

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie



**Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du
diplôme de Master**

Spécialité : Chimie moléculaire des complexes métalliques

Thème

**EXTRACTION ET CARACTERISATION DE LA CHITINE ET
DU CHITOSANE ET APPLICATION DU CHITOSANE
MODIFIE AVEC DE L'ARGILE ACTIVEE DANS
L'ELIMINATION D'UN COLORANT**

Par

CHABET DIS Saliha

Soutenu devant le jury :

O. Mohammedi	Professeur, U. de Blida	Présidente
A. Boulahouache	Chargé de cours, U. de Blida	Examineur
B. Bouzid	Maitre de conférences, U. de Blida	Directeur du mémoire

Blida, Octobre 2011

ملخص

إن استعمال المواد التي تحتوي على مادة الكيتوزان كمادة ممتصة (مثبتة) في معالجة المياه المرسبة، لقي اهتماما معتبرا في السنوات الأخيرة. إن الهدف من هذا العمل هو تحضير كريات من الكيتوزان من أجل استعمال بيئي وهو تثبيت الألوان. في هذا العمل قمنا بتحقيق مرحلتين (خطوتين): أولا تحضير الكيتوزان عن طريق عملية "الديزاسيتيلاسيون" لمادة الكيتين المستخلصة من قوقعة الجمبري بعد نزع البروتين و الأملاح المعدنية. ثم قمنا بتحليل المادة المتحصل عليها بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) وانكسار الأشعة السينية (DRX). في المرحلة الثانية : قمنا بتحضير كريات من مادة الكيتوزان الخالص والمغير بالطين المنشط، من أجل تثبيت اللون بنفسجي المثيل (VM). قيمة درجة الديزاسيتيلاسيون المتحصل عليها هي 86.35%.

كمية اللون (VM) المثبتة المتحصل عليها وهي 40 مع/غ تثبت إمكانية استعمال هذه الكريات لإزالة الألوان. قمنا أيضا بدراسة تأثير بعض العناصر على مقدرة كريات الكيتوزان المغير على الامتصاص. يمكننا أيضا استعمال هذه الكريات مرة أخرى.

كلمات المفتاح: كيتين، كيتوزان، كريات، تشابك، طين منشط، امتصاص الألوان.

Résumé

L'application des matériaux à base de chitosane en tant qu'adsorbant dans le traitement des eaux usées a attiré une attention considérable durant ces dernières années. Le but de ce travail est de synthétiser des billes à base de chitosane pour des applications environnementales (l'adsorption des colorants). Dans ce travail, deux étapes ont été réalisées : d'abord la préparation de chitosane par désacétylation de la chitine extraite à partir des carapaces de crevettes après déprotéinisation et déminéralisation. Le produit obtenu a été caractérisé par la spectroscopie FTIR et par la diffraction des rayons X (DRX). Le degré de désacétylation du chitosane est de 86.35%. Par la suite, des billes ont été élaborées à base de chitosane pur et modifié par l'argile activée pour une application avec du violet de méthyle (VM). Ces billes ont été caractérisées par (FTIR) et (DRX).

La capacité d'adsorption de VM a été obtenue égale à 40 mg/g et a montré la possibilité d'utilisation de ces billes pour l'élimination des colorants. Les facteurs influençant la capacité d'adsorption du chitosane réticulé comme le pH, la concentration du colorant, le temps de contact, la masse d'adsorbant, la force ionique et les agents tensio-actifs ont été systématiquement étudiés. Une régénération de l'adsorbant a pu être réalisée.

Mots-clés : chitine, chitosane, billes, réticulation, argile activée, adsorption des colorants.

Abstract

The application of materials containing chitosan as an adsorbent in waste water treatment is attracting a lot of considerable attention these last years. The purpose of this work is to synthesise chitosan beads for environmental purpose (adsorption of dyes). In this work, two stages were carried out: preparation of chitosan by deacetylation of chitin extracted from shrimp shells after deproteinization and demineralization. The product obtained was characterized with spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The degree of deacetylation of chitosan is about 86.35%. Then, preparation of beads containing pure and modified chitosan with activated clay was applied for adsorption of methyl violet (MV). These composite beads were characterized by (FTIR) and (DRX).

The optimized capacity of adsorption of MV was obtained with 40 mg/g (MV/adsorbant), showing their potential use of the composite for the elimination of dyes. The factors influencing composite adsorption capacity such as pH, concentration of dye, contact time, adsorbent dosage, ionic strength and surfactant were systematically investigated. The desorption studies revealed that composite regeneration can be achieved.

Key words: chitin, chitosan, beads, cross-linked, activated clay, adsorption of dyes.

Remerciements

Avant tout, Je tiens à remercier en premier lieu Allah le tout puissant de m'avoir donné l'envie, la force et surtout la patience pour accomplir ce travail.

Je tiens à adresser un incommensurable merci à mon directeur de mémoire monsieur B. Bouzid. Je lui suis très reconnaissante de l'attention constante qu'il m'a apportée sur de nombreux aspects, du point de vue méthodologique ou théorique lors de nos différents travaux, mais aussi lors de la correction des écrits. Et au delà du travail d'encadrement, sa bienveillance et sa sympathie ont constitué pour moi des conditions de travail idéales. Merci pour vos conseils communicateurs qui m'aide à rester centrée même dans les moments les plus difficiles! Merci pour m'avoir donné un projet qui a su me passionner et qui a demandé que je sache m'adapter aux aléas de la science. J'ai aussi été énormément marquée par votre confiance en moi et votre respect.

Madame la présidente O. Mohammedi, je tiens à vous exprimer toute ma gratitude d'accepter de présider ce jury.

Je remercie également le monsieur A. Boulahouache pour avoir fait partie de mon jury de mémoire en tant qu'examineur.

Mes pensées vont ensuite tout particulièrement à monsieur le professeur R. Belal, auprès duquel j'ai énormément appris. Pendant plusieurs années, il m'a guidé par ses conseils et transmis ses connaissances, toujours avec bonne humeur et disponibilité. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance, pour son aide précieuse et sa générosité.

Je ne veux pas passer sous silence l'aide incroyable que j'ai reçue de monsieur A. Boulahouache, je pense que je vous ai fait beaucoup travailler et je m'excuse d'avoir été fatigante parfois ! Je vous remercie pour m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer ce travail de recherche dans d'excellentes conditions.

Je voudrais ensuite exprimer toute ma gratitude envers toutes les personnes, qui ont partagé mon quotidien au sein du laboratoire : M. A. Ait Yahya, l'ingénieur de labo Mme S.SHIBI, Mme N.Belal, et M. L. Benatallah.

En effet, certains ont suivi toutes les étapes de mon mémoire, c'est à eux que j'adresse une pensée très chaleureuse, mes amies confidentes. Que de temps passé à discuter, échanger, analyser, réfléchir ensemble: j'ai adoré tous ces moments de partage et d'entre aide qui nous ont permis de nous motiver mutuellement. Merci à mes complices Lamia, Kalthoum, Hadjira, Houria, Yassmina et Djillali.

Comment trouver les bons mots pour remercier dignement ceux sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, ceux au près de qui j'ai grandi, ceux qui ont vécu chaque étape déterminante de ma vie et qui ont bien souvent caché leur angoisse pour m'encourager. C'est donc accompagné d'un vent de tendresse et d'affection que j'adresse mille mercis à mon papa et ma maman. Merci à vous de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir toujours répondu présent quand j'avais besoin de quoique ce soit. Vous vous êtes montrés ouvertement fiers de moi sans que j'aie eu besoin de vous payer ! Un grand merci à mes frères, ma sœur et à toute ma famille.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : LA CHITINE ET LE CHITOSANE.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Découverte de la chitine et du chitosane.....	3
I.3. Définition.....	3
I.4. Obtention de la chitine.....	5
I.4.1. Déproteinisation.....	5
I.4.2. Déminéralisation.....	5
I.4.3. Décoloration.....	5
I.5. Production du chitosane.....	6
I.6. Les facteurs affectant la production du chitosane.....	6
I.7. Propriétés physico-chimiques.....	6
I.7.1. Degré de désacétylation (DD).....	7
I.7.2. Viscosité et poids moléculaire.....	7
I.7.3. Solubilité.....	7
I.7.4. Cristallinité.....	8
CHAPITRE II : MODIFICATION DU CHITOSANE ET ADSORPTION.....	9
II. I. MODIFICATION DU CHITOSANE.....	9
II.I.1. Modification physique du chitosane.....	9
II.I.2. Modification chimique du chitosane.....	9
II.I.2.1. Généralité sur les argiles.....	9
II.I.2.2. Interaction argile-chitosane.....	11
II.II. ADSORPTION DES COLORANTS.....	11
II.II.1. Généralités sur les colorants.....	12
II.II.2. Violet de méthyle.....	12
II.II.3. Principe de l'adsorption.....	13
II.II.4. Mécanisme d'adsorption des colorants.....	
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES.....	15
III.1. Introduction.....	15
III.2. Extraction de la chitine et préparation du chitosane.....	16
III.2.1. Déproteinisation.....	
III.2.2. Déminéralisation.....	16

III.2.3. Décoloration.....	16
III.2.4. Préparation du chitosane.....	17
III.3. Caractérisation de la chitine et du chitosane.....	17
III.3.1. Caractérisation par la spectrométrie FTIR.....	17
III.3.2. Caractérisation par le DRX.....	17
III.3.3. Titrage potentiométrique.....	17
III.3.4. Mesure de la viscosité et détermination du poids moléculaire.....	17
III.4. Préparation des billes du chitosane.....	18
III.5. Activation de l'argile naturelle.....	18
III.6. Préparation des billes de composite.....	19
III.7. Étude des propriétés physico-chimiques des billes.....	19
III.7.1. Calcul de diamètre et de la porosité des billes de chitosane.....	19
III.7.2. Calcul de densité des billes de chitosane.....	20
III.7.3. Teneur en eau.....	20
III.7.4. Teneur en humidité.....	20
III.7.5. Étude de solubilité des billes du chitosane réticulé et non réticulé..	21
III.7.6. Étude de gonflement.....	21
III.8. Mesure de l'adsorption des colorants.....	21
III.8.1. Capacité d'adsorption.....	22
III.8.2. Influence des paramètres d'adsorption.....	22
III.8.2.1. Etapes d'adsorption.....	22
III.8.2.2. Effet de la force ionique et des tensioactifs.....	23
III.9. Expérience de désorption.....	23
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	24
IV.1. Introduction.....	24
IV.2. Rendements des réactions.....	24
IV.3. Extraction de la chitine et la production de chitosane.....	25
IV.3.1. Identification de la chitine et du chitosane.....	25
IV.3.1.1. Par FTIR.....	25
IV.3.1.1.1. Représentation des résultats.....	25
IV.3.1.1.2. Interprétation des résultats.....	27
IV.3.1.2. Par diffraction des rayons X (DRX).....	28
IV.3.1.2.1. Interprétation des spectres DRX.....	29
IV.3.2. Détermination de degré de désacétylation DD.....	29
IV.3.2.1. Détermination de DD et DA de chitosane par FTIR.....	29
IV.3.2.2. Détermination du DD et DA par titrage potentiométrique....	30
IV.3.3. Mesure de la viscosité.....	30
IV.4. Identification de l'argile brute et l'argile activée.....	31
IV.4.1. Activation de l'argile (bentonite).....	31
IV.4.2. Identification par FTIR.....	32
IV.4.2.1. Interprétation des résultats.....	32
IV.4.3. Identification par diffraction des rayons X (DRX).....	33
IV.4.3.1. Interprétation des résultats.....	34
IV.5. Caractérisation physicochimiques des billes du chitosane.....	34
IV.5.1. Calcul de densité, de diamètre et de porosité.....	34
IV.5.2. Teneur en eau.....	34
IV.5.3. Teneur en humidité.....	35

IV.5.4. Test de solubilité.....	35
IV.5.5. Test de gonflement.....	35
IV.5.6. Formation des billes de chitosane seul.....	36
IV.5.7. Formation des billes du chitosane réticulé.....	37
IV.6. Identification des billes de chitosane réticulés et non-réticulé.....	37
IV.6.1. Par FTIR.....	37
IV.6.1.1. Présentation des résultats.....	38
IV.6.1.2. Interprétation des résultats.....	38
IV.6.2. Par diffraction des rayons X(DRX).....	39
IV.6.2. 1. Interprétation des résultats.....	39
IV.7. Adsorption.....	40
IV.7.1. Influence des variables de processus.....	40
IV.7.1.1. Effet du pH.....	40
IV.7.1.2. Effet de temps de contact.....	41
IV.7.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	42
IV.7.1.4. Effet de la concentration initial du colorant.....	43
IV.7.1.5. Effet de la force ionique.....	44
IV.7.1.6. Effet de tensioactifs.....	45
IV.8. Désorption.....	46
IV.9. Identification des billes du chitosane après adsorption.....	47
IV.9.1. Par FTIR	47
IV.9.1.1. Interprétation de spectre FTIR.....	47
IV.9.2. Par diffraction des rayons X(DRX).....	48
IV.9.2.1. Interprétation des spectres DRX.....	48
CONCLUSION.....	49

REFERENCES

ANNEXE

LISTE DES ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

Figure I.1:	Comparaison des structures de la cellulose (a), de la chitine (b) et du chitosane (c).....	4
Figure I.2:	Liaisons inter et intramoléculaires dans la chitine [19].....	8
Figure II.1:	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.....	10
Figure II.2:	Intercalation du chitosane dans l'argile.....	11
Figure II.3:	Structure chimique de violet de méthyle 10B.....	12
Figure II.4:	Phénomène d'adsorption.....	13
Figure IV.1:	Spectre FTIR de la chitine et du chitosane.....	27
Figure IV.2:	Diffractionogrammes de la chitine et du chitosane.....	28
Figure IV.3:	Variation du pH en fonction du volume de NaOH.....	30
Figure IV.4:	Détermination de la viscosité intrinsèque par la méthode de Huggins.....	31
Figure IV.5:	Spectre FTIR de l'argile brute et l'argile activé.....	32
Figure IV.6:	Diffractionogrammes de l'argile brute et activée.....	33
Figure IV.7:	Spectre FTIR des billes de chitosane réticulés et non réticulés.....	38
Figure IV.8:	Diffractionogramme des billes du chitosane réticulé et non- réticulé...	39
Figure IV.9:	Intercalation d'une monocouche du chitosane dans l'argile activée.....	39
Figure IV.10:	Effet du pH sur l'adsorption.....	40
Figure IV.11:	Effet du temps sur l'adsorption.....	41
Figure IV.12:	Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption.....	42
Figure IV.13:	Effet de la concentration initial de colorant sur l'adsorption.....	43
Figure IV.14:	Effet de la force ionique sur l'adsorption.....	44
Figure IV.15:	Effet de l'ajout des tensioactifs sur l'adsorption.....	45
Figure IV.16:	Nombres de cycles d'adsorption/désorption (ads/des) du chitosane réticulé.....	46
Figure IV.17:	Spectre FTIR des billes du chitosane réticulé après adsorption.....	47
Figure IV.18:	Diffractionogramme du chitosane réticulé après adsorption.....	48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Masses des carapaces utilisées, de la chitine et du chitosane obtenus.....	24
Tableau 2 :	Masse(g) de l'argile avant et après activation.....	24
Tableau 3 :	Densité, diamètre et porosité des billes du chitosane avant et après la réticulation à l'état humide.....	34
Tableau 4 :	Teneur en eau des billes humides du chitosane réticulé et non réticulé	34
Tableau 5 :	Teneur en humidité des billes sèches du chitosane réticulé et non réticulé	35
Tableau 6 :	Solubilité des billes du chitosane avant et après la réticulation.....	35
Tableau 7 :	Pourcentage de gonflement des billes du chitosane seul et chitosane avec l'argile activée.....	35

*« C'est une triste chose que la nature parle
Mais les gens humains n'écotent pas »*

V. Hego

Introduction

Introduction

L'environnement dans un contexte de qualité totale et de développement durable, est le véritable défi du XXI^{ème} siècle. Ce défi implique, non seulement l'étude et la mise au point de procédés d'assainissement, mais également, une politique de prévention de la pollution environnementale.

La contamination de l'eau par les colorants toxiques présente un problème croissant à l'environnement et à la santé à cause de ses toxicités même à de faibles concentrations et ses caractères non biodégradables ; de plus, ils tendent à persister indéfiniment, circulant et par la suite s'accumulant dans toute la chaîne alimentaire, constituant de ce fait une menace sérieuse à l'homme et aux animaux. [1]

Actuellement, différentes technologies et processus sont employés; l'adsorption est considérée comme la méthode la plus efficace et économique ; elle a été utilisée avec succès pour l'élimination effective des polluants des eaux usées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus employé actuellement. Cependant, à cause de son coût, des biosorbants ont été développés avec pour conséquence une réduction considérable des coûts. En particulier, la chitine et le chitosane, deux matériaux peu coûteux, ont été employés pour l'adsorption des ions métalliques, colorants et protéines. L'utilisation de ces biopolymères naturels obtenus à partir des ressources renouvelables comme adsorbants a plusieurs avantages : La disponibilité, la biocompatibilité, la non-toxicité et la biodégradabilité.

Le chitosane est un polysaccharide qui mérite une attention particulière grâce à son net caractère cationique et à la présence des groupements fonctionnels réactifs multiples (OH et NH₂) sur ses chaînes. L'utilisation du chitosane en milieu acide pour éliminer les colorants est limitée due à sa tendance à se dissoudre dans les effluents acides. Afin de surmonter ce problème, on procède à la stabilisation du chitosane par réticulation dans les milieux acides. [2]

Généralement, une étape de réticulation est exigée pour améliorer la résistance mécanique et pour renforcer la stabilité chimique du chitosane dans les solutions acides, en modifiant l'hydrophobicité en le rendant plus stable. Ces deux paramètres sont importants pour définir un bon adsorbant. [3]

Dans ce travail, le chitosane a été physiquement modifié et des particules activées d'argile ont été incrustées dans ce dernier ; L'argile activée a été choisie à cause de son efficacité d'adsorption des colorants d'origine organique, et elle est surtout peu couteuse.

Ce mémoire est structuré en trois parties, dans la partie théorique on s'intéresse à l'étude de la chitine et du chitosane, à la modification physique et chimique de ce dernier et à son application dans l'adsorption. Une deuxième partie expérimentale consiste à synthétiser le chitosane à partir des carapaces de crevettes puis la préparation des billes à partir du chitosane pur et modifié (réticulé). L'ensemble des billes a été caractérisé par FTIR, et DRX. Par la suite un ensemble de paramètres tels que le pH, temps de contact, concentration de colorant, masse de l'adsorbant force ionique et en présence de tensio-actifs ont été étudiés pour optimiser la capacité d'adsorption de ces billes synthétisées en utilisant un colorant le violet de méthyle (VM) en milieu aqueux. L'estimation de cette élimination du colorant a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. La dernière partie concerne l'interprétation des résultats obtenus.

Chapitre I

Chitine et chitosane

I.1. Introduction :

Pendant longtemps, les déchets de la mer et notamment les carapaces des crevettes, n'étaient pas récupérés et étaient carrément rejetés à la mer après décorticage. Ces carapaces des arthropodes sont très résistantes à la biodégradation, ce qui engendre des problèmes de pollution; la production de la chitine a permis la mise en valeur de déchets de l'industrie agroalimentaire tout en évitant qu'ils soient rejetés à la mer.

I.2. Découverte de la chitine et du chitosane :

La découverte de la chitine et du chitosane date de la fin du XIX^{ème} siècle, mais ce n'est qu'à partir des années 1970 que ces polymères ont suscité un réel intérêt. Le terme chitine, d'origine grecque signifiant « tunique », par similitude avec la coquille des arthropodes et le vêtement. La chitine est l'un des composants de la cuticule protectrice des insectes, des araignées et des crustacés. La chitine est le constituant essentiel de la paroi latérale chez les champignons, elle enferme et protège les cellules fongiques de l'environnement. [4]

La production totale de la chitine par les crustacés dans les milieux marins à l'échelle de la planète est de l'ordre de 2 milliards 300 millions de tonnes par an. La participation des autres organismes animaux dans la production de la chitine par rapport à celle des crustacés apparaît négligeable. [4]

Le chitosane a été découvert en 1859 par C. Rouget en traitant la chitine avec du KOH concentré à température élevée. Mais ce n'est qu'en 1894 que Hoppe-Seyler a donné à la « chitine modifiée » le nom chitosane [5]. On en trouve dans la paroi d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes, et chez quelques insectes [5, 6]. Les carapaces de crustacés contiennent environ 20-35% de chitine, 30-50% de carbonate de calcium et 30-40% de protéine, par rapport au poids sec selon Chu. [7]

I.3. Définition :

La chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Ils sont donc biodégradables et biorésorbables, deux propriétés

essentielles à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

La chitine possède une structure chimique similaire à celle de la cellulose. La différence réside dans le remplacement du groupement hydroxyle (OH) en position C₂ par un groupement acétamide (NHCOCH₃). La chitine est une poly (N – acétyl – D - glucosamine, β - (1→4) 2 – acétamido – 2 – désoxy - D - glucose). [6]

Le chitosane est obtenu par une désacétylation partielle de la molécule de la chitine. Sa structure chimique, provient de l'enchaînement d'unités de répétition N - acétyl - D - glucosamine et D - glucosamine liées en β (1→4). [6]

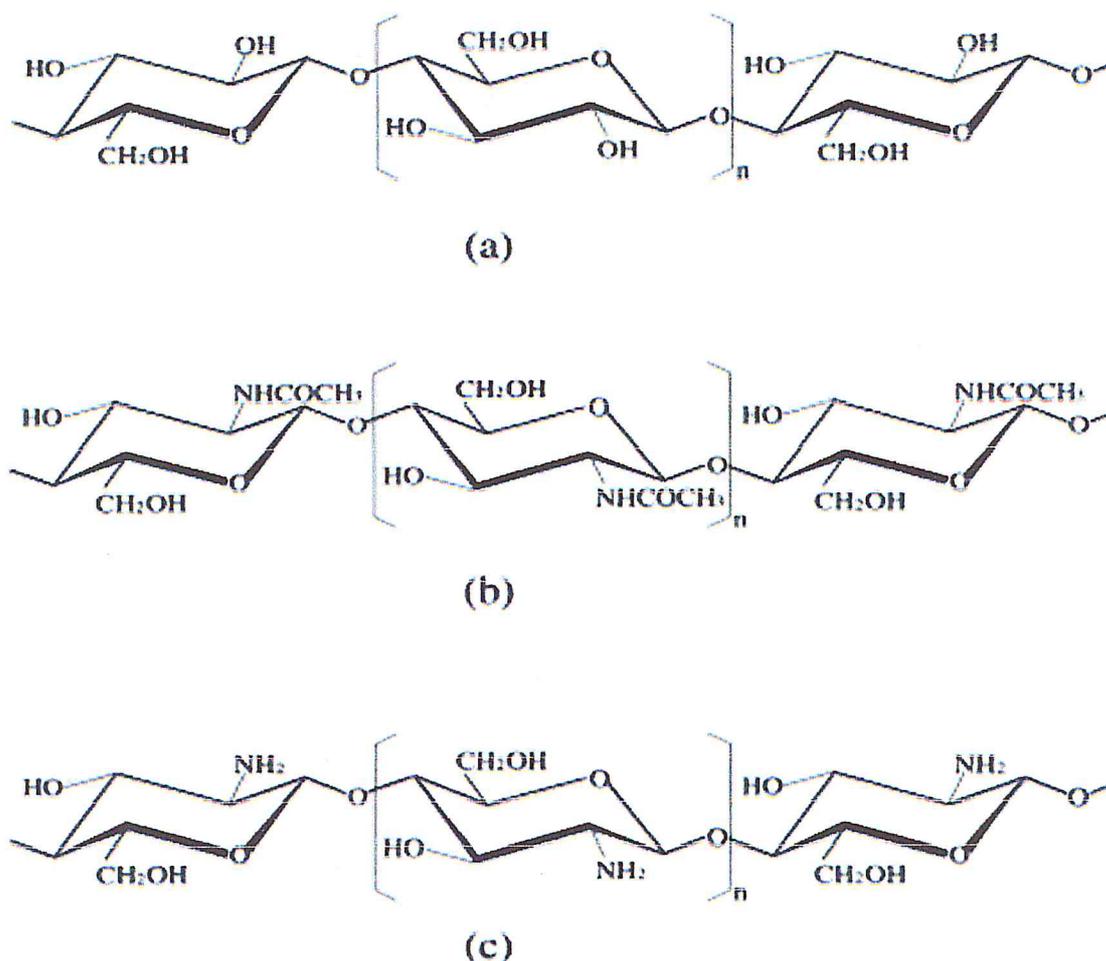


Figure1: Comparaison des structures de la cellulose (a), de la chitine (b) et du chitosane (c).

I.4. Obtention de la chitine :

D'une manière générale la production de la chitine passe par trois étapes importantes :

I.4.1. Déproteïnisation :

Dans la nature, la chitine se trouve en association avec les protéines (Chitinoprotéine), on les élimine par un traitement basique, en utilisant des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃ ou CaSO₃ de concentrations entre 0,1 et 5 mol.l⁻¹. La solution la plus utilisée est l'hydroxyde de sodium. La durée du traitement est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-100°C) avec une proportion recommandée du solide à la solution alcaline allant de 1:10 à 1:20 (poids/volume) pour que l'élimination des protéines soit efficace. [6]

I.4.2. Déminéralisation :

La déminéralisation est réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium. Les acides les plus couramment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique à des concentrations de 1 à 10 mol.l⁻¹. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante. L'acide chlorhydrique est le plus utilisé. Pendant le processus de déminéralisation, une mousse indésirable peut se former due à la production de dioxyde de carbone. [6]



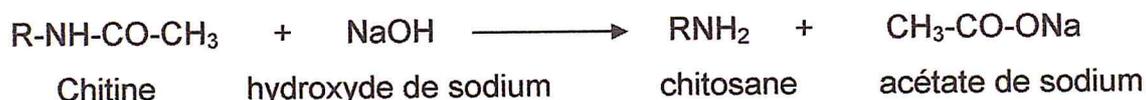
I.4.3. Décoloration :

La décoloration est souvent réalisée par un traitement soit avec l'acétone [11], soit avec des agents oxydants (KMnO₄, NaOCl, SO₂, NaHSO₃, Na₂S₂O₄ ou H₂O₂). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes. [6, 8]

I.5. Production du chitosane :

Le premier défi était de produire un chitosane entièrement désacétylé avec un poids moléculaire le plus élevé possible [9]. La désacétylation est généralement effectuée par un traitement avec de l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40-50 %) à une température ≥ 100 °C, pendant au moins 30 minutes pour éliminer certains ou tous les groupements acétyle de la chitine. Le milieu acide est à éviter car les liaisons glucosidiques entre les unités sont sensibles à l'hydrolyse acide. [10]

L'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans les acides dilués (acides acétique, lactique, citrique,...), selon la réaction suivante:



I.6. Facteurs affectant la production du chitosane :

Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée de traitement, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules.

I.7. Propriétés physico-chimiques :

La chitine est une substance blanche avec une structure inélastique de poids moléculaire élevé, de stœchiométrie $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5)_n$, elle contient 6.9% d'azote. Le chitosane est une amine primaire de stœchiométrie $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$, il contient 8.7% d'azote. [11]

La chitine et le chitosane sont caractérisés par le degré de désacétylation (DD), le poids moléculaire, la cristallinité et la solubilité. Ces paramètres influent sur les propriétés physico-chimiques du chitosane.

I.7.1. Degré de désacétylation (DD) :

Le degré de désacétylation DD est défini comme étant la fraction molaire des unités désacétylées (unité glucosamine), contrairement au degré d'acétylation DA qui est défini comme étant la fraction molaire des unités acétylées (unité acétylé glucosamine). [12]

Le DD et le DA sont reliés par l'équation suivante:

$$DD = 100 - DA\% \quad [7]$$

La caractérisation du chitosane exige la détermination du DD et le poids moléculaire, plusieurs techniques ont été proposées tels que : le titrage potentiométrique [11], FTIR [11, 13, 14], DRX [11, 12, 14] et la technique la plus efficace est la RMN (^1H à l'état liquide et ^{13}C à l'état solide [15, 16, 17] et le viscosimètre [18]. Voir annexe pour les 3 premières techniques.

I.7.2. Viscosité et le poids moléculaire :

La viscosité du chitosane dépend du DD de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par conséquent sa viscosité plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle croît avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction du poids moléculaire), et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). [8]

I.7.3. Solubilité :

La chitine est hautement hydrophobique et insoluble dans l'eau, les acides, les bases et plusieurs solvants organiques, même avec une composition en groupements acétyles de 50%. [11]

La chitine a des liaisons d'hydrogènes régulières, inter et intramoléculaires, qui peuvent être formées par les groupements hydroxyles sur C3 et C6, ces liaisons mènent à la réticulation de la chitine par elle même, et par conséquence à une très faible solubilité du produit. [11]

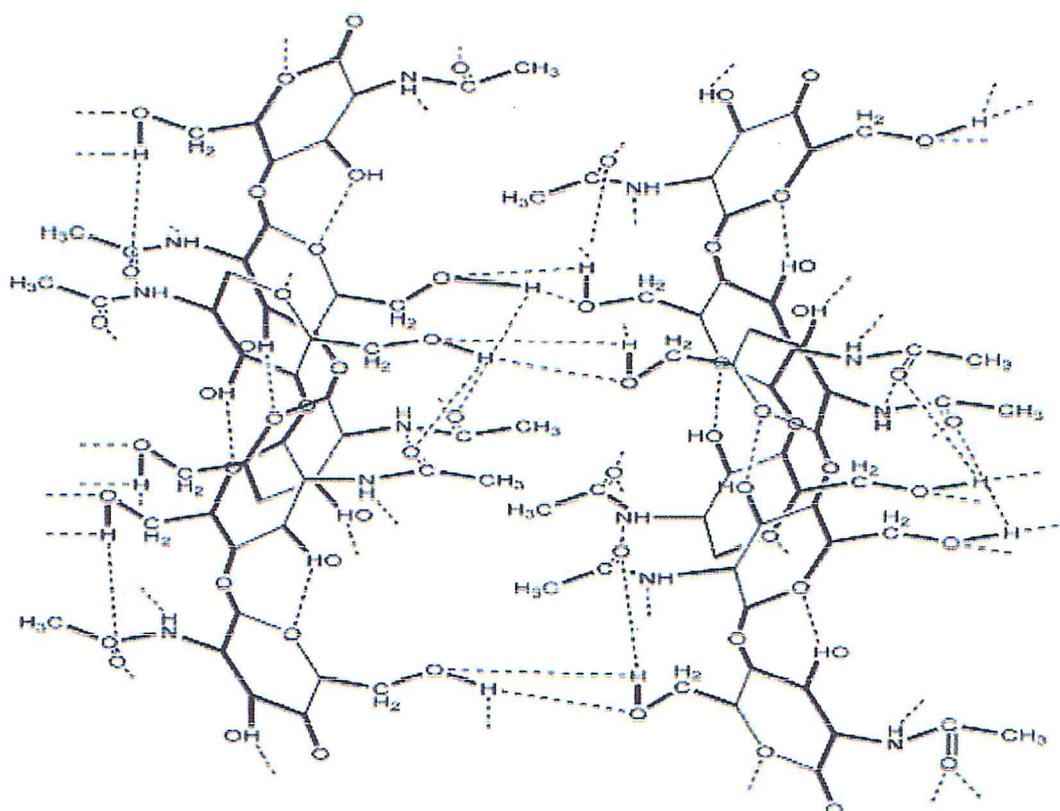
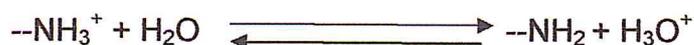


Figure 2: Liaisons inter et intramoléculaires dans la chitine. [19]

Contrairement à la chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux, le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, critique...). [11]

Le chitosane sous sa forme $-NH_2$ est insoluble dans l'eau, dans les acides concentrés, les bases et les solvants organiques. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent une dissolution facile. En effet, il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupements amines suivant l'équilibre:



1.7.4. Cristallinité :

L'origine de la chitine influe sur l'arrangement de la chaîne du polymère. Trois types de polymorphes de chitine ont été identifiés, ce sont : α -chitine (carapaces de crevettes et de crabes), β chitine (calmars), et la γ chitine (cuticules abdominales de céphalopodes). Elles correspondent aux arrangements des chaînes, respectivement, parallèles, antiparallèles et alternatives. [11]

Chapitre II

Modification du chitosane et adsorption

II.I. MODIFICATION DU CHITOSANE :

La polyvalence du chitosane lui permet d'être facilement modifié, afin de changer ses propriétés, selon le champ d'application. Ceci est fait afin d'augmenter la capacité de sorption des colorants et autres matériaux. La modification est également faite pour empêcher la dissolution du polymère dans les milieux acides.

II.I.1. Modification physique du chitosane :

Wu et al [20] et Crini et al [3] ont signalé que la capacité d'adsorption du chitosane sous forme des billes est plus grande que celle de la poudre. Les billes sont facilement préparées en laissant tomber les solutions salines de chitosane de grande viscosité dans une solution basique. Guibal et al [21] ont indiqué qu'il serait intéressant d'employer des billes de gel de chitosane au lieu de la poudre puisque la production des billes de gel diminue la cristallinité résiduelle du polymère qui augmente la porosité et les propriétés de diffusion du matériel, dû à l'augmentation de la surface spécifique du chitosane. Mais quand le chitosane est employé comme séparateur dans une colonne dans l'industrie, le chitosane sous forme de poudre ou de gel peut causer une chute de pression, et il n'offre pas un rendement élevé. [3]

II.I.2. Modification chimique du chitosane :

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques singulières attribuées à la présence des groupements amines et hydroxyles. Ces groupements permettent des modifications chimiques de ce dernier.

Après la réticulation, la densité des groupements amines diminue sur la surface de l'adsorbant ce qui abaisse la réactivité de polymère envers les ions H^+ .

II.I.2.1. Généralité sur les argiles :

Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier. L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite", largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels, (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables. [22]

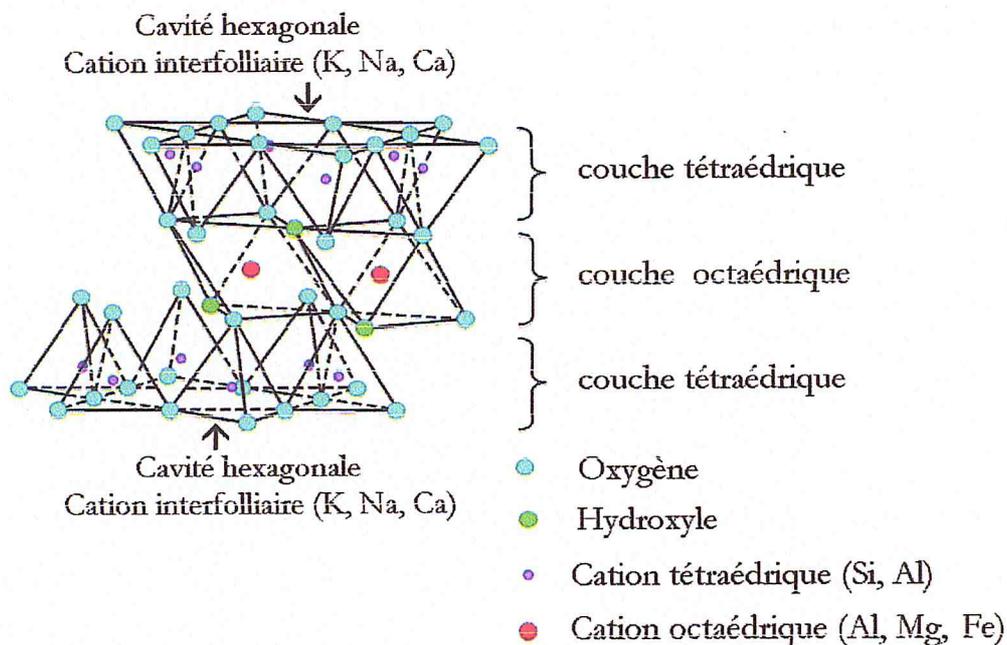


Figure 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) et /ou octaédrique (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+} , Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs. [22]

II.1.2.2 Interaction argile-chitosane :

Dans la littérature on trouve très peu de travaux sur l'interaction de l'argile avec le chitosane. Généralement soit le chitosane s'adsorbe sur la surface de l'argile soit il s'intercale dans l'espace interfoliaire dans ce dernier.

A. Benchabane [22] dans son travail sur l'adsorption des polymères sur la surface de l'argile a montré que les mécanismes qui conduisent l'adsorption sont caractéristiques par la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. Aussi, P. Monvisade et P. Siriphannon [23] ont trouvé que l'intercalation du chitosane dans l'espace interfoliaire de l'argile est soit mono ou bicouche. D'une façon générale, les interactions qui peuvent se former entre ces deux derniers sont de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par création des liaisons hydrogène.

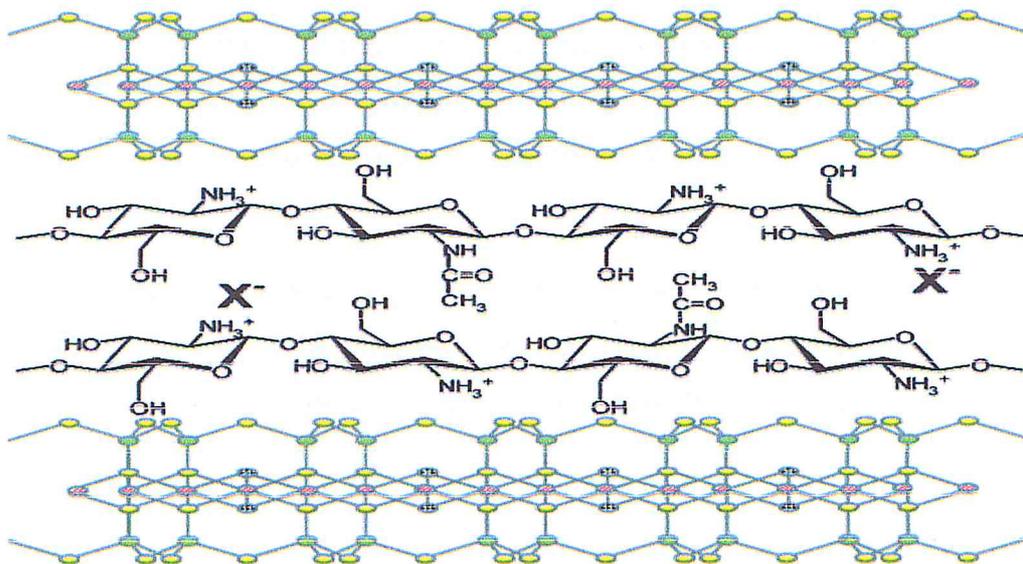


Figure 2: Intercalation du chitosane dans l'argile.

II.II. ADSORPTION DES COLORANTS :

Avec la croissance de l'humanité, le développement des sociétés, de la science et de la technologie, notre monde a atteint de nouveaux horizons qui avec des conséquences imprévisibles. Parmi les conséquences de cette croissance rapide et probablement incontrôlable, le désordre environnemental et en premier lieu le problème de pollution occupera une place importante.

II.II.3. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour « récupérer » des molécules de liquides ou gazeuses dispersées dans un solvant. L'adsorption est utilisée généralement dans le cas des phases liquides dans le but de les décolorer. [25]

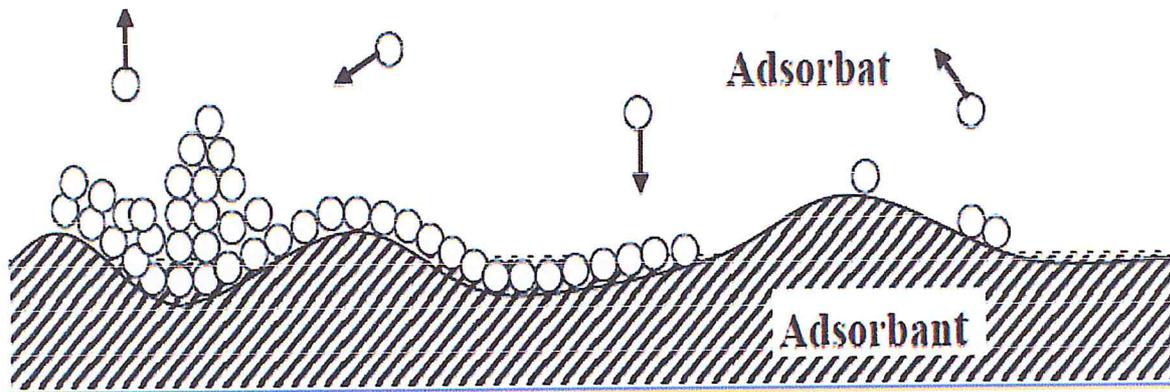


Figure 4: Phénomène d'adsorption.

II.II.4. Mécanisme d'adsorption des colorants :

En général, le mécanisme d'adsorption des colorants sur un adsorbant peut suivre les étapes suivantes [3] :

- ✓ Diffusion en bloc : migration du colorant de la solution vers la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion de film ou diffusion externe: diffusion du colorant de la couche limite vers la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion de pore ou diffusion intraparticulaire : transport du colorant de la surface aux a l'intérieur des pores de la particule.
- ✓ Réaction chimique : adsorption de colorant à un emplacement actif sur la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire d'un échange ionique, de formation de complexe et / ou chélation.

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Nous présentons, dans ce chapitre, l'aspect technique de cette étude et les différents dispositifs expérimentaux utilisés. Une première partie sera consacrée aux méthodes suivies pour la préparation de la chitine et du chitosane, une autre partie sera destinée à la modification chimique et physique du chitosane, et une dernière partie réservée à l'application.

Tous les produits utilisés dans ce travail sont de grade analytique de source Fluka, Panreac, et Sigma-Aldrich, ils ont été utilisés tels quels, sans aucune purification.

Les spectres FTIR ont été enregistrés dans l'intervalle 500 à 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque JASCO-4100 muni du logiciel « Win First ».

Les mesures des longueurs d'ondes des colorants ont été faites avec un spectrophotomètre UV-VIS « SHIMADZU » à l'aide d'une cuve en quartz d'épaisseur égale à 1cm en utilisant un logiciel « PC1201 » pour enregistrer les spectres UV-VIS.

La mesure de la viscosité est réalisée à l'aide d'un viscosimètre de type « AND VISCOMETER SV.10 ».

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X de marque « BRUKER axs D8 ADVANCE » muni d'un logiciel « X Powder ».

La mesure du pH des solutions a été faite à l'aide d'un pH mètre de type « EUTECH instruments pH 510 ».

Tous les graphes ont été tracés par le logiciel « Origin 8 » de Originlab.

Les carapaces de crevettes proviennent du port de Bou Haroun, Wilaya de Tipaza. L'argile naturelle « la bentonite » utilisée provient d'un gisement du nord-ouest algérien « région de Mostaganem ».

III.2. Extraction de la chitine et préparation du chitosane :

Selon Mekahlia [11], la chitine se trouve uniquement dans la partie abdominale des carapaces de crevettes; pour cela, on a procédé à la méthode de Mekahlia avec une augmentation de température comprise entre 75°C et 100°C et à une diminution de temps de réaction afin d'avoir un meilleur DD.

On a utilisé 128g de la partie abdominale pour préparer la chitine et le chitosane, ces carapaces ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau de robinet, puis séchées à l'air libre pendant une semaine pour être moulues à l'aide d'un mixeur domestique.

III.2.1. Déproteïnisation :

Dans une proportion de 1 :10 (g de carapaces : ml de solution de NaOH), on verse dans un bécher une solution de NaOH de 2,5 M, en ajoutant lentement la poudre des carapaces sous une agitation mécanique constante, environ 300 tpm à une température entre 75°C et 80°C pendant 5 h, puis ces carapaces sont filtrées et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre afin d'éliminer totalement NaOH, ensuite elles sont séchées dans l'étuve à 40°C jusqu'à un poids constant.

III.2.2. Déminéralisation :

Dans un bêcher de 1l, on met 1,7 M d'HCl et on ajoute la poudre déproteïnisée sous une agitation mécanique constante environ 300rpm à température ambiante pendant 5 h avec une proportion de 1 :10 (g de carapaces : ml de solution d'HCl).

Le produit obtenu est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre pour éliminer HCl, puis séchées dans l'étuve à 40°C jusqu'à un poids constant, et au fur et mesure la couleur de cette poudre se change pour devenir plus claire.

Il est à signaler la formation d'une mousse indésirable qui est certainement due à la production de dioxyde de carbone selon la réaction :



III.2.3. Décoloration :

La chitine obtenue est légèrement rose, de ce fait un traitement de blanchiment est exigé ; Elle subit une extraction avec l'acétone et l'eau distillée plusieurs fois. La chitine obtenue à la fin de ce traitement est parfaitement blanche.

Afin de conserver la chitine, on la déshydrate en lavant 3 fois avec le méthanol.

III.2.4. Préparation du chitosane :

Dans un ballon à fond rond de 500 ml, on met une solution de NaOH 50% (poids/volume), sous une agitation magnetique en ajoutant la chitine lentement pour un

rapport de chitine: solution de 1 : 30 (g : ml) ensuite ce produit est chauffé à reflux à une température de 100°C pendant 2 h.

Le chitosane obtenu est filtré puis lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à un pH neutre afin d'éliminer rapidement NaOH, ensuite il est déshydraté avec le méthanol et séché jusqu'à un poids constant, pour être finalement pesé et caractérisé.

III.3. Caractérisation de la chitine et du chitosane :

Les deux produits ont été caractérisés par FTIR et la DRX.

Le DD est déterminé par FTIR et par titrage potentiométrique. Le poids moléculaire du chitosane est déterminé par le viscosimètre.

III.3.1. Caractérisation par spectrométrie FTIR :

La spectroscopie IR à Transformée de Fourier est réalisée dans le but de comprendre les transformations chimiques s'effectuant dans la structure de la chitine durant le traitement de désacétylation. Les détails sont donnés en annexe.

III.3.2. Caractérisation par le DRX :

Les diffractogrammes de la chitine et du chitosane ont été enregistrés dans le rang de 2θ entre 5 et 50°. Les détails sont donnés en annexe.

III.3.3. Titrage potentiométrique :

La détermination potentiométrique du degré de désacétylation a été faite suivant une méthode de titrage acido-basique modifiée par X. Jiang et al [26]. Les détails sont donnés en annexe.

III.3.4. Mesure de la viscosité et détermination du poids moléculaire :

La mesure de la viscosité dans 0.2M NaCl / 0.1M CH₃COOH a été faite en utilisant un viscosimètre de type « AND VISCOMETER SV.10 ».

Pour préparer une solution de chitosane de concentration 0.04 g/dl, on fait dissoudre 0.02g de chitosane dans 50ml de solvant, on le laisse pendant 4h à température ambiante puis on filtre à travers un verre fritté de porosité 4 pour éliminer les impuretés en suspension.

Dans une cuve en plastique on met une solution de chitosane de 0.04 g / dl et à l'aide d'un élévateur on fait monter la cuve; On lit la valeur de la viscosité directement, puis on mesure la viscosité de chitosane avec différentes concentrations 0.03, 0.02 et 0.01 g/dl en préparant à chaque fois une dilution de la solution précédente pour avoir la concentration voulue.

Le poids moléculaire viscosimétrique moyen a été calculé en utilisant l'équation de Marc - Houwink avec $K= 1.81 \cdot 10^{-3}$ ml/g et $a= 0.93$. [11] (voir équation 1 en annexe).

III.4. Préparation des billes de chitosane :

Les billes de chitosane ont été préparées selon la méthode de Ngah et Fatinathan [27].

La solution de chitosane est préparée par dissolution de 2g de chitosane dans 60ml de 5% (v/v) d'acide acétique; la solution visqueuse obtenue est laissée pendant 20h au repos.

À l'aide d'une seringue on ajoute au fur et à mesure et goutte à goutte 60ml de la solution de chitosane à 500 ml d'une solution de 0.5 M de NaOH sous une faible agitation. Les billes formées sont laissées dans la solution pendant une heure afin d'assurer la neutralisation de l'acide acétique dans les billes de chitosane.

Ces billes ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralisation ; puis conservées dans ce dernier jusqu'au moment d'utilisation.

D'après Suyatma [6] l'acide acétique est le meilleur solvant pour solubiliser le chitosane.

III.5. Activation de l'argile naturelle :

Pour activer l'argile on procède à la méthode de Chang et Juang [28], où on utilise 50g d'argile brute avec des particules de taille entre 0.045 et 0.063 mm, en les transférant dans une solution de 250 ml d'acide sulfurique 1M; le mélange est chauffé à reflux à 80°C pendant 2h. Le produit obtenu est filtré et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la neutralisation, puis séché à l'étuve à 110°C.

De plus selon M. Eloussaief et M. Benzina [29], la capacité d'adsorption de l'argile naturelle est faible en comparant avec celle de l'argile activée.

III.6. Préparation des billes de composite :

Pour les billes de chitosane avec l'argile activée, la méthode de Chang et Juang [28] a été également suivie avec une légère variation de l'agitation et du temps.

1g du chitosane avec 1g de l'argile activée est dissout dans 100ml d'acide acétique 1M sous une agitation mécanique constante 1000 tpm pendant 40 min au lieu de 4000 rpm pendant 10 min.

La solution obtenue est visqueuse, elle est placée dans un dessiccateur à vide pendant 3 h pour enlever les bulles d'air, puis à l'aide d'une burette on verse la solution goutte à goutte dans une solution de neutralisation contenant 15% de NaOH et 95% d'éthanol dans un rapport de 4 :1.

Les billes formées sont laissées pendant 24h dans la solution de neutralisation, ensuite lavées avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la neutralisation; ces billes sont finalement conservées dans l'eau distillée jusqu'à l'utilisation.

III.7. Étude des propriétés physico-chimiques des billes :

Les résultats de ces études de propriétés physico-chimiques sont donnés dans différents tableaux au chapitre suivant.

III.7.1. Calcul du diamètre et de la porosité des billes de chitosane :

Le diamètre R et la porosité des billes sont calculés à partir de la densité du chitosane et la masse des billes avant et après le séchage suivant la méthode de Zhao et al [30], en utilisant les deux équations suivantes :

$$R = \left[6 \frac{W_D / \rho_{Ch} + (W_W - W_D) / \rho_W}{\pi} \right]^{1/3}$$
$$porosité = \left[\frac{(W_W - W_D) / \rho_W}{W_D / \rho_{Ch} + (W_W - W_D) / \rho_W} \right]$$

W_W : masse des billes humides du chitosane avant séchage (g).

W_D : masse des billes sèches du chitosane après séchage(g).

ρ_{Ch} : densité du chitosane avant et après le séchage.

ρ_W : densité de l'eau (1.0 g/cm³).

III.7.2. Calcul de densité des billes de chitosane :

Pour mesurer la densité des billes de chitosane, on prend une éprouvette et on la remplit d'un certain volume d'eau et on jette une quantité pesée des billes de chitosane dans l'éprouvette et on note le déplacement de volume de l'eau [31],

$$densité = \frac{m}{\Delta V}$$

m : masse des billes du chitosane avant et après réticulation avec l'argile (g).

ΔV : déplacement du volume avant et après la mise des billes du chitosane (ml).

III.7.3. Teneur en eau :

La quantité d'eau contenue dans les billes est déterminée par la différence en masse des billes avant et après séchage [32].

3 g des billes (chitosane seul et chitosane avec l'argile activée) à l'état humide sont mises dans l'étuve à 80°C pendant 24 h. Les billes obtenues après le séchage sont pesées afin de déterminer la fraction de masse de l'eau dans ces billes.

La quantité de l'eau contenue dans les billes est calculée à travers la relation suivante :

$$X = \left[\frac{m_0 - m_t}{m_0} \right] * 100$$

m_0 : masse des billes humides (g).

m_t : masse des billes sèches (g).

III.7.4. Teneur en humidité :

Les billes sèches de chitosane ont été pesées et mises dans l'étuve à 80°C pendant 48h, puis laissées à l'air libre (en contact avec l'humidité), pendant 2 jours et finalement pesées encore une fois pour déterminer la quantité d'humidité absorbée par les billes selon l'équation suivante [33]:

$$T = \left[\frac{m_o - m_t}{m_o} \right] * 100$$

T : teneur en humidité (%).

m_o : masse des billes (g) sèches avant qu'elles soient mises dans l'étuve.

m_t : masse des billes (g) sèches après qu'elles soient mises dans l'étuve.

III.7.5. Étude de la solubilité des billes de chitosane réticulé et non réticulé :

Selon Ngah et Fatinathan [27], le test de solubilité a été réalisé dans 5% (v/v) de l'acide acétique, 0.1M de NaOH et de l'eau distillée; on pèse environ 0.05g de billes, elles sont ensuite ajoutées dans 50 ml de ces trois solutions et laissées sous agitation pendant 24h ;

III.7.6. Étude du gonflement :

Etant donné que les billes de chitosane sont destinées à des applications où elles sont en contact avec l'eau, en solutions acides et alcalines, l'étude du comportement du gonflement de ces billes présente une grande importance. Pour cela on a procédé à la méthode de Ngah et Fatinathan [27] avec une petite modification.

Le test de gonflement des billes a été examiné dans trois différentes solutions ; on pèse 0.05g de billes de chitosane qui sont ensuite transférées dans 3 solutions: l'eau distillée, l'acide acétique à 5%(v/v) et la soude 0.1M et, laissées pendant 24h, puis pesées pour en déterminer le pourcentage de gonflement.

Le pourcentage de gonflement a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$S = \left[\frac{m_o - m_t}{m_o} \right] * 100$$

m_t : masse des billes gonflées à temps t (g).

m_o : masse initiale des billes (g).

III.8. Mesure de l'adsorption des colorants :

Le colorant utilisé dans ce travail pour étudier la capacité d'adsorption des billes de chitosane réticulé avec de l'argile activée est le violet de méthyle (VM).

III.8.1. Capacité d'adsorption :

La solution de violet de méthyle (VM) a été préparée par dissolution directe du colorant dans l'eau distillée et l'absorbance de ce mélange est mesurée.

On met l'adsorbant (les billes sèches de chitosane réticulé) dans la solution préparée. A l'équilibre, on mesure la concentration des solutions décolorées par un spectrophotomètre UV-VIS de type « SHIMADZU » en utilisant l'eau distillée comme blanc à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale du colorant :

$$\lambda = 585 \text{ nm}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) est exprimée par la relation [27]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \quad [27]$$

C_0 et C_e : concentration initiale et à l'équilibre de la phase liquide respectivement (mg/l).

V : volume de la solution (l).

W : masse de l'adsorbant utilisé (g).

III.8.2. Influence des paramètres d'absorption :

La quantité de colorant qui peut être éliminée d'une solution par le chitosane dépend de plusieurs variables telles que le pH, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale de colorant.

III.8.2.1. Etapes d'adsorption :

Pour l'étude de chaque paramètre le protocole expérimental suivant est effectué: 50ml de la solution contenant le violet de méthyle à des concentrations différentes de 10 à 50 ppm sont mélangés avec différentes masses d'adsorbant de 0.01 à 0.05 g dans une gamme de pH entre 3 et 8 dans des flacons, à température ambiante. Ensuite on fait varier à chaque fois un de ces paramètres alors que les autres sont fixes afin d'étudier ses effets sur l'adsorption. A titre d'exemple on varie la concentration du colorant de 10 à 50 ppm et on fixe la masse de l'adsorbant à 0.01g pendant 3 heures à pH=5.

Le pH des solutions est ajusté en employant une solution tampon d'acide citrique avec Na_2HPO_4 , pour maintenir le pH à la valeur désirée.

La concentration de VM qui reste dans la solution après adsorption est déterminée par le spectrophotomètre UV-VIS.

III.8.2.2. Effet de la force ionique et des tensioactifs :

L'effet de la concentration ionique sur le taux d'adsorption du VM a été étudié dans une gamme de concentration de NaCl allant de 0.01 à 0.10 mole/l à la température ambiante. On procède avec la méthode de Wang et al [51].

Pour étudier l'effet de l'ajout des additifs on a utilisé deux tensioactifs, l'un anionique qui est le dodecylsulfate de sodium (SDS) et l'autre cationique qui est le cetyltrimonium bromure (CTAB) à la même concentration de 0,1M, en utilisant aussi la méthode de Wang et al [51].

III.9. Expérience de désorption :

Les polymères adsorbants présentent des avantages considérables tels que leur capacité élevée d'adsorption et la sélectivité, mais également la possibilité de régénération. La régénération de l'adsorbant est importante afin de réduire les coûts de processus. Pour cela, il est souhaitable de désorber le colorant adsorbé et régénérer le dérivé de chitosane pour un autre cycle d'application.

Une solution de 50 ml contenant 10 ppm de méthyle violet est mélangée avec 0.01g de l'adsorbant à pH=5. Après 2h de contact on filtre la solution et on mesure la concentration adsorbée dans un spectrophotomètre UV-VIS, puis on met les billes dans l'éthanol ou dans le NaCl pendant 24h et on note toujours la concentration adsorbée avec la même mesure.

Le pourcentage de désorption est calculé par la relation suivante :

$$\text{Désorption (\%)} = \frac{\text{La quantité désorbée de VM}}{\text{La quantité adsorbée de VM}}$$

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette recherche, ainsi que les interprétations et discussions portant sur ces résultats et sur les mécanismes des réactions mises en jeu.

IV.2. Rendements des réactions :

Les masses de chitine et du chitosane obtenus sont présentées dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1 : masses (g) des carapaces utilisées, de la chitine et du chitosane obtenus.

Partie abdominale	chitine	chitosane
81.75	27.15	23.70

Le rendement de la chitine à partir de la partie abdominale des carapaces est de l'ordre de 33.21%. A partir de 20g de chitine nous avons obtenu 17,56 g de chitosane, soit un rendement de 87.8%. Ces résultats sont acceptables, d'après Chu [7], les carapaces des crustacées contiennent entre 14% et 35% de chitine.

La masse de l'argile avant et après activation par l'acide sulfurique est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 2 : masse(g) de l'argile avant et après activation.

Masse avant l'activation(g)	Masse après l'activation(g)
50	34.81

Le rendement de l'argile après l'activation est de l'ordre de 69.62%.

IV.3. Extraction de la chitine et la production de chitosane :

IV.3.1. Identification de la chitine et du chitosane :

IV.3.1.1. Par FTIR :

Afin de comprendre la consistance structurale du système étudié à différents niveaux de la préparation, nous avons jugé utile de procéder à une analyse spectroscopique par FTIR:

IV.3.1.1.1. Présentation des résultats :

Dans le spectre de la chitine, on observe une bande large et intense à 3419.17cm^{-1} due à la vibration d'élongation des groupements OH et NH. Dans le spectre du chitosane, la bande qui apparaît à 3423.99cm^{-1} , est aussi intense et correspond à une vibration d'élongation des groupements OH et NH [11, 12, 34]. Dans la molécule ces bandes (OH et NH) se chevauchent à cause des liaisons d'hydrogène.

Les bandes : 1634.37cm^{-1} de la chitine et 1644.01cm^{-1} du chitosane indiquent la vibration de déformation de C=O, elles caractérisent l'unité acétylée du chitosane [11] et aussi elles caractérisent l'amide I due aux liaisons intramoléculaires d'hydrogène CO.....HO-CH₂. [12, 34, 35, 36]

La bande amide II à 1564.95cm^{-1} dans le spectre de la chitine correspond à la vibration de déformation des groupements NH. [11, 12, 34, 35]

Les deux bandes 1316.17cm^{-1} et 1325.62cm^{-1} de la chitine et du chitosane sont respectivement attribuées à la vibration de déformation des groupements CO-NH qui correspond à la bande amide III. [11, 12, 15, 34]

La bande 1381.74cm^{-1} dans la chitine et le chitosane, est attribuée à la déformation symétrique des groupements CH₃ et CH₂. [12, 34, 36, 37]

Les deux bandes 1073.19cm^{-1} et 1089.58cm^{-1} dans le spectre de la chitine et du chitosane correspondent respectivement à la vibration d'élongation de C-O du C₃ du chitosane (OH secondaire). [11, 34, 35]

La bande 1025.94cm^{-1} dans le spectre de la chitine correspond aux vibrations d'élongation de C-O de C₆ (OH primaire). [11, 12, 34, 36]

La bande 2884.96 cm^{-1} dans le spectre de la chitine et du chitosane est associée aux vibrations d'élongation symétrique de CH_2 . [11, 12, 34, 35]

La bande 1155.15 cm^{-1} dans la chitine indique la vibration de déformation asymétrique du bridge C-O-C. [11]

La bande 1422.24 cm^{-1} dans la chitine correspond à la vibration de déformation de la liaison CH_2 et l'orientation des groupements OH primaires dans le polysaccharide [11, 12] et elle est attribuée aux réarrangements des liaisons hydrogène pour l'orientation la plus favorable des groupements OH primaire dans la région amorphe du polysaccharide. [11]

Les bandes à 901.58 cm^{-1} et 900.59 cm^{-1} dans le spectre de la chitine et du chitosane indiquent respectivement la liaison glucosidique β (1 \rightarrow 4) [34] et la vibration de déformation de CH. [11, 12]

La bande 3113.50 cm^{-1} de la chitine correspond aux liaisons hydrogène. [11]

La présence des deux bandes 626.75 cm^{-1} et 588.18 cm^{-1} qui indique la vibration de déformation des groupements amines, prouve que ni le cycle glucopyranosique ni les groupements amines n'ont été détruits. [11, 12, 34]

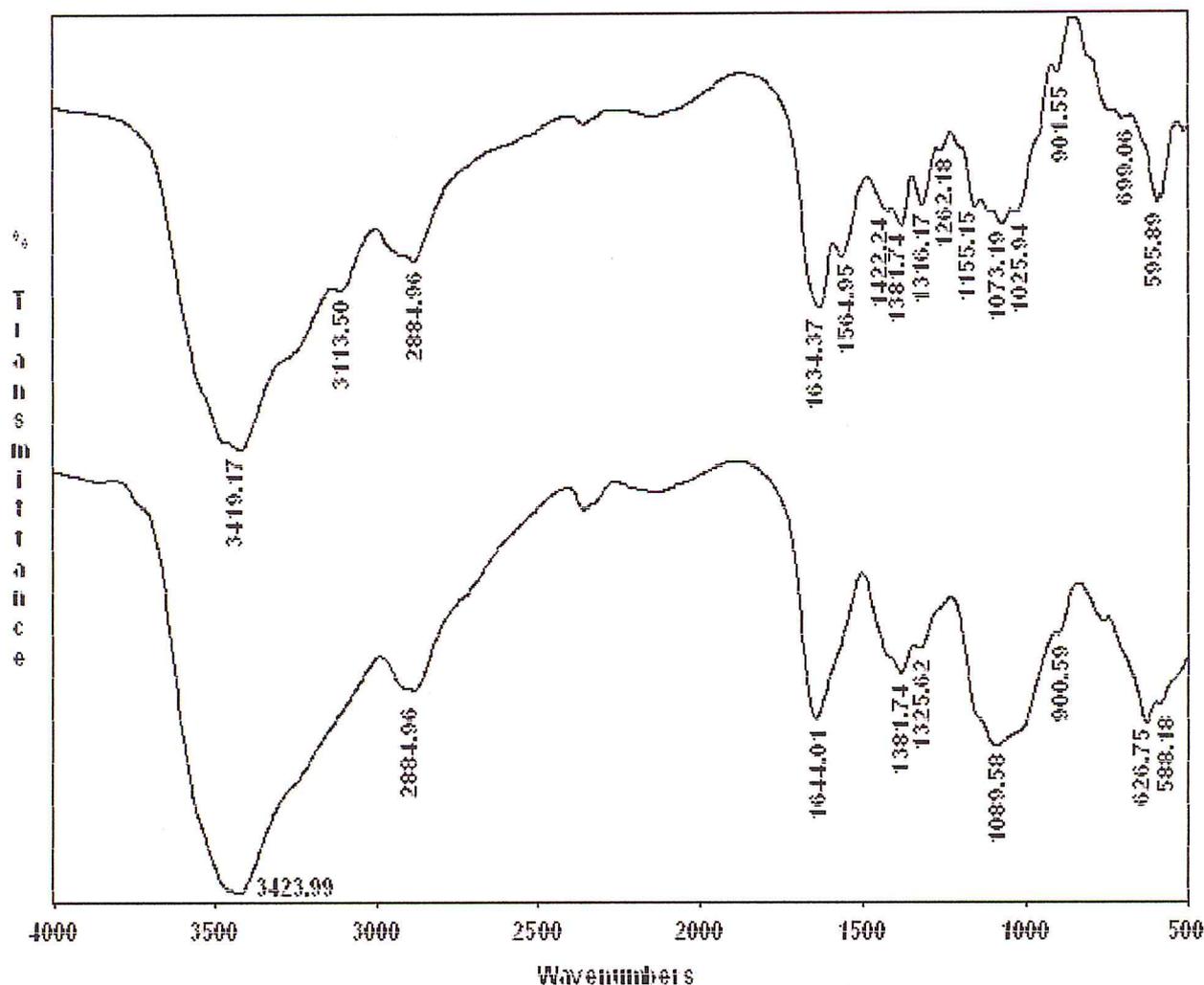


Figure 1 : Spectre TFIR de la chitine et du chitosane.

IV.3.1.1.2. Interprétation des résultats :

La différence principale entre les deux spectres :

Dans le spectre de la chitine la bande à 1634.37 cm^{-1} qui représente le contenu en groupement acétyle est plus intense par rapport à celle du chitosane à 1644.01 cm^{-1} qui représente la fraction désacétylée, de plus elle est légèrement déplacée vers les plus grandes fréquences ce qui explique la désacétylation.

Il y a aussi l'absence de la bande amide II à 1564.95 cm^{-1} ce qui indique vraiment la désacétylation et qui prouve aussi le DD qui est de l'ordre de 86.35%.

La présence des bandes caractéristiques du polysaccharide sont celle à 1155.15 cm^{-1} , 1073.19 cm^{-1} , 1025.94 cm^{-1} et 901.55 cm^{-1} indiquent le nature polysaccharide de ces deux polymères.

L'absence de la bande 3113.50 cm^{-1} dans le spectre du chitosane indique la rupture des liaisons d'hydrogène [39] ce qui explique la diminution de la cristallinité, ce qui explique aussi une fois la solubilité du chitosane et l'insolubilité de la chitine.

Le spectre de la chitine montre les bandes dans la région $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ appelée « région sensible à la structure », l'absence de ces bandes dans le spectre du chitosane reflète le changement de la structure du polysaccharide. [34]

D'après les spectres FTIR de la chitine et du chitosane on peut dire que l'étape de la désacétylation s'est faite avec succès. L'élimination des groupements acétyles dans la chitine et la rupture des liaisons d'hydrogène s'est effectuée sans la destruction du cycle glucopyranosique.

IV.3.1.2. Par diffraction des rayons X DRX :

L'analyse de DRX est appelée pour détecter la cristallinité de la chitine et du chitosane:

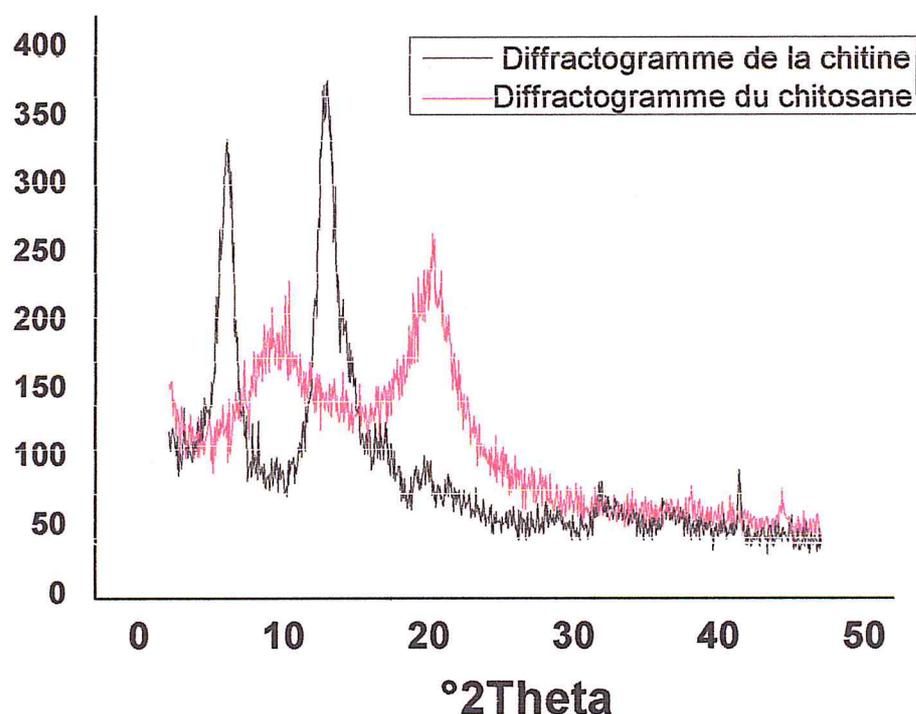


Figure 2: Diffractogramme de la chitine du chitosane.

IV.3.1.2.1. Interprétation des spectres DRX :

Il y a un changement remarquable dans le diffractogramme de la chitine après la désacétylation. Dans le cas de la chitine on observe 2 pics intenses de réflexion autour de $2\theta = 9^\circ$ et 19° dans le rang de $2\theta = 5$ à 50° . Ces deux pics sont aussi observés dans le diffractogramme du chitosane, ils sont plus larges mais moins intenses que celles de la chitine, de plus ils sont déplacés vers les plus hauts angles $2\theta = 10^\circ$ et 20° ce qui explique la valeur de degré de désacétylation (86.35%). ces observations sont en accord avec ceux publiées dans la littérature. [11, 14, 40, 41]

Par ailleurs, le diffractogramme du chitosane montre que la cristallinité de la chitine est réduite après le traitement de la désacétylation ; de plus la diminution de l'intensité de réflexion des 2 pics indique la diminution des groupements acétamides avec une structure moins ordonné, ce qui est confirmé par les données des spectres FTIR du chitosane. Nos résultats est en accord avec les résultats de Mekahlia [11], Abdou et al [14], Sagheer et al [40] et Zhang et al. [41]

IV.3.2. Détermination de degré de désacétylation DD :

IV.3.2.1. Détermination de DD et DA de chitosane par FTIR :

La détermination de DD de chitosane par FTIR a été rapporté par plusieurs auteurs, elle est basé sur la comparaison entre l'absorbance d'une bande qui est proportionnelle à la désacétylation (bande de mesure) à l'absorbance d'une autre bande qui est indépendante de la désacétylation (bande de référence). [11]

Le degré de désacétylation est calculé par l'équation 4 (voir en annexe). Le DD de chitosane obtenu par FTIR est de l'ordre de **86.35%**, d'où le DA est égal à **13.65%** (DA = 100% - DD% = 13.65%).

IV.3.2.2. Détermination du DD et DA par titrage potentiométrique :

On calcule le degré de désacétylation par l'équation de M.R. Avidi et al [42].
(Équation 3 voir en annexe)

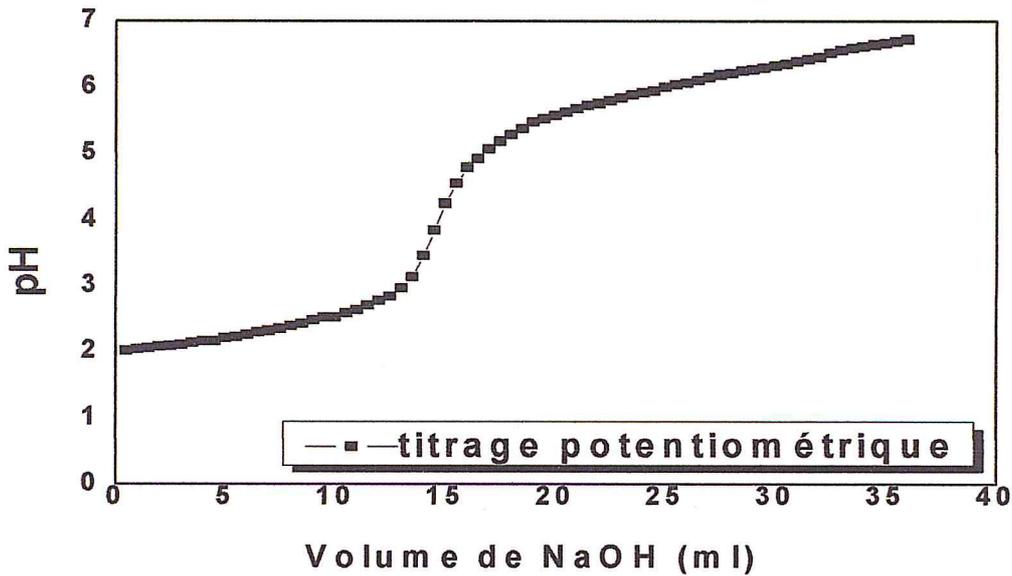


Figure 3 : Variation du pH en fonction du volume de NaOH.

A partir de la courbe de titrage $\left\{ \begin{array}{l} y = 13.5 \text{ ml.} \\ X = 16 \text{ ml.} \end{array} \right.$

Le DA calculé par l'équation 3 est égal à **13.68%** et le DD est égal à **86.31%**.
C'est une valeur très proche de celle calculée par FTIR (**86.35%**).

IV.3.3. Mesure de la viscosité :

Le poids moléculaire viscosimétrique moyen a été calculé en utilisant l'équation de Marc-Houwink (voir équation 1 en annexe). A partir de la droite $\eta / c = f(c)$ (figure 5).

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est l'extrapolation à $C=0$ et elle est égale à 1.5 dl/g soit 150 ml/g, d'où le poids moléculaire viscosimétrique moyen est de 137428 g/mol soit environ 137.5 KDalton.

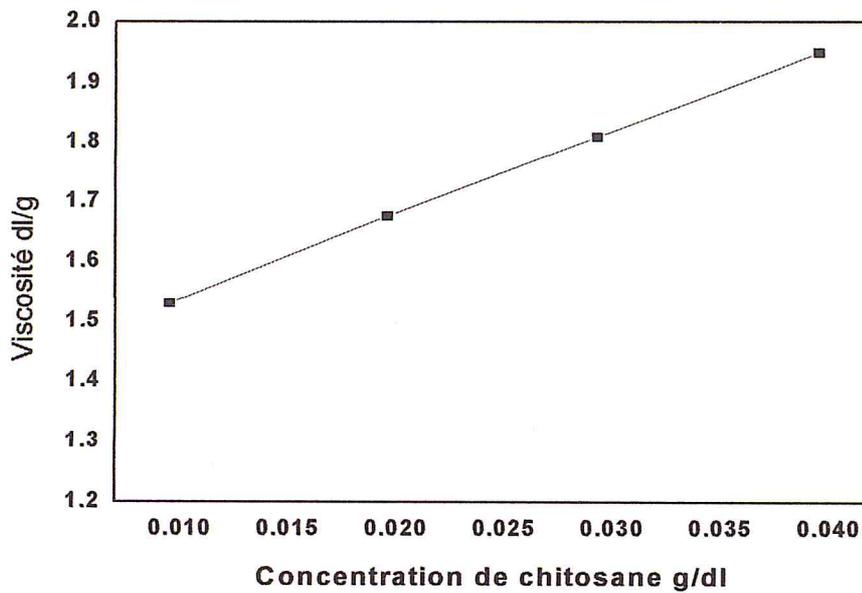


Figure 4: Détermination de la viscosité intrinsèque du chitosane par la méthode de Huggins.

IV.4. Identification de l'argile brute et l'argile activée :

IV.4.1. Activation de l'argile (bentonite)

Lors de l'activation de l'argile, des cations échangeables sont remplacés par des protons H^+ dans la structure. Ceci rend l'argile plus poreuse et acide; il est clair que l'activation acide augmente le nombre d'emplacements responsables de l'adsorption et cela à n'importe quel pH [29]. Aussi selon M. Eloussaief, M. Benzina [29], la capacité d'adsorption de l'argile activée est meilleure par rapport à l'argile brute non activée.

IV.4.2. Identification par FTIR :

Des spectres FTIR ont été enregistrés pour savoir le changement qui a été porté sur l'argile après son activation par l'acide sulfurique:

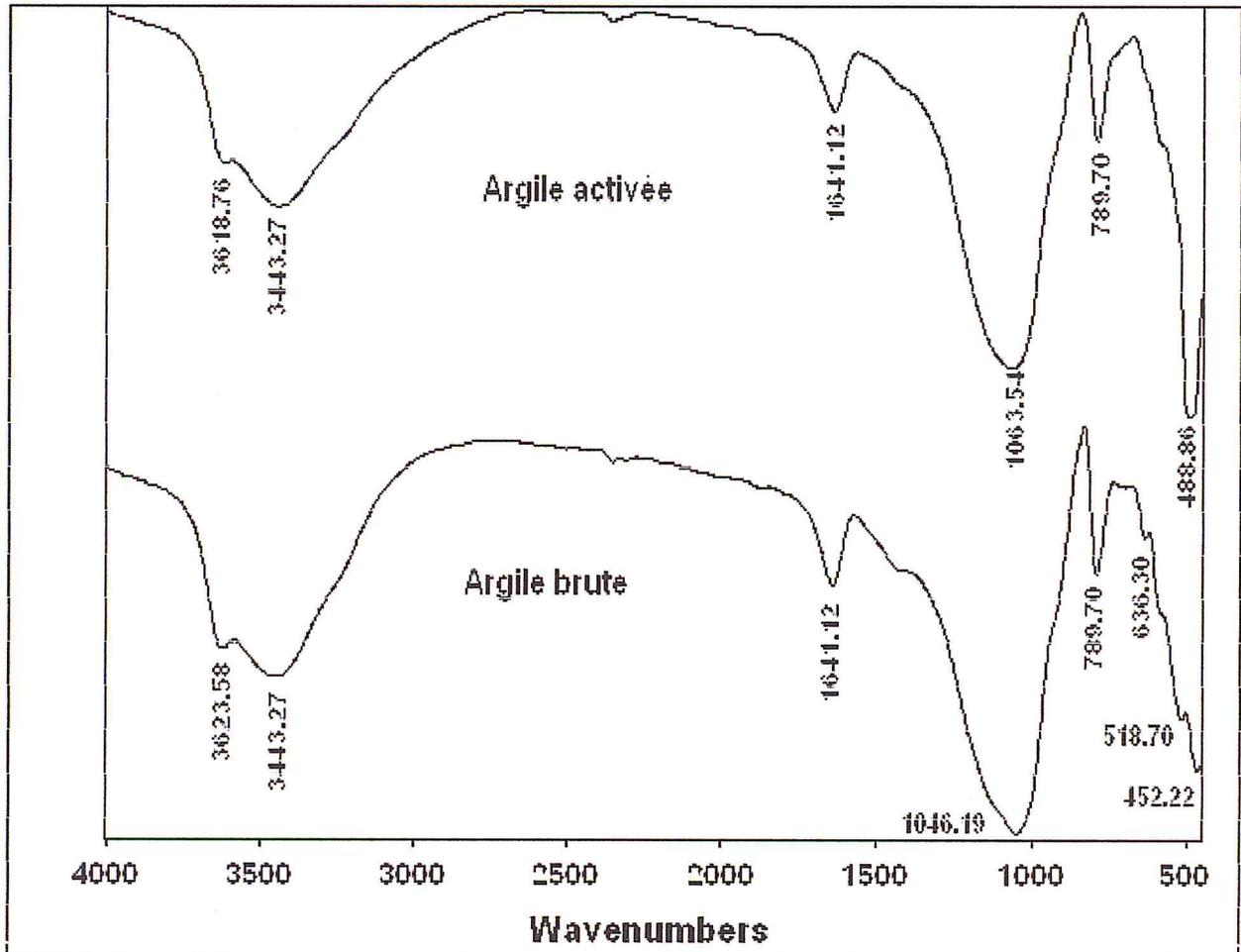


Figure 5 : Spectre FTIR de l'argile brute et l'argile activé.

IV.4.2.1. Interprétation des résultats :

Les bandes caractéristiques des impuretés, telle que le quartz (SiO_2), apparaissant à 636.30 et 789.70 cm^{-1} dans l'échantillon brute donne lieu à la disparition de la première bande après activation. [44]

La bande observée à 518.70 cm^{-1} est attribuée à l'Al (III) coordonné d'une manière octaédrale dans la structure argileuse (Si-O-Al). [26, 43, 44]

Les bandes caractéristiques des groupements OH sont observées à 1641.12 cm^{-1} , 3443.27 cm^{-1} et 3623.58 cm^{-1} , on attribue la première aux vibrations de valence

des groupements OH de l'eau de constitution et aux vibrations des liaisons de l'eau absorbée, et la deuxième aux vibrations de déformation des molécules d'eau absorbées entre les feuillets de la structure argileuse [25, 43, 44]. Contrairement à la troisième bande qui est déplacée vers des longueurs d'ondes légèrement plus faibles à 3618.76cm^{-1} , les deux premières bandes subsistent au même emplacement dans le spectre de l'argile activée.

La bande qui apparaît au voisinage de 1046.19cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique du Si-O-Si perturbée par la présence des ions d'Al, de Mg ou de Fe dans la couche octaédrique, qui se déplace vers les plus grandes longueurs d'ondes à 1063.54cm^{-1} après activation. [26, 43, 44]

La bande observée à 452.22cm^{-1} est caractéristique à la vibration de déformation de Si-O-Mg en position octaédrique, elle peut être également due à la vibration du pont Si-O-Si [26, 43]. Cette bande aussi se déplace vers les plus grandes longueurs d'ondes à 488.86cm^{-1} et apparaît plus intense après activation de l'argile.

IV.4.3. Identification par diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X, sur un matériau argileux, permet de déterminer la nature des phases.

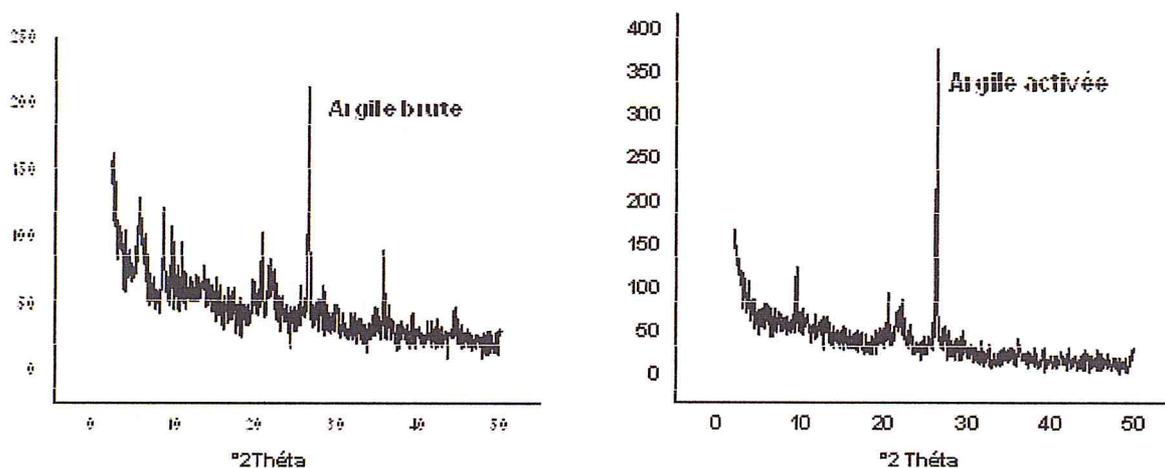


Figure 6: Diffractogrammes de l'argile brute et activée.

IV.4.3.1. Interprétation des résultats :

L'examen de ces spectres confirme réellement une bonne activation de l'argile brute [43] avec: la disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, tels que celle du quartz située à $2\theta = 6^\circ, 10^\circ, 36^\circ$. L'augmentation de l'intensité de certaines raies localisées à $2\theta = 5,6^\circ, 26^\circ$.

IV.5. Caractérisation physicochimiques des billes du chitosane :

IV.5.1. Calcul de densité, de diamètre et de porosité :

Tableau 3 : densité, diamètre et porosité des billes du chitosane avant et après la réticulation à l'état humide :

Adsorbant	Densité (g/cm ³)	Diamètre (mm)	Porosité
Chitosane non réticulé	1.0242	1.803	97.2%
Chitosane réticulé	1.0244	1.803	97.5%

Suivant les indications du tableau 3, la densité des billes du chitosane réticulé est sensiblement plus élevée que celle des billes du chitosane non-réticulé due à la présence de l'argile activée. Tandis que la porosité dans les billes du chitosane réticulé augmente de 97.2% à 97.5% après l'addition de l'argile activée, le diamètre du chitosane réticulé est pratiquement identique à celui du chitosane non-réticulé, il est de l'ordre de 1.803mm. [45]

IV.5.2. Teneur en eau :

Tableau 4: Teneur en eau des billes humides du chitosane réticulé et non réticulé (%):

Adsorbant	Billes humides (g)	Billes sèches (g)	Teneur en eau
Chitosane non-réticulé	3 g	0.0955 g	96.82 %
Chitosane réticulé	3 g	0.1083 g	96.39%

Généralement après la réticulation du chitosane la teneur en eau diminue clairement [31]. Selon le tableau 4 ci-dessus, la teneur en eau varie très légèrement

après l'addition de l'argile activée, probablement due à l'existence de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire de l'argile.

IV.5.3. Teneur en humidité :

Tableau 5 : Teneur en humidité des billes sèches du chitosane réticulé et non réticulé (%) :

Adsorbant	Teneur en humidité
Chitosane non-réticulé	9%
Chitosane réticulé	4.6%

Après la production des billes, ces dernières sont conservées à l'air libre pendant plusieurs jours, celles-ci qui ont une teneur faible en humidité se comportent en bons adsorbants, car avec la teneur élevée en humidité de l'air, les billes prennent tout leur temps pour le gonflement. [32]

D'après le tableau 5, On constate que la teneur en humidité des billes du chitosane réticulé est nettement inférieure à celles du non-réticulé. Ceci est du à la présence de l'argile.

IV.5.4. Test de solubilité :

Tableau 6 : Solubilité des billes du chitosane avant et après la réticulation

adsorbant	5%(v/v) acide acétique	Eau distillée	0.1M NaOH
Chitosane non-réticulé	soluble	insoluble	insoluble
Chitosane réticulé	partiellement soluble	insoluble	insoluble

IV.5.5. Test de gonflement :

Tableau 7 : Pourcentage de gonflement des billes du chitosane seul et chitosane avec l'argile activée (%):

adsorbent	Eau distillée	0.1M NaOH
Chitosane seul	50%	49%
Chitosane avec l'argile activée	41.23%	44.29%

Les résultats du tableau 6 nous montrent que seules les billes du chitosane non réticulé sont solubles dans l'acide acétique, ceci est due à la protonation des groupements NH_2 (donnant NH_3^+) dans le chitosane qui ont réagi avec ce dernier. Mais elles sont insolubles dans NaOH et dans l'eau distillée car la quantité des protons H^+ présente dans la solution est faible en comparaison avec le milieu acide. [33]

Par contre les billes du chitosane avec l'argile activée sont insolubles dans la solution de NaOH et dans l'eau distillée mais elles sont partiellement solubles dans l'acide acétique. Ceci est peut être due à l'existence de groupements amines résiduels protonés qui réagissent avec l'acide acétique. On peut dire que le degré de réticulation de l'argile (50%) est faible mais il est suffisant pour faire en sorte que les billes restent insolubles. En plus, ces billes montrent une certaine tendance au gonflement.

Selon Ngah et al [27], Les billes qui ont un pourcentage élevé de gonflement ne sont pas de très bons adsorbants et sont fragiles. Cependant, dans cette étude, le pourcentage de gonflement était légèrement élevé et ceci a prouvé que le degré de réticulation était bas mais était suffisant pour empêcher la dissolution complète de ces billes dans le milieu acide. Ceci a montré que la réaction entre les groupements amine ($-\text{NH}_2$) du chitosane et l'argile activée augmente la stabilité chimique des billes dans le milieu acide. Ainsi il réduit le nombre des groupements amines libres qui peuvent protoner et causer la dissolution du polymère. [28]

On peut conclure que les billes du chitosane solubles dans le milieu acide ont un pourcentage plus élevé de gonflement dans l'eau distillée et dans le milieu alcalin, tandis que les billes du chitosane avec l'argile activée ont montré un pourcentage inférieur du gonflement dans l'eau distillée et dans NaOH.

IV.5.6. Formation des billes de chitosane seul :

Quand le chitosane est dissout dans la solution aqueuse d'acide acétique pour former la solution du chitosane, il y a non seulement un phénomène de dissolution mais également une réaction chimique entre les groupements amines dans la chaîne de chitosane et l'acide acétique. En conséquence, les groupements amines ont été protonés selon la réaction suivante :



Quand la solution du chitosane-acide acétique est injectée goutte à goutte dans la solution aqueuse de NaOH, la concentration de l'acide acétique est plus élevée que celle des groupements amines de chitosane dans la solution de chitosane-acide acétique, et la concentration de NaOH était plus élevée que celle de l'acide acétique à la frontière des deux phases, il y a une réaction entre le NaOH et les groupements amines protonés du chitosane et l'acide acétique dans la solution de chitosane. De ce fait, la séparation de phase liquide-liquide se produit, le gel de chitosane est coagulé pour former des billes uniformes sphériques de gel de chitosane. [30]

IV.5.7. Formation des billes du chitosane réticulé :

Les billes de chitosane réticulés obtenues après le versement dans le bain de coagulation de NaOH sont fragiles en comparaison avec les billes de chitosane seul. Puisque l'alcool réduit la tension superficielle du bain de coagulation, il peut modérer les chocs pendant le versement de la solution de chitosane avec l'argile activée. Pour cela on a utilisé un composé tel que l'éthanol mélangé à la solution de l'hydroxyde de sodium. [46]

IV.6. Identification des billes de chitosane réticulés et non-réticulés :

IV.6.1. Par FTIR :

Pour confirmer le greffage de l'argile avec le chitosane, les spectres des billes du chitosane réticulé et non réticulé ont été enregistrés afin de faire une comparaison.

IV.6.1.1. Présentation des résultats :

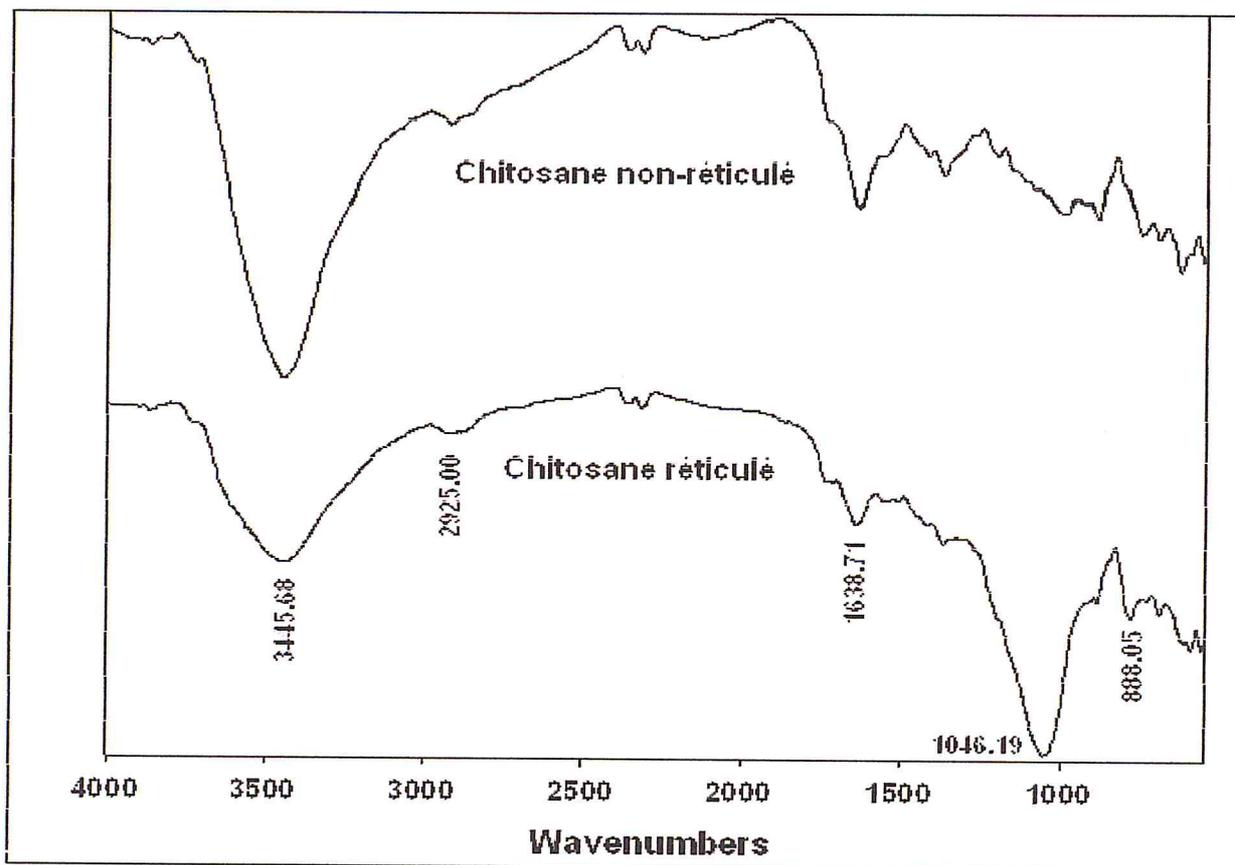


Figure 7: Spectre FTIR des billes de chitosane réticulés et non réticulés.

IV.6.1.2. Interprétation des résultats :

En comparant les deux spectres celui de chitosane non réticulé et celui de chitosane réticulé (figure 8), on remarque une diminution de l'intensité de la bande à 1638.71 cm^{-1} et à 3445.68 cm^{-1} . Cette diminution est due aux groupements amines et hydroxyles du chitosane qui sont probablement impliqués dans la formation des liaisons pendant la réticulation.

On voit nettement la présence de plusieurs pics, 3445.68 cm^{-1} (N-H), et 2925 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), qui caractérisent la présence du chitosane.

D'après les résultats des spectres FTIR des billes du chitosane réticulé, on observe la présence de plusieurs pics qui caractérisent la bonne dispersion du chitosane dans l'argile, c'est à dire les valeurs suivantes, 888.05 et 1046.19 cm^{-1} caractérisant successivement les liaisons: Si-O-Si et Si-O-Al, qui constituent les feuillets de l'argile [47]. On remarque aussi que malgré les différents traitements qu'a subi

l'argile brute (activation, intercalation du polymère), il n'y a aucune modification chimique, les bandes sont légèrement déplacées vers les faibles longueurs d'ondes.

IV.6.2. Par diffraction des rayons X (DRX) :

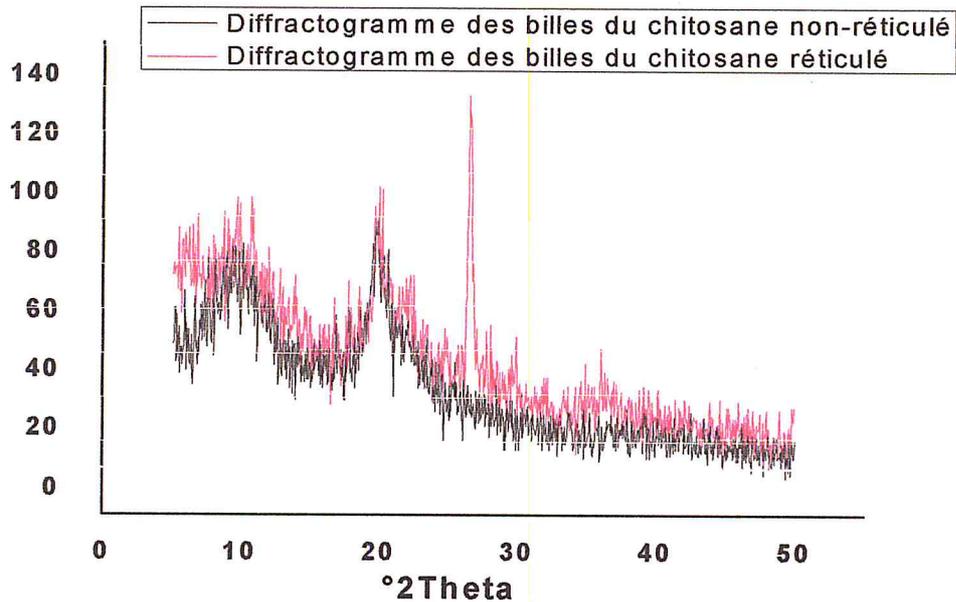


Figure 8: Diffractogramme des billes du chitosane réticulé et non-réticulé.

IV.6.2.1. Interprétation des résultats :

L'augmentation de l'espace basale observé dans les diffractogrammes des billes du chitosane réticulé de $d_{001} = 14 \text{ \AA}$ à $d_{001} = 16.28 \text{ \AA}$ suggère clairement l'intercalation des molécules de chitosane entre les couches de silicate.

En raison de la nature polycationique du chitosane en milieu faiblement acide, les molécules de chitosane s'intercalent dans les couches de l'argile activée par l'intermédiaire d'une réaction de substitution cationique. [47]

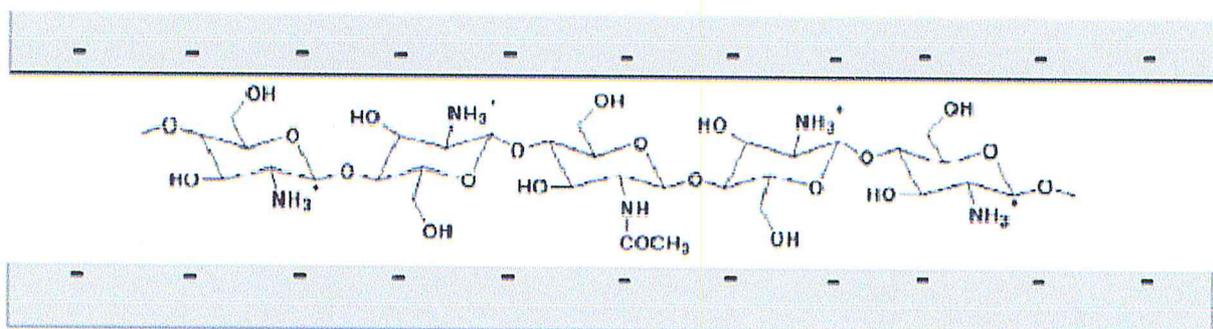


Figure 9: Intercalation d'une monocouche du chitosane dans l'argile activée.

Cette faible augmentation de l'espace basale montre l'intercalation d'une couche unitaire (monocouche) du chitosane et indique qu'il y a un phénomène d'adsorption de ce dernier sur la surface de l'argile [23]. A. Benchabane a travaillé sur l'adsorption de macromolécules sur des argiles, et il a trouvé que leur fixation à la surface serait majoritairement due à la création des liaisons d'hydrogène entre des groupements hydroxyles, quand il y en a, et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène. D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées. [22]

IV.7. Adsorption :

IV.7.1. Influence des paramètres d'absorption :

La quantité de colorant qui peut être éliminé d'une solution par les billes du chitosane également dépend de plusieurs variables tels que le pH, le temps de contact, la masse du chitosane et la concentration initiale de colorant.

IV.7.1.1. Effet du pH :

Le pH de la solution de colorant joue un rôle important dans le processus entier d'adsorption et en particulier sur la capacité d'adsorption, influençant pas seulement la charge extérieure de l'adsorbant, le degré d'ionisation du matériel actuel dans la solution et la dissociation des groupements fonctionnels dessus les emplacements actifs de l'adsorbant, mais également la chimie de colorant de solution.

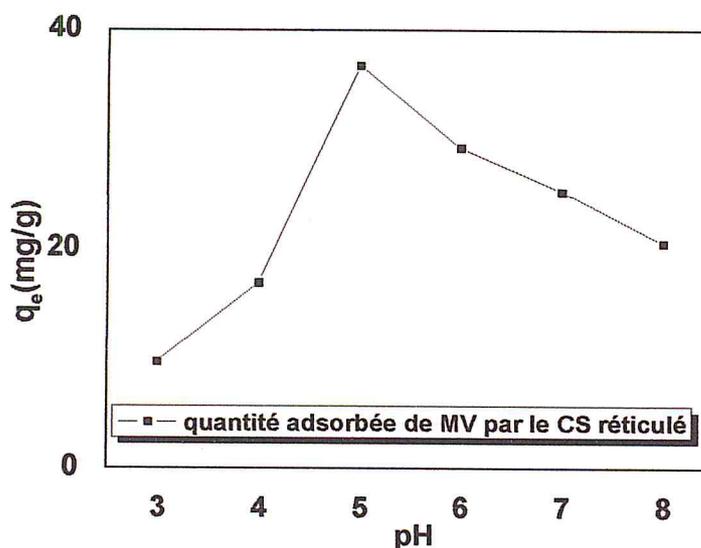


Figure 10: Effet du pH sur l'adsorption.

D'après la figure ci-dessus, on constate que l'adsorption dépend du pH de milieu, on a une meilleure adsorption dans le milieu légèrement acide (pH=5) que le milieu neutre ou alcalin.

Selon Chiou et al [48], à pH faible beaucoup des groupements amines sont protonés pour former les groupements NH_3^+ , ceci favorise les forces d'attraction entre le colorant et les sites actifs de l'adsorbant avec pour conséquence une augmentation dans l'adsorption, cette explication est en accord avec nos résultats. En milieu basique la capacité d'adsorption diminue car la majorité des groupements amines se trouvent sous forme NH_2 déprotoné.

A pH très acide la quantité des H^+ augmente, ce qui engendre une compétition entre les ions H^+ et les molécules du colorant dans l'adsorption [49, 50] d'où la faible adsorption remarqué dans la figure 11.

IV.7.1.2. Effet de temps de contact :

Cet effet est étudié afin de savoir le temps exigé pour qu'un processus d'adsorption devienne constant et l'équilibre est atteint. Le temps de contact est un autre variable important dans le processus d'adsorption. Cependant, dans la pratique, il est nécessaire d'optimiser le temps de contact, vu l'efficacité de désorption et de régénération de l'adsorbant.

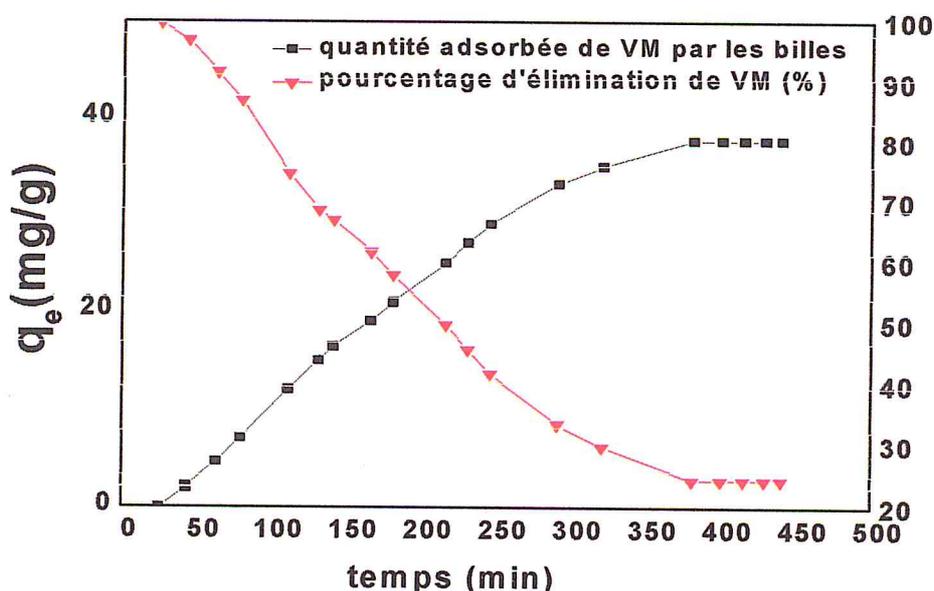


Figure 11: Effet du temps de contact sur l'adsorption.

Pendant ce processus d'adsorption, la surface de l'adsorbant est progressivement bloquée par les molécules d'adsorbat (VM), elle devient couverte après un certain temps. Quand ceci se produit, l'adsorbant ne peut plus adsorber de molécule d'adsorbat.

D'après la figure 12, on constate que l'équilibre est atteint après 6 heures. On peut noter que le processus d'adsorption atteint l'équilibre lentement, ce résultat est aussi observé par Gandhi et al [2] où ils ont utilisé des billes de chitosane seul et l'équilibre est atteint au bout de 5h, Zhao et al [30] dans leur travail aussi sur les billes du chitosane seul ont trouvé que d'équilibre est atteint après 12h.

IV.7.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant :

De tous les paramètres énumérés et étudiés dans cette partie, le dosage de chitosane est particulièrement important parce qu'il détermine l'ampleur de la décoloration et peut également être employée pour prévoir le coût du chitosane par unité de solution à traiter.

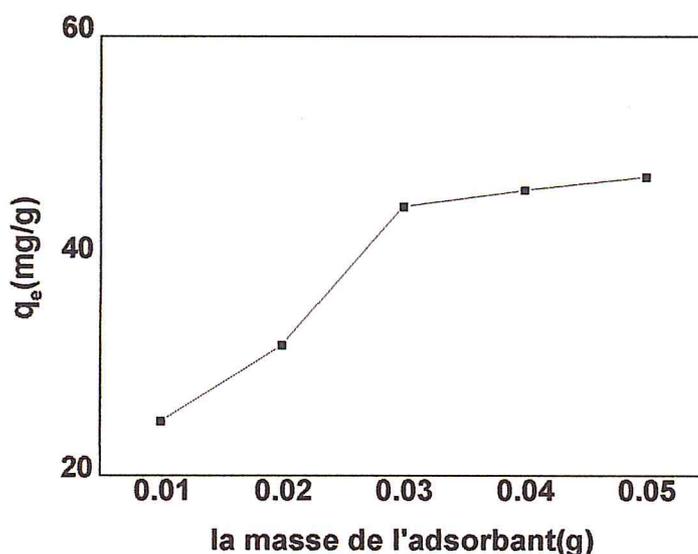


Figure 12 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption.

La quantité d'adsorbant utilisé a été variée de 0.01 g à 0.05 g selon la méthode de Wang et al [51] tandis que les autres paramètres tels que le pH (5), la concentration initiale du colorant (10 ppm), et le temps (3 h) sont maintenus constants. Selon la figure 13, on constate qu'il y a une augmentation de la quantité adsorbée de VM de la solution avec l'augmentation du dosage de l'adsorbant. Ceci est prévisible parce que quand on

augmente la masse de l'adsorbant, le nombre d'emplacements d'adsorption disponibles pour l'interaction d'adsorbant-adsorbat augmente aussi. Selon Wang et al [51] la masse optimale de l'adsorbant est de 0.05g, dans notre travail on constate que l'équilibre est probablement atteint à des masses supérieures de 0.05g de l'adsorbant.

IV.7.1.4. Effet de la concentration initiale du colorant :

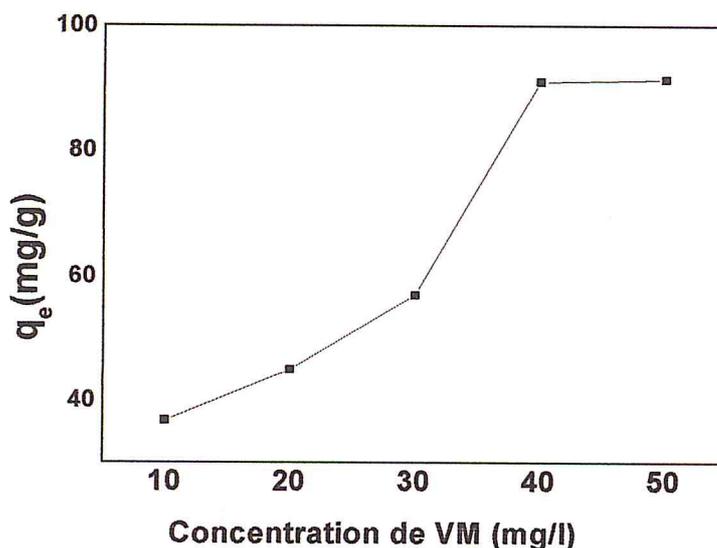


Figure 13 : Effet de la concentration initiale de colorant sur l'adsorption.

La quantité du colorant adsorbé sur le chitosane s'accroît avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant dans la solution [48]. Dans la plupart des cas, aux basses concentrations, l'adsorption des colorants par le chitosane est très intense et atteint l'équilibre très rapidement. Ceci indique la possibilité de la formation d'une couche unitaire des molécules à l'interface externe du chitosane. En fait, la diffusion des molécules de colorant dans les particules de chitosane peut régir le taux d'adsorption à des concentrations initiales plus élevées [3]. Comme c'est illustré dans la figure 14 on constate que la quantité adsorbée du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration de VM jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre à 40 mg/l.

IV.7.1.5. Effet de la force ionique :

Dans un système de teinture typique, il est bien connu que les sels accélèrent ou retardent les processus d'adsorption de colorant. Le chlorure de sodium est fréquemment employé comme un stimulateur dans le processus de teinture.

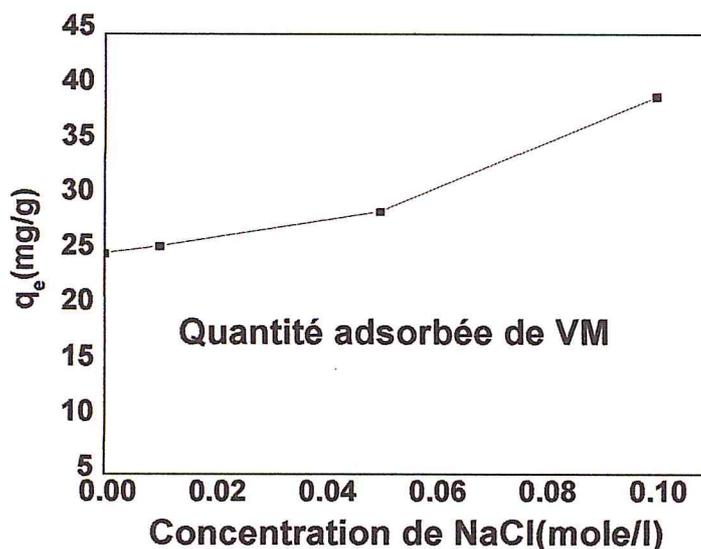


Figure 14: Effet de la force ionique sur l'adsorption.

L'effet de la concentration ionique sur le taux d'adsorption de VM sur le composé a été étudié dans des solutions de NaCl avec la gamme de concentration allant de 0,01 à 0.10 mole/l à température ambiante (figure 15). Généralement, la croissance de la force ionique diminue la capacité d'adsorption, quand il y a attraction électrostatique entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [48]. Dans notre étude, l'augmentation de la force ionique de la solution cause une augmentation sensible des quantités d'adsorption de VM sur le chitosane réticulé, on remarque que la quantité de VM adsorbée est presque double quand on passe de 0.01g à 0.1g de NaCl, le même effet a été observé par Wang et al dans leur travail [51], ils ont mentionné que le sel a un effet positif sur la dissociation des molécules de teinture en facilitant la protonation du colorant.

IV.7.1.6. Effet de tensioactifs :

Les tensioactifs sont couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. La tête chargée négativement de l'additif peut s'attacher aux bords des particules chargées positivement par attraction électrostatique.

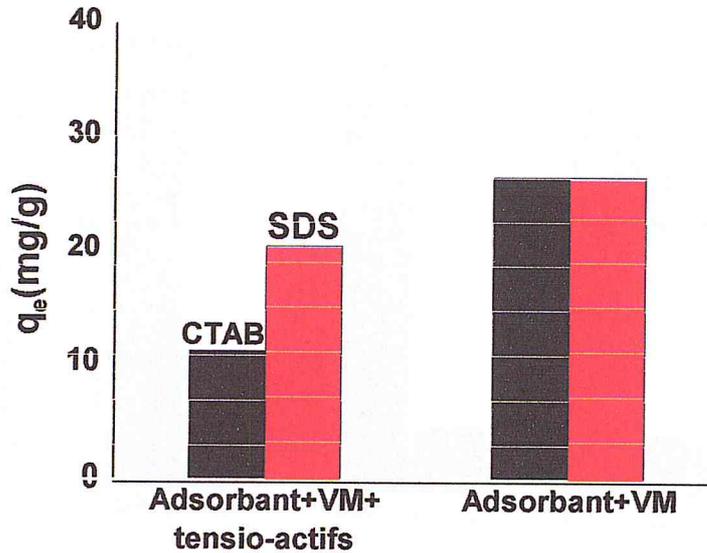


Figure 15: Effet de l'ajout des tensioactifs sur l'adsorption.

En raison de beaucoup de caractéristiques particulières, les agents tensio-actifs ont été appliqués largement dans des processus industriels modernes. Des agents tensio-actifs ont été examinés sur la capacité d'adsorption suivant les indications de la figure 16. Les agents tensio-actifs utilisés sont anioniques et cationiques, le dodecylsulfate de sodium (SDS), et le cetyltrimonium bromure (CTAB) respectivement. Bien qu'il y ait d'interaction forte entre la molécule de VM et la surface de l'adsorbant, on observe la diminution de la capacité d'adsorption de VM quand les agents tensio-actifs ioniques SDS et CTAB sont ajoutés dans la solution. Par ailleurs on remarque facilement d'après la figure 16 que l'adsorption est de meilleure qualité sans l'ajout des tensio-actifs, mais si on compare les deux tensio-actifs, l'adsorption en présence du tensio-actif anionique SDS est meilleur par rapport au tensio-actif cationique CTAB. Ceci étant probablement due à la répulsion électrostatique entre les charges positives de l'adsorbant et les charges positives du CTAB.

NR₂ de colorant et les groupements hydroxyles (OH) du chitosane. Ce qui rend la désorption de VM difficile.

En outre, ce résultat signifie que les forces d'interaction entre la molécule de VM et l'accepteur peuvent être désorbé dans la solution de l'éthanol mélangé avec l'eau.

IV.9. Identification des billes du chitosane après adsorption :

IV.9.1. Par FTIR :

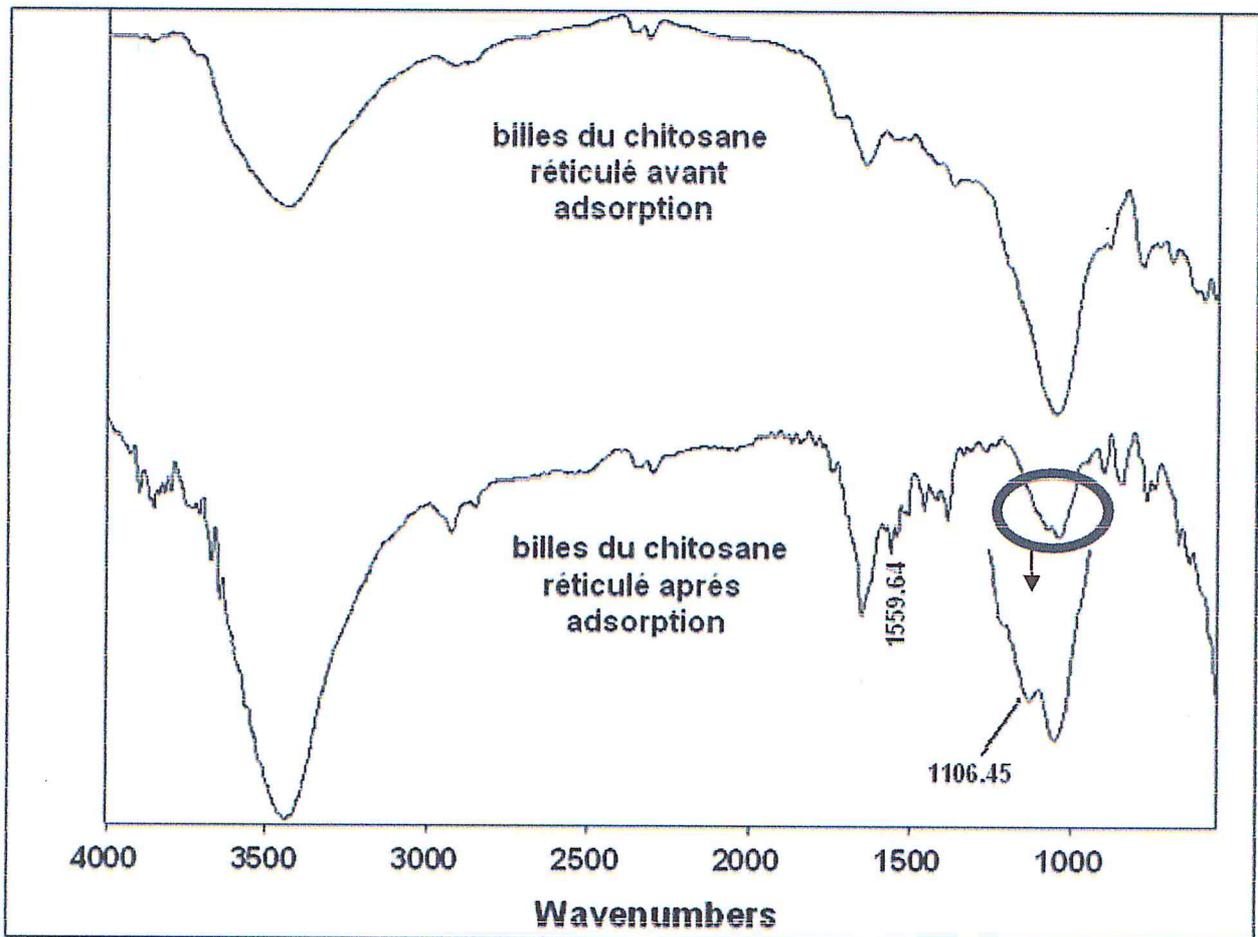


Figure 17: Spectre FTIR des billes du chitosane réticulé avant et après adsorption.

IV.9.1.1. Interprétation de spectre FTIR :

D'après le spectre ci-dessus, on voit toujours les pics caractéristiques du chitosane et de l'argile activée, mais aussi l'apparition des nouvelles bandes notamment dans la région 1500-500 cm⁻¹ qui représentent le monosubstitués et para-substitués du cycle benzéniques, En outre on peut noter la présence de la bande

1559,64 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation du groupement C=C du cycle benzéniques. [55, 56]

Par ailleurs, la bande 1106.45 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation du groupement C-N des aromatiques [55, 56].

IV.9.2. Par diffraction des rayons X(DRX) :

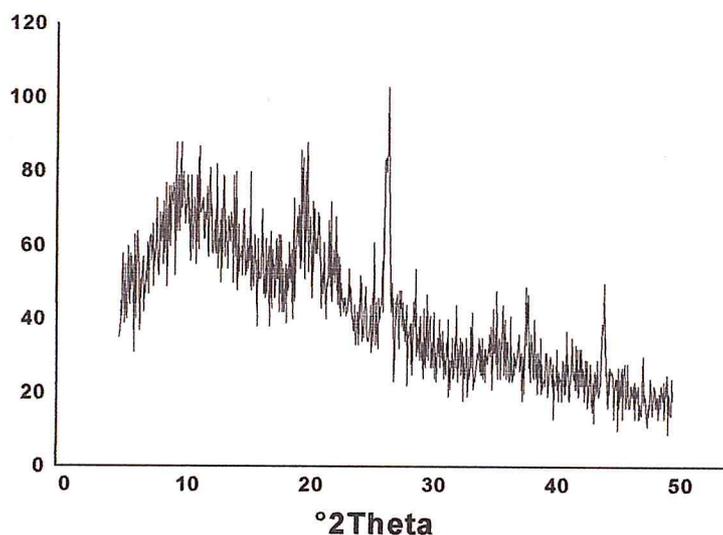


Figure 18: Diffractogramme du chitosane réticulé après adsorption.

IV.9.2.1. Interprétation des spectres DRX :

Le diffractogramme du chitosane réticulé après l'adsorption indique plus de pics que celui du chitosane réticulé mais qui sont moins large, ce qui révèle la formation d'une nouvelle phase cristalline, confirmé par FTIR.



Conclusion

Conclusions

L'objectif de notre travail était, à l'origine, de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crevettes) en vue de les utiliser dans la dépollution des rejets industriels tels que les colorants organiques toxiques susceptible d'être présent dans les eaux.

Les résultats obtenus dans cette recherche permettent de tirer les conclusions suivantes :

L'étude expérimentale a montré que :

Les modes opératoires cités précédemment sont réalisables à la condition que tous les facteurs favorables soient réunis à savoir: La bonne préparation des échantillons.

Les techniques de caractérisations réalisées peuvent nous renseigner sur le maximum d'informations possibles sur l'état de l'échantillon.

La modification de la méthode d'extraction de la chitine et la préparation de chitosane était efficace comme le montre la valeur élevée du DD (86.35%). Mais le poids moléculaire obtenu (137.5 KDalton) est faible, on peut déduire que les conditions opératoires dans lesquels le chitosane est préparé ne sont pas douces (températures élevée) qui a conduit à la dépolymérisation du chitosane.

Toutefois il faut signaler l'augmentation de la cristallinité des billes du chitosane, après la réaction de réticulation démontré par les tests de solubilité, de gonflement et de teneur en humidité et aussi par les diffractogrammes de DRX.

Les résultats de DRX et FTIR, montrent que le chitosane s'adsorbe sur la surface de l'argile et aussi il s'intercale dans l'espace interfoliaire de l'argile activée.

Les expériences d'adsorption prouvent que l'adsorption de violet de méthyle dépend de plusieurs facteurs : le pH, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, la masse de l'adsorbant, la force ionique et l'ajout des tensio-actifs.

Le chitosane, extrait des carapaces de crevettes, a montré une efficacité dans l'élimination de colorant VM. La capacité d'adsorption optimale du chitosane trouvée pour ce dernier à pH 5 est 40 mg/g.

Finalement, à partir des résultats obtenus, nous pouvons affirmer que le chitosane après modification peut être utilisé, comme un bon adsorbant dans la décoloration des effluents industriels légèrement acides. Grâce à son faible coût, il présente de meilleures caractéristiques que les adsorbants usuels.

La recherche bibliographique a montré un intérêt considérable pour le chitosane et l'argile à cause de leurs propriétés intrinsèques, ce qui a permis à un grand nombre de chercheurs, ces dernières années, à entamer des études approfondies dans ce sujet.

Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

Quelques recommandations intéressantes pour compléter le présent travail sont proposées ci-après:

- ✓ Étudier l'influence de la température sur la performance de l'adsorption.
- ✓ Étudier la performance de chitosane et de l'argile activée sur d'autres colorants cationiques, anionique, neutres et d'autres métaux lourds.
- ✓ Effectuer des analyses chimiques qui permettent de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.
- ✓ Effectuer des essais sur des eaux usées industrielles.
- ✓ Étudier l'effet des trois composants lorsque ils seront réunis (chitosane, Cu et argile), sachant que le chitosane avec Cu ont un effet antibactérienne et chitosane avec l'argile activé ont le même effet.
- ✓ Des essais d'adsorption supplémentaires (sur batch et colonne) sur des effluents résiduaire industriels variés s'avèrent aussi nécessaires afin d'envisager d'autres applications.

Références

Références

- [1] P. Baroni, R.S. Vieira, E. Meneghetti, M.G.C. Da Silva, and M.M. Beppu: Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and cross linked chitosan membranes, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1155–1163.
- [2] M. R. Gandhi, G.N. Kousalya, N. Viswanathan and S. Meenakshi: Sorption behaviour of copper on chemically modified chitosan beads from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 1082–1087.
- [3] G. Crini and P. Badot; Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress Polymer Science* 33 (2008) 399–447.
- [4] N.K. Mathur and C.K. Narang: Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education* 67(1990) 938-942.
- [5] F. Le Devedec: Séparation des oligomères du chitosane par chromatographie d'affinité sur ions métalliques immobilisés (2008). Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec à Montréal.
- [6] N.E. Suyatma; Développement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la comptabilisation (2006). Thèse de doctorat, Université de Reims-Champagne Ardenne école doctorale, science exactes et biologie.
- [7] K.H. Chu: Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* B90 (2002) 77-95.
- [8] M. Keddou: Elaboration, caractérisation et application de membranes de polymères à base de chitosane (2008). Mémoire magister, Université de M'Hammed Bougarra, Boumerdes.
- [9] A. Domard: A perspective on 30 years research on chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymers* 84 (2011) 696–703.
- [10] M.P. Lian: Formation et caractérisation physico-chimique des complexes ADN/chitosane pour la thérapie génique (2010). Thèse de doctorat, Université de Montréal.

- [11] S. Mekahlia: le complexe chitosane-cuivre (II): synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne (2007). Mémoire de magister, université de Saad Dahleb de Blida.
- [12] R. L. Lavall, O. B.G. Assis and S.P. Campana-Filho: β -Chitin from the pens of *Loligo* sp: Extraction and characterization. *Bioresource Technology* 98 (2007) 2465–2472.
- [13] A.A.A. Emaraa, M. A. Tawabb, M.A. El-ghamrya and M. Z. Elsabeeb: Metal uptake by chitosan derivatives and structure studies of the polymer metal complexes. *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 192–202.
- [14] E.S. Abdou, K.S.A. Nagy and M.Z. Elsabeeb: Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource Technology* 99 (2008) 1359–1367.
- [15] A.T. Paulino, J.I. Simionato, J.C. Garcia and J. Nozaki: Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides. *Carbohydrate Polymers* 64 (2006) 98–103.
- [16] M.R. Kasaai; Determination of the degree of N-acetylation for chitin and chitosan by various NMR spectroscopy techniques: A review. *Carbohydrate Polymers* 79 (2010) 801–810.
- [17] A. Tolaimatea, J. Desbrieresb, M. Rhazia and A. Alaguic: Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer* 44 (2003) 7939–7952.
- [18] D.S. Bastos, B.N. Barreto, H.K.S. Souza, M. Bastos, M. Helena, M. Rocha-Leão, C.T. Andrade and M.P. Gonçalves: Characterization of a chitosan sample extracted from Brazilian shrimps and its application to obtaining soluble complexes with a commercial whey protein isolate. *Food Hydrocolloids* 24 (2010) 709-718.
- [19] C.K.S. Pillai, W. Paul and C. P. Sharma: Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 641–678.
- [20] F.C. Wu, R.L. Tseng and R.S. Juang: Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials* B73 (2000)63–75.
- [21] E. Guibal, P. M. Carrick and J.M. Tobin: Comparison of the adsorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions. *Sep Sci Technol* 38(2003) 3049–73.

- [22] A. Benchabane: Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères (2006). Thèse de doctorat, université Louis Pasteur – Strasbourg.
- [23] P. Monvisade and P. Siriphannon: Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Applied Clay Science* 42 (2009) 427–431.
- [24] R. Tafer: Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques « cas d'un colorant azoïque » (2007). Mémoire de Magister, université S. Mentouri Constantine.
- [25] J. Wafa: Décoloration des huiles végétales sur des argiles, études de la stabilité physicochimique des huiles décolorées (2002). Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme d'études approfondies en chimie organique. Université de SFAX.
- [26] X. Jiang, Chen and W. Zhong: A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate polymers* 54(2003)457-463.
- [27] W.S.W. Ngah and S. Fatinathan: Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal* 143 (2008) 62–72.
- [28] M. Chang and R. Juang: Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 18–25.
- [29] M. Eloussaief and M. Benzina: Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 753–757.
- [30] F. Zhao, B. Yu, Z. Yue, T. Wang, X. Wen, Z. Liu and C. Zhao: Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 67–73.
- [31] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, A.G.P. dos Santos, J. A. Mota, V. P. de Almeida : Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 380–386.
- [32] S. Chatterjee, M.W. Lee and S.H. Woo: Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology* 101 (2010) 1800–1806.

- [33] P.O. Osifo, A. Webster, H. van der Merwe and H.W.J.P. Neomagus: The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads. *Bioresource Technology* 99 (2008) 7377-7382.
- [34] E. Assaad: Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition (2006). Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec à Montréal.
- [35] T.R.A. Sobahi, M.Y. Abdelaal and M.S.I. Makki: Chemical modification of chitosan for metal ion removal. *Arabian Journal of Chemistry* (2011).
- [36] A.R. Dudhani and S.L. Kosaraju; Bioadhesive chitosan nanoparticles: Preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers* 81 (2010) 243–251.
- [37] M. Rinaudo; Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* 31 (2006) 603–632.
- [38] K.V. H. Prashanth, F.S. Kittur, R.N. Tharanathan: Solid state of chitosane prepared under different N-deacetylating conditions. *Carbohydrate Polymer* 50 (2002) 27-33.
- [39] M. F. Cervera, J. Heinämäki, M. Räsänen, S.L. Maunu, M. Karjalainen, O.M.N. Acosta, A. I. Colarte and J. Yliruusi: Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers* 58 (2004) 401–408.
- [40] F.A. Al Sagheer, M.A. Al-Sughayer, S. Muslim and M.Z. Elsabe: Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydrate Polymers* 77 (2009) 410–419.
- [41] Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gao and X. Zhang: Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydrate Research* 340 (2005) 1914–1917.
- [42] M.R. Avadi, A.M.M. Sadeghi, A. T. ahzibi, K.h. Bayati, M. Pouladzadeh, M.I. Zohuriaan-Mehr and M. Rafiee-Tehrani : Diethylmethyl chitosan as an antimicrobial agent : Synthesis, characterization and antibacterial effects. *European Polymer Journal* 40 (2004) 1355-1361.
- [43] O. Bouras; Propriétés adsorbants d'argiles pontés organophiles: synthèse et caractérisation (2003). Pour l'obtention du grade de docteur, université de Limoges.
- [44] B. Tyagi, C.D. Chudasama and R.V. Jasra: Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta A* 64(2006) 273-276.

- [45] S. Chatterjee, M.W. Lee and S.H. Woo: Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology* 101 (2010) 1800–1806.
- [46] M. R. Planas: Development of techniques based on natural polymers for the recovery of precious metals (2003). Université de Sastre Requena.
- [47] B. Soufiane: Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère (PEBD)-montmorillonite de maghnia modifiée organiquement (2000). Mémoire de Magister. Université Mohamed Boudiaf- M'Sila.
- [48] M-S. Chiou, P-Y. Ho and H-Y. Li: Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments* 60 (2004) 69–84.
- [49] W.S.W. Ngah and S. Fatinathan: Pb (II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. *Journal of Environmental Sciences* (2010), 22(3) 338–346.
- [50] J. Dai, H. Yang, H. Yan, Y. Shangguan, Q. Zheng and R.Cheng: Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: Chitosan hydrogel beads after the removal of copper (II). *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 970–977.
- [51] Y. Wang, L. Zeng, X. Ren, H. Song and A. Wang: Removal of Methyl Violet from aqueous solutions using poly (acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgit composite *Journal of Environmental Sciences* 22 (2010) 7-14.
- [52] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.R. Das, A.K. Guha: Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *J. Colloid Int Sci* 288(2005)30–5.
- [53] Z.G. Hu, J. Zhang, W.L. Chan, Y.S. Szeto: The adsorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer* 47(2006)5831–7.
- [54] I.S. Lima, E.S. Ribeiro, C. Airoidi: The use of chemically modified chitosan with succinic anhydride in the methylene blue adsorption. *Quim Nova* 29(2006)501–6.
- [55] M. Silverstein, G.C. Basher and T.C.Marill: Identification spectromètre des composés organiques, le Boeck et Lacier 5^{ème} ED. Paris, 1998.
- [56] K.C. Granesh, P. Mongolla, A. Basha, J. Joseph, V.U. Sarma and A. Kamal : Decolorization and biotransformation of triphenylmethane dye, methyl violet, by *aspergillus* sp. Isolated from Ladakh, India. *Journal Microbiology Biotechnology* 21(3) (2011). 267-273.

Annexe

Annexe

Méthode de caractérisation du chitosane

I. Mesure de la viscosité :

Pour connaître la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus employée étant le viscosimètre, il est nécessaire de connaître les paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink [11]:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \text{eq 1}$$

$[\eta]$: viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen.

a et K : les constantes pour un système solvant/soluté donné.

II. Titrage potentiométrique :

La détermination potentiométrique du degré de desacetylation a été faite suivant une méthode de titrage acido-basique modifiée par X. Jiang et al [26].

On dissout 0.3g du chitosane dans 25ml d'une solution de 0.1042 M d'HCl pendant 4h, ensuite on ajoute 100 ml d'eau distillée.

Pour ajuster la force ionique à 0.1, une quantité de KCl est calculée à partir de la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i \quad \text{eq 2}$$

Avec

I : la force ionique de la solution.

Z_i : le nombre de charge portée par l'espèce chimique i .

C_i : la concentration molaire de l'espèce chimique i (en mol/l).

Pour le titrant :

On mélange une solution de 0.1025 M de NaOH avec une solution de 0.1M de KCl.

X. Jiang et al [26] ont fixé l'intervalle de pH entre 2 et 6 pour empêcher la précipitation du chitosane qui se produit au de la de pH 6, à cet effet on a ajouté le titrant jusqu'à le pH 2 puis on a ajouté à chaque fois 0.5 ml, en notant le pH jusqu'à la valeur 6.

On a tracé la courbe de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ et on a déterminé le DD par l'équation de M.R. Avidi et al [41] suivant :

$$DA = 16.1 \frac{(y-x)f}{w} \quad \text{eq 3}$$

Y, x : les volumes de la solution de NaOH consommés au point d'équivalence (ml).

f : la molarité du titrant (NaOH) mol/l.

w : la masse du chitosane (g).

III. Caractérisation par la spectrométrie FTIR :

Les atomes sont soumis, en permanence à des mouvements de vibration correspondant à des élongations ou à des déformations de leurs liaisons. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes.

Les produits ont été caractérisés par la spectrométrie à transformée de fourrier (FTIR) à l'aide des pastilles de KBr préparée comme suit :

Environ 0.001 mg de la poudre on lui ajoute 0.25 mg de KBr (qualité IR), mélanger bien les deux produits dans un mortier afin de préparer les pastilles. Le spectre FTIR a été enregistré dans l'intervalle de 500 à 4000 cm^{-1} .

Pour déterminer le DD en utilisant l'équation suivante [37] :

$$DD = 87.8 - \left[3 \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \quad \text{eq 4}$$

o]

A_{1655} : l'absorbance de la bande amide I à 1655 cm^{-1} .

A_{3450} : l'absorbance de la bande hydroxyle à 3450 cm^{-1} .

IV. Spectroscopie UV-VIS :

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances (densités optiques). Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre « CHIMADZU » piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales

sont obtenues directement par balayage automatique entre 300 et 700 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

V. Diffraction des rayons X(DRX) :

C'est une technique d'analyse propre aux composés cristallins, utilisée pour la détermination des paramètres structuraux, comme les espacements basaux entre les feuillets dans le cas de l'argile.

Les spectres de diffraction de rayons X sur poudre, présentés dans cette étude, ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre « BRUKER axs D8 ADVANCE » munit d'un logiciel « X Powder », doté d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de Nickel, utilisant une raie K α cuivre ($\lambda=105418\text{\AA}$).

Le principe de cette méthode est d'observer la diffraction par un réseau cristallin d'une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde λ . Les rayons réfléchis sont reçus par un compteur Geiger Müller transmettant les impulsions à un potentiomètre qui enregistre les angles et trace un pic lorsqu'il y a réflexion suivant la loi de Bragg [24]:

$$2d.\sin\theta = n \lambda$$

Avec

- ✓ λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.
- ✓ d : distance réticulaire.
- ✓ θ : angle de Bragg.
- ✓ n : ordre de réflexion.

VI. Solution tampon :

0.2M de Na ₂ HPO ₄	0.1M d'acide citrique	pH
20.55	79.45	3
38.55	61.45	4
51.50	48.5	5
63.15	36.85	6
82.35	17.65	7
97.25	2.75	8