des cinétique d'adsorption premier ordre.

Qt (mg/g)	Qe-Qt	log Qe-Qt	Qe (mg/g)	log Qe	t (min)
0,91	3,86	-0,04	0,20	-0,71	0
0,99	3,99	0,00	0,20	-0,71	5
0,95	3,92	-0,02	0,20	-0,71	10
0,93	3,89	-0,03	0,20	-0,71	15
0,89	3,83	-0,05	0,20	-0,71	20
0,86	3,79	-0,07	0,20	-0,71	30
0,82	3,72	-0,09	0,20	-0,71	45
0,59	3,39	-0,23	0,20	-0,71	60
0,53	3,29	-0,28	0,88	-0,06	90

**Tableau 12** : Calculs des cinétique d'adsorption second ordre.

t/Qe	1/Qe	t
0	1,10	0
13,01	1,01	5
17,44	1,06	10
19,51	1,08	15
21,53	1,13	20
49,45	1,17	30
56,56	1,23	45
68,0	1,69	60

**Tableau 13** : Calculs d'isotherme de LANGMUIR

C	abs	Ce	Qe	R	1/Ce	1/Qe
1	0,03	0,022222	0,195556	0,977778	45	5,113636
2	0,035	0,077778	0,384444	0,961111	12,85714	2,601156
3	0,04	0,133333	0,573333	0,955556	7,5	1,744186
4	0,042	0,155556	0,768889	0,961111	6,428571	1,300578
5	0,06	0,355556	0,928889	0,928889	2,8125	1,076555
6	0,295	2,966667	0,606667	0,505556	0,337079	1,648352
7	0,3	3,022222	0,795556	0,568254	0,330882	1,256983
8	0,351	3,588889	0,882222	0,551389	0,278638	1,133501

**Tableau 14** : Calculs d'isotherme de FRENDLICH.

C	abs	Ce	Qe	Ln Ce	LnQe
1	0,03	0,02222222	0,19555556	-3,8066625	-1,6319108
2	0,035	0,07777778	0,38444444	-2,5538995	-0,955956
3	0,04	0,13333333	0,57333333	-2,014903	-0,556288
4	0,042	0,15555556	0,76888889	-1,8607523	-0,2628088
5	0,06	0,35555556	0,92888889	-1,0340738	-0,0737662
6	0,295	2,96666667	0,60666667	1,08743899	-0,4997758
7	0,3	3,02222222	0,79555556	1,1059924	-0,2287146
8	0,351	3,58888889	0,88222222	1,27784265	-0,1253113



