

MA-540-70-1

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHÈRCH  
SCIENTIFIQUE

UNIVÈRSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences

Département de chimie



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

Spécialité : Chimie moléculaire

Option : Chimie organique

Thème

**PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE  
CHITOSANE ET SON APPLICATION DANS  
L'ÉLIMINATION D'UN COLORANT CATIONIQUE**

Présenté par :

- TIS Wissem

Soutenu devant le jury :

- Y.Bal                      Professeur.U.de Blida
- A.Ait Yahia            Chargé de cours.U. de Blida
- B.Bouزيد              Professeur.U. de Blida

Président  
Examineur  
Directeur du mémoire

MA-540-70-1

Blida , Octobre 2013



طرح الألوان في الطبيعة ليس مضر فقط علي البيئة وإنما علي العديد من الدورات البيولوجية . وبالإضافة إلى ذلك، العديد من الألوان السامة تسبب الدمار المباشر لعدة مجتمعات مائية. بعض الألوان تسبب أيضا أمراض الحساسية، وتهيج الجلد، وحتى الأسباب الرئيسية للسرطان.

في هذا العمل، أجريت سلسلة من التجارب لتثبيت اللون الأخضر ملاكيت بواسطة الشيتوزان في شكل كرات . بداية نقوم باستخراج الكيتين من الجمبري الأحمر وتحويله إلى الشيتوزان . يتم تحليل هذه المواد بواسطة الأشعة تحت الحمراء FTIR . درجة "الديزاسيتيلان" المتحصل عليها هي 86.47 % . في المرحلة الثانية : قمنا بتحضير كريات من مادة الشيتوزان الخالص والمغير بالطين المنشط. يتم دراسة ثوابت التشغيل ، تأثير درجة الحموضة، وتأثير وقت الاتصال، وتأثير التركيز، وتأثير معدل التحريك، وتأثير القوة الأيونية والامتزاز.

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

## **Résumé :**

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. En plus, plusieurs colorants sont toxiques et causent la destruction directe de plusieurs communautés aquatiques. Quelques colorants sont à l'origine des maladies allergiques, irritation de la peau et même peuvent être des causes essentielles de cancer.

Dans ce travail, une série d'expériences a été menée pour l'adsorption du colorant vert malachite par le chitosane sous forme des billes, d'abord l'extraction de la chitine à partir des carapaces des crevettes roses et sa conversion en chitosane, ces biomatériaux ont été caractérisés par le spectrophotomètre FTIR. le degré de désacétylation du chitosane est de 86.47%. Ensuite une préparation des billes à base de chitosane pur et modifié par l'argile activée a été entreprise. Les paramètres opératoires étudiés sont l'effet de pH, l'effet de temps de contact, l'effet de concentration, l'effet de la vitesse d'agitation, l'effet de la force ionique. Des études de désorption ont donné des résultats satisfaisants.

**Mots-clés :** chitine, chitosane, billes, argile activée, adsorption des colorants, vert malachite.

**Abstract :**

Wastewater effluents containing dyes are not only unpleasant for the environment, but can affect many biological cycles. In addition, many dyes are toxic and cause direct destruction of several aquatic communities. Some dyes are at the origin of allergic diseases, skin irritation and can even be the major cause of cancer.

In this study, a series of experiments were carried out in order to test for adsorption of malachite green dye by chitosan beads. The work started with the extraction of chitin from prawns shells and the nits conversion into chitosan was undertaken. These biomaterials were characterized by FTIR. The degree of deacetylation of chitosan was found to be 86.47%. A bead preparation based on pure chitosan and modified activated clay was undertaken. The operating parameters influencing the biomaterial adsorption ability such as pH, contact time, concentration effect, stirring rate, ionic strength were all studied desorption. Regeneration of the sorbent was found to effective.

**Keywords:** chitin, chitosan beads, activated clay, adsorption of dyes, malachite green.

## **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.Bouزيد, Professeur à l'Université de Blida, qui m'a proposé ce sujet de recherche si passionnant et intéressant, et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance pour le suivi constant et les conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ce travail.*

*Je remercie Mr Y. Bal, Professeur à l'Université de Blida, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également au Professeur Mr A. Ait Yahia, chargé de cours à l'Université de Blida, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Je remercie le professeur R. Belal, pour son aide, ses conseils et ses encouragements.*

*Je n'oublierai pas Monsieur A. Boulahouach, chargé de cours A, U.de Blida, pour m'avoir aidé à réaliser ce travail et m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques.*

*Je voudrais en suite exprimer toute ma gratitude envers toutes les personnes, qui ont partagé mon quotidien au sein de laboratoire :ingénieur de laboratoire Mme K. El Achaach, Mr S. Abbas, Melle O. Rahmani et Melle A.Benmihoub.*

*En effet, certains ont 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'adore tous ces moments de partage et d'entraide qui nous ont permis de nous motiver mutuellement. Merci à mes très chères amies Kenza, Hasna, Amina, Soumia, Hania, Khadîdja, Sarah et Hannen, sans oublier Amin et Cherif.*

*Enfin, une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents, à mon frère Khalil et mes sœurs Manel et Nadjet, qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humanité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.*

# *Table des matières*

**Résumé**

**Remerciement**

**Table des matière**

**Liste des tableau**

**Liste des figures**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : chitine et chitosane.....</b>	<b>3</b>
I.    Introduction.....	3
II.   Découverte de la chitine et du chitosane.....	3
III.  Présentation des polymères (chitine et chitosane).....	4
•  I.1.La chitine.....	4
•  I.1.1.Structure chimique de la chitine.....	4
•  I.1.2.Source de la chitine.....	4
•  I.1.3.L'extraction de la chitine.....	5
•  I.1.3.1.Déprotéinisation.....	5
•  I.1.3.2.Déminéralisation.....	5
•  I.1.3.3.Blanchiment.....	5
•  I.2.Le chitosane.....	6
•  I.2.1.Structure chimique du chitosane.....	6
•  I.2.2.Production du chitosane par désacétylation de la chitine.....	7
IV.   Propriétés physico-chimique.....	7
•  IV.1.Le degré désacétylation DD.....	7
•  IV.2.La masse molaire.....	8
•  IV.3.La solubilité.....	8
•  IV.4.La viscosité.....	8
•  IV.5.La cristallinité.....	8
•  IV.5.1.La cristallinité de la chitine.....	9
•  IV.5.2.La cristallinité du chitosane.....	10
V.    Application du chitosane.....	10
<b>Chapitre II : Adsorption des colorants chitosane-bentonite.....</b>	<b>11</b>
I.    Introduction.....	11
II.   Le chitosane.....	11

• II.1.Modification du chitosane.....	11
• II.2.Utilisation du chitosane.....	11
III. L'argile.....	12
• III.1.Généralité sur l'argile.....	12
• III.2.Origine et utilisation de la bentonite.....	12
• III.3.Structure de la bentonite.....	13
• III.4.Type de la bentonite.....	14
• III.4.1.Bentonite naturelle.....	14
• III.4.2.Bentonite activée.....	14
• III.5.Propriétés de la bentonite.....	15
IV. Mécanisme d'interaction chitosane-argile.....	16
V. Adsorption des colorants.....	16
• V.1.Généralité.....	16
• V.2.Les colorants basiques (cationiques).....	17
• V.2.1.Vert malachite.....	17
• V.2.1.1.Sa structure et ses propriétés.....	17
VI. Mécanisme d'adsorption.....	18
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes.....</b>	<b>20</b>
I. Introduction.....	20
II. Obtention du chitosane.....	21
• II.1.Extraction de la chitine.....	21
• II.1.1.Déprotéinisation.....	21
• II.1.2.Déminéralisation.....	21
• II.1.3.Blanchiment.....	21
• II.2.Préparation du chitosane.....	22
III. Caractérisation de la chitine et du chitosane.....	22
• III.1.Par FTIR.....	22
• III.2.Dosage potentiométrique.....	22
IV. Mesure la viscosité et détermination du poids moléculaire.....	23
V. Préparation des billes de chitosane.....	23
VI. Activation de l'argile.....	24
VII. Préparation des billes de chitosane- bentonite.....	24
VIII. Propriétés physico-chimiques des billes du chitosane non réticulé et réticulé.....	24

• VIII.1.Calcul la densité des billes.....	24
• VIII.2.Teneur en eau.....	25
• VIII.3.Teneur en humidité.....	25
• VIII.4.Diamètre et porosité des billes de chitosane.....	25
• VIII.5.Teste de solubilité.....	26
• VIII.6.Teste de gonflement.....	26
IX. Mesure de l'adsorption des colorants .....	26
• IX.1.Capacité d'adsorption.....	26
• IX.1.1.Influence des paramètre d'adsorption.....	27
• IX.1.1.1.Effet de pH .....	27
• IX.1.1.2.Effet de rapport massique.....	27
• IX.1.1.3.Effet de concentration initiale.....	27
• IX.1.1.4.Effet de temps de contact.....	27
• IX.1.1.5.Effet de la vitesse d'agitation.....	28
• IX.1.1.6.Effet de la force ionique.....	28
X. La désorption.....	29
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions.....</b>	<b>30</b>
I. Introduction.....	30
II. Les rendements des réactions.....	30
III. Caractérisation de la chitine et du chitosane.....	31
• III.1.Par FTIR.....	31
IV. Détermination de degré désacétylation DD.....	33
• IV.1.Par FTIR.....	33
• IV.2.Par dosage potentiométrique.....	33
V. Mesure la viscosité.....	34
VI. Caractérisation de l'argile brute- argile activée.....	35
• VI.1.Par FTIR.....	35
VII. Formation des billes de chitosane.....	36
• VII.1.Billes de chitosane seul.....	36
• VII.2.Billes de chitosane réticulé.....	37

VIII.	Caractérisation physico – chimique des billes de chitosane.....	37
•	VIII.1.Teneur en eau.....	37
•	VIII.2.Teneur en humidité.....	38
•	VIII.3.Densité, diamètre et porosité des billes de chitosane.....	38
•	VIII.4.Test de solubilité.....	38
•	VIII.5.Test de gonflement.....	39
IX.	Caractérisation des billes du chitosane non réticulé et réticulé.....	40
•	IX.1.Par FTIR.....	40
X.	Adsorption ( analyse par UV-Visible ).....	42
•	X.1.Effet de pH.....	42
•	X.2.Effet de concentration initiale.....	42
•	X.3.Effet de rapport massique.....	43
•	X.4.Effet de temps de contact.....	44
•	X.5.Effet de la vitesse d'agitation.....	45
•	X.6.Effet de la force ionique.....	45
XI.	La désorption.....	45
XII.	Caractérisation des billes de chitosane après l'adsorption.....	47
<b>Conclusion.....</b>	<b>48</b>	

**Référence**

**Annexe**

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1 :</b> Quelques propriétés et applications du chitosane.....	10
<b>Tableau 2 :</b> Les masses (g) et les rendements (%) de la chitine et du chitosane (crevette)...	30
<b>Tableau 3 :</b> Les masses (g) et les rendements (%) de la chitine et du chitosane(langoustine)	30
<b>Tableau 4 :</b> Masse de l'argile avant et après l'activation.....	31
<b>Tableau 5 :</b> Les principales bandes du spectre Infra -Rouge de la chitine et du chitosane....	32
<b>Tableau 6 :</b> Degré désacétylation et d'acétylation pour différents parties de crevette et de langoustine.....	33
<b>Tableau 7 :</b> Les principales bandes du spectre Infra -Rouge de l'argile brute et activé.....	36
<b>Tableau 8 :</b> Teneur en eau des billes du chitosane non réticulé et réticulé .....	37
<b>Tableau 9 :</b> Teneur en humidité des billes de chitosane non réticulé et réticulé.....	38
<b>Tableau 10:</b> Densité, diamètre et porosité des billes du chitosane non réticulé et réticulé....	38
<b>Tableau 11:</b> Solubilité des billes de chitosane non réticulé et réticulé .....	38
<b>Tableau 12:</b> Pourcentage de gonflement des billes de chitosane non réticulé et réticulé.....	39
<b>Tableau 13:</b> Les principales bandes du spectre Infra -Rouge de chitosane non réticulé et réticulé.....	41

## *Liste des figures*

<b>Figure 1</b> : Structure chimique de la chitine.....	4
<b>Figure 2</b> : Structure chimique du chitosane.....	6
<b>Figure 3</b> : Conversion de la chitine en chitosane par la désacétylation.....	7
<b>Figure 4</b> : représentation schématique d'un feuillet de phyllosylicate.....	13
<b>Figure 5</b> : Représentation de l'effet de l'activation acide .....	15
<b>Figure 6</b> : Schéma d'interaction chitosane-argile.....	16
<b>Figure 7</b> : Formules chimiques des formes ionisée (la portion de la molécule responsable de la couleur verte est indiquée) et non ionisée de la molécule de vert de malachite et du vert leucomalachite (le métabolite principal du vert de malachite).....	18
<b>Figure 8</b> : Spectre FTIR de la chitine et du chitosane.....	31
<b>Figure 9</b> : Dosage potentiométrique .....	34
<b>Figure 10</b> : Détermination de la viscosité intrinsèque du chitosane par la méthode de Huggins.....	35
<b>Figure 11</b> : Spectre FTIR de l'argile activé et l'argile brute.....	35
<b>Figure 12</b> : Spectre FTIR des billes de chitosane non réticulés et réticulé.....	40
<b>Figure 13</b> : Effet de pH sur l'adsorption.....	42
<b>Figure 14</b> : Effet de concentration initiale de colorant sur l'adsorption.....	43
<b>Figure 15</b> : Effet de rapport massique sur l'adsorption.....	43
<b>Figure 16</b> : Effet du temps de contact sur l'adsorption.....	44
<b>Figure 17</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption. ....	45
<b>Figure 18</b> : Effet de la force ionique sur l'adsorption.....	46
<b>Figure 19</b> : Nombres de cycles d'adsorption/désorption du chitosane réticulé.....	46
<b>Figure 20</b> : Spectre FTIR des billes du chitosane avant et après l'adsorption.....	47

## Introduction

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème [1]. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les colorants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que la chitine et le chitosane, se sont des biopolymères les plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût. En plus, ils sont biodégradables, disponibles, biocompatibles et non-toxiques [2].

Aussi, l'adsorption avec les argiles étudiée par de nombreux chercheurs, peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature[3].

Pour améliorer les possibilités de récupérations et élimination des polluants, peu de recherches ont porté sur l'utilisation combinée du chitosane et de la bentonite.

Ce mémoire est structuré en deux parties :

1. Une partie théorique organisée en deux chapitres :

- Étude sur la chitine et le chitosane : nature, structure, obtention, propriétés et applications.
- Modification physico-chimique du chitosane et son application dans l'adsorption des colorants .

2. Partie expérimentale :

-La première étape de notre travail expérimental consiste à synthétiser le chitosane à partir des carapaces de crevettes. Le produit obtenu sera caractérisé par la spectroscopie infra rouge(IR).

-La deuxième étape consiste à préparer des billes basées sur le chitosane pur puis modifié (réticulé par l'argile activée).L'ensemble des billes a été caractérisé par spectroscopie FTIR .

-Dans la troisième étape, nous avons étudié le comportement des billes synthétisées en absorption par différents paramètres tels que le pH, concentration du colorant ,masse de l'adsorbant , Temps de contact ,vitesse d'agitation, force ionique et désorption ,en utilisant un colorant cationique ( vert malachite) en milieux aqueux. L'estimation de cette élimination du colorant a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS.

-Le dernier chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux .

---

*CHAPITRE I*

**CHITINE ET CHITOSANE**

### I. Introduction :

La chitine est un polysaccharide d'origine marine : c'est l'un des polymère naturels les plus abondants au monde . Ce biopolymères est extrait essentiellement de la carapace des crustacés (principalement crevettes et crabes) .Sa structure chimique est composée d'unités de N-acétyl-D-glucosamine liées par des liaisons de type  $\beta$  (1  $\rightarrow$ 4) . Le principal dérivé de la chitine est le chitosane , obtenu par désacétylation partielle en milieu basique . le chitosane est un aminopolysaccharide soluble en milieu acide et possède un fort potentiel en raison de son caractère polycationique qui le distingue des autres polysaccharides et polymères naturels (qui sont en général anioniques) .

La chaine macromoléculaires de la chitine et du chitosane sont caractérisées par leur masse moléculaire et leur degré d'acétylation . la chitine et le chitosane suscitent un intérêt de plus en plus grand en raison de leur nombreuses propriétés intrinsèques , et de leur large domaine d'applications ( domaine pharmaceutique ,ingénierie biomédical, cosmétiques...) . leurs propriétés physico-chimiques ,ainsi que leurs principales applications sont présentés et discutées dans ce chapitre.

### II .Découverte de la chitine et du chitosane :

En 1811, le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, seulement en 1894 cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [4].

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau [4].

biodégradation [7,8]. Les carapaces de crustacés contiennent environ 30-40% de protéine, 30-50% de carbonate de calcium, et 20-30% de chitine par rapport au poids sec [9].

### III.1.3. L'extraction de la chitine :

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments les protéines (déprotéinisation), les éléments minéraux (démminéralisation), et la couleur (blanchiment).

#### III.1.3.1. Déprotéinisation :

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaSO<sub>2</sub>, ou Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, de concentrations de 0,1 à 5 mol.l<sup>-1</sup>. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-100°C). La proportion du solide à la solution alcaline allant de 1:10 à 1:20 (w/v) est recommandée pour que l'élimination des protéines soit efficace [10].

#### III.1.3.2. Démminéralisation :

La démminéralisation est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique à des concentrations de 1 à 10 mol.l<sup>-1</sup>. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante. Pendant le processus de démminéralisation, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone [10].



#### III.1.3.3. Blanchiment (décoloration) :

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements alcalin et acide. Le pigment dans les carapaces de crustacés forme un complexe avec la chitine. Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO<sub>4</sub>, NaOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes. [10]

### III.2. Le chitosane :

#### III.2.1. Structure chimique du chitosane :

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire. C'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé [11]. Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités N-acétyl-D-glucosamine et de D-glucosamine en proportions variables [12], et liées entre elles par des liaisons  $\beta$ -(1-4) (figure 2) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [13]. Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué [14].

Ce biopolymère, naturel et non toxique, est actuellement largement produit commercialement à partir des déchets des carapaces de crabes et des crevettes [15].

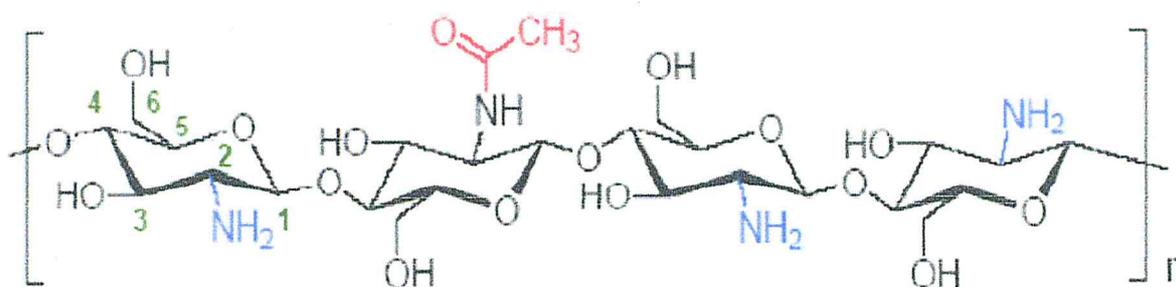


Figure 2 : Structure chimique du chitosane.

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques.

Contrairement à la chitine, le chitosane est peu répandu dans la nature. Il se trouve dans les parois d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes.

Le chitosane commercialisé provient essentiellement de la désacétylation alcaline de la chitine[10].

### III.2.2. Production de chitosane par désacétylation de la chitine :

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines. La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (figure 3). Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitement préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, densité de la chitine et la taille des particules. Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique,...) [15].

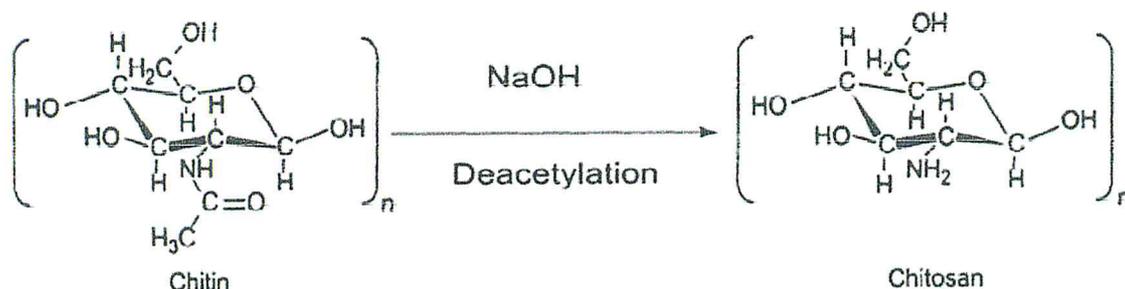


Figure 3 : Conversion de la chitine en chitosane par la désacétylation.

## IV .Propriétés physiquo-chimique de la chitine et chitosane :

### IV.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)[4].

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

$$DD = 100 - DA\% \quad \text{Eq.1}$$

De nombreuses méthodes sont proposées afin de déterminer le DD :

-Sur des échantillons solides :

- ❖ La spectroscopie IR ;
- ❖ L'analyse élémentaire ;
- ❖ La RMN solide .

-Sur des échantillons en solution :

- ❖ Dosage UV;
- ❖ RMN liquide .

-Par titrage volumétrique (dosage des groupements  $-NH_3^+$  formés après protonation des groupements amines  $-NH_2$ ) :

- ❖ Dosage conductimétrique ;
- ❖ Dosage potentiométrique .

### IV.2. La masse molaire:

La chitine est soluble dans très peu de solvants. Sa masse molaire initiale est de l'ordre de 800000 à  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> et elle est généralement fortement acétylée.

Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de 200000 g.mol<sup>-1</sup> et un DA allant de 2 à 25%. Pour le chitosane, la masse molaire et la répartition des motifs N-acétylés le long de la chaîne sont dépendantes de la méthode de désacétylation utilisée. De plus, un enchaînement successif de plusieurs motifs N-acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe, et donc des propriétés autoassociatives (propriétés épaississantes et gélifiantes) et modifie sa solubilité[16].

### IV.3. La solubilité :

La chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation. En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanol, et dans des mélanges tels que le diméthylacétamide/chlorure de lithium ou l'acide trichloroacétique /dichloroéthane[16].

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, citrique,...). En raison de sa solubilisation en solution acide, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge .

Ses propriétés dépendent du pH du milieu.

- ❖ Le chitosane est solubilisé et il devient cationique quand le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine du chitosane soit 6,3[17].
- ❖ A un pH supérieur (>6,5), les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane se précipite.

- ❖ Autour de pH 6, le nombre de fonctions amine libres devient suffisamment élevé pour induire une association des chaînes et la précipitation du polymère.

### IV.4. La viscosité :

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [18]. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) [19], du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) [20] et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée).

Pour déterminer la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus employée est « la viscosimétrie ». Elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink [21].

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad \text{Eq. 2}$$

- $[\eta]$  : la viscosité intrinsèque.
- M : le poids moléculaire moyen du polymère.
- K et a : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

### IV.5. La cristallinité :

#### IV.5.1. La cristallinité de la chitine :

A l'état naturel, la chitine présente une structure fibreuse rigide. Cette propriété induit une insolubilité dans la plupart des solvants. Ce polymère existe sous trois formes polymorphiques selon la source : la chitine  $\alpha$ , la chitine  $\beta$  et la chitine  $\delta$ , qui diffèrent quant à l'arrangement des chaînes dans les régions cristallines, et qui impliquent différents réseaux de liaisons d'hydrogène [22].

#### IV.5.2. La structure cristalline du chitosane :

Le chitosane se cristallise dans le système orthorhombique. Il existe deux types de cristallinité du chitosane différents. Le type I du chitosane correspondant à un faible degré de désacétylation (60 %) (sels de chitosane) est plus désordonné que le type II. Celui-ci a un fort degré de désacétylation (90 %) (forme amine libre).

### IV .Application du chitosane :

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer nécessitent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques . Il est entre autres non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, son coût de fabrication est peu élevé.

A titre d'exemple, quelques propriétés utilisées dans les différents champs d'application du chitosane sont données dans le Tableau 1[23].

Champ d'application	Application	Propriétés
Pharmaceutique	Encapsulation de médicaments	Matériel absorbable avec possibilité de contrôle de libération de principes actifs ( enzyme, médicament).
Clinique	Membrane de dialyse, pansements	Rétention d'eau , d'ion , stimulation de régénération des tissus.
Cosmétique	Crème, shampooing	Rétention de l'humidité , anti-électrostatique , surfactant.
Industrie agro-alimentaire	Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande.	Formation de film, épaississant.
Traitement des eaux	Agent flocculant .	Polyélectrolytes: chélation de métaux, diminution des odeurs ,de la turbidité , les colorants ,...etc.

**Tableau1** :Quelques propriétés et applications du chitosane

---

*CHAPITRE II*

---

**ADSORPTION DES COLORANTS**

**PAR**

**CHITOSANE – BENTONITE**

### **I .Introduction :**

Plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été rapportées et essayées pour l'élimination des polluants des effluents industriels. L'utilisation de la méthode d'adsorption pour traiter des eaux usées est un traitement alternatif attractif et efficace pour l'élimination des colorants, des odeurs et des métaux lourds, notamment lorsque les adsorbants utilisés ne sont pas coûteux et aisément acquis [24]. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif. Malgré son excellent pouvoir adsorbant, son utilisation est habituellement limitée à cause de son coût élevé.

Pour cela, beaucoup de travaux cherchent une alternative moins coûteuse ou des substances plus efficaces comme le gel de silice, les zéolites, les algues, les déchets de la laine, les déchets agricoles (exemple : les épis de maïs, les gousses de riz...etc.), la chitine, le chitosane et les matériaux argileux (bentonite, Kaolinite...) [24].

### **II .Le chitosane :**

L'usage pratique du chitosane a été particulièrement confiné aux formes non modifiées. Pour un accès dans son utilisation, la modification chimique des chaînes du chitosane a été proposée pour produire de nouvelles matières.

#### **II.1.Modification du chitosane :**

La solubilité du chitosane dans les solutions acides et la présence des deux groupes hydroxyles et un groupe aminés dans ses molécules permettent la modification chimique du chitosane et la production des gels de chitosane dans une variété de configurations, par exemple : Perles, membranes, enduits, capsules, fibres et éponges [24].

Les gels de chitosane peuvent être obtenus aisément à partir des solutions concentrées. Par une simple précipitation sous des conditions alcalines douces, le chitosane forme des gels. Les perles (ou les billes) de chitosane peuvent aussi être facilement fabriquées à des tailles et porosités variées.

#### **II.3.Utilisation du chitosane modifié :**

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement pour améliorer : la résistance mécanique, la stabilité chimique, la distribution

et la grandeur des pores, et les propriétés d'adsorption / désorption. Parmi ces méthodes : la formation de mélange physique avec d'autres polymères ou/et la modification chimique par le greffage, la formation des réseaux de polymère interpénétré et la méthode de réticulation [24].

### **III .Les argiles :**

#### **III.1.Généralité sur les argiles :**

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de bentonite [25].

#### **III.2.Origine et utilisation de la bentonite :**

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont

de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [25].

### III.3. Structure de la bentonite :

L'organisation structurale 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 ( $Si^{+4}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ) 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. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $Al^{+3}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

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 [26].

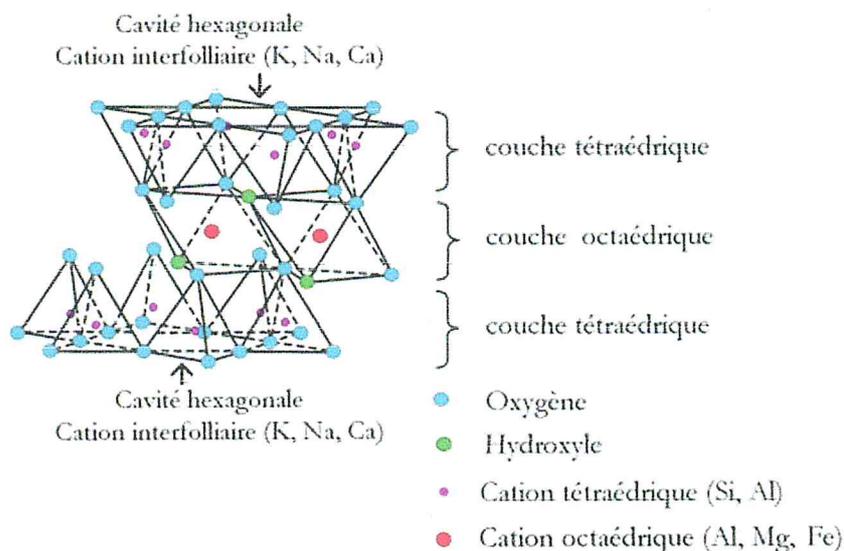


Figure 4 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate.

### **III.4.Types de bentonites :**

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont [27].

- ❖ Bentonite sodique naturelle ;
- ❖ Bentonite calcique naturelle ;
- ❖ Bentonite activée .

#### **III.4.1. Bentonites naturelles:**

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- ❖ Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ❖ Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyées avant leur commercialisation [27].

#### **III.4.2. Bentonites activées :**

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. Dans une activation chimique, on utilise en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Cette activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessitant d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées. L'activation au chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) induit une diminution de la capacité d'échange cationique [27].

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure 5). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d' $\text{Al}^{+3}$  et de  $\text{H}^+$ [28].

La destruction de la feuille octaédrique augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec du taux de magnésium dans la couche octaédrique.

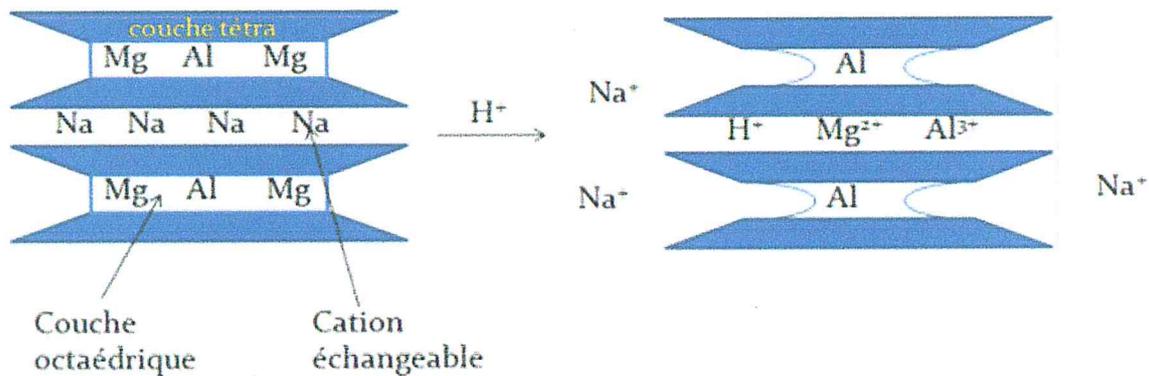


Figure 5 : Représentation de l'effet de l'activation acide [28].

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granules sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

### III.5. Propriétés de la bentonite:

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes [27] :

#### ❖ L'hydratation interne ou gonflement :

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité négative vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

#### ❖ Cations échangeables et adsorption:

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les

cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant:  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ [27].

### IV .Mécanisme d'interaction argile- chitosane :

Selon le DD du chitosane et le pH, les interactions avec les argiles peuvent varier et impliquer des mécanismes différents . Ainsi, en présence d'acide acétique, le chitosane acétylé s'adsorberait différemment sur la bentonite dont les propriétés de surface ont été modifiées par échange avec des ions  $\text{Na}^+$ [4].

L'adsorption impliquerait la formation d'une couche simple ou double selon la capacité d'échange de l'argile . L'interaction des feuillets d'argiles chargés négativement avec l'acétate de chitosane dissout est de nature électrostatique, et la formation de la première couche aurait lieu par échange des ions  $\text{Na}^+$  par des cations [chitosane- $\text{NH}_3^+$ ][4].

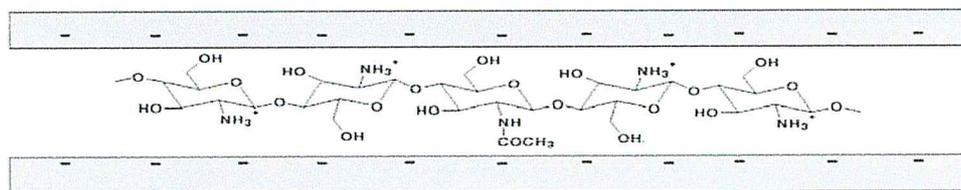


Figure 6 : Schéma d'interaction chitosane-argile.

### V .Adsorption des colorants :

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [29]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

#### V.1.Généralité :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type

d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes [30].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores [30]. Le colorant qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de vert malachite, c'est un colorant basique.

### **V.2. Les colorants basiques (cationiques) :**

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

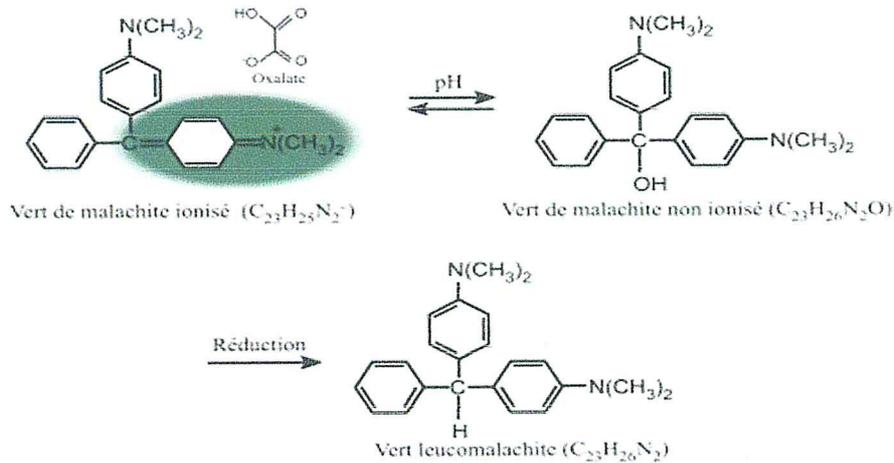
Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [31,32]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [33].

#### **V.2.1. Vert malachite :**

##### **V.2.1.1. Sa structure chimique et ses propriétés :**

Le vert de malachite est un sel formé avec l'acide oxalique et qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline verte. Il est un colorant organique et la molécule peut exister sous deux formes, soit ionisée et non ionisée selon le pH du milieu. La forme ionisée de la molécule, qui est responsable de la couleur verte caractéristique du produit, est présente en

milieu acide alors que dans une eau alcaline le vert de malachite est converti sous sa forme non ionisée incolore (Figure 7)[34].



**Figure 7 :** Formules chimiques des formes ionisée (la portion de la molécule responsable de la couleur verte est indiquée) et non ionisée de la molécule de vert de malachite et du vert leucomalachite (le métabolite principal du vert de malachite).

- Formule brute :  $C_{23}H_{25}ClN$ .
- Masse molaire :  $364.911 \pm 0.023 \text{ g.mol}^{-1}$  ( c : 75,7 %, H 6,91 %, Cl 9,72 %, N 7,68 %).
- $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$ .

### VI .Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide ou gazeuse (adsorbat) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide (adsorbant).

Le chitosane a été également étudié en nombreux articles comme un bioadsorbant pour la fixation des colorants dissous. L'interaction de chitosane avec les colorants a été étudiée par plusieurs chercheurs .Le chitosane a une affinité extrêmement élevée pour beaucoup de classes de colorants.

Il est important de noter que les molécules des colorants ont beaucoup de structures différentes et compliquées , et leur comportement d'adsorption est directement lié à la structure chimique, les dimensions des chaînes organiques, la quantité et la position des groupes fonctionnels des colorants [24].

## *Chapitre II : Adsorption des colorants par chitosane -bentonite*

---

En général, le mécanisme d'adsorption de colorants sur un adsorbant peut suivre les quatre étapes suivantes :

- Diffusion en bloc : Migration de colorant du volume de la solution à la surface de l'adsorbant.
- Diffusion de film : Diffusion de colorant de la couche de frontière vers la surface de l'adsorbant.
- Diffusion de pore ou diffusion intra particule: Transport du colorant de la surface aux pores intérieurs de la particule.
- Réaction chimique : Adsorption de colorant à un emplacement actif sur la surface du matériel par l'intermédiaire de l'échange ionique, complexation et/ou chélation.

---

## *CHAPITRE III*

### **MATÉRIELS ET MÉTHODES**

### I. Introduction :

Dans ce travail nous avons procédé d'abord à l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes en suivant trois étapes principales : déprotéinisation , déminéralisation et décoloration . Par la suite nous sommes passés à la désacétylation de la chitine par un traitement alcalin pour obtenir le chitosane.

Dans une deuxième étape nous avons procédé à la préparation des billes de chitosane et des billes de chitosane réticulé par la bentonite activée ensuite l'évaluation de l'efficacité d'adsorption de vert malachite sur le chitosane et la bentonite activée.

Pour la réalisation de la partie expérimentale de ce mémoire nous avons utilisés deux types de produits:

- Des matériaux naturels tels que la chitine, le chitosane issu des carapaces de crevettes provenant de la Poissonnerie de la ville de Blida et la bentonite provenant du gisement de Maghnia (Tlemcen).

- Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail sont de grade analytique de source Fluka, Panreac , Sigma-Aldrich , ils ont été utilisés tels quels ,sans aucune purification .L'eau distillée, utilisée pour la préparation des différentes solutions .

Les instruments utilisés :

- Les spectre FTIR ont été enregistré dans l'intervalle  $500-4000\text{ cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque JASCO-4100 muni de logiciel « WinFirst » .

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

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

- La mesure du pH des solutions à été faite à l'aide d'un pH-mètre de type « HANNA ».

### II. Obtention du chitosane :

#### II.1.L'extraction de la chitine :

Deux étapes ont été nécessaires pour obtenir le chitosane, d'abord l'obtention de la chitine à partir des carapaces des crevettes (partie abdominal) et ensuite l'obtention du chitosane à partir de la chitine [35].

On commence par le lavage des carapaces de crevettes avec l'eau de robinet, cette opération est répétée plusieurs fois, ensuite les carapaces sont séchées à l'air libre pendant trois jours. Après séchage, ces dernières sont broyées à l'aide d'un broyeur de manière à obtenir une poudre.

##### II.1.1.Déprotéinisation :

Dans le but d'obtenir de la chitine brute, nous avons mélangé le produit broyé à une solution l'hydroxyde de sodium NaOH 2.5M dans un rapport 1: 10 (poids du solide : volume du solvant) dans un bécher de 250 ml,l'ensemble est soumis à une agitation mécanique constante pendant 5 h dans un bain -marie . La solution est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les composants de NaOH , ensuite elles sont séchées dans l'étuve à 38 °C jusqu'à un poids constant.

##### II.1.2.Déminéralisation :

La chitine brute obtenue précédemment est trempée dans une solution d'acide chlorhydrique HCl 1.7 M dans un rapport 1:10 (poids du solide : volume du solvant) l'ensemble est soumis à une agitation mécanique constante pendant 4h à une température ambiante , Le mélange est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les composants de HCl restants puis séchés dans l'étuve à 38°C jusqu'à un poids constant.

##### II.1.3.Blanchiment :

Finalement , on lave la chitine obtenue par l'acétone et l'eau distillée , cette opération est répétée plusieurs fois pour éliminer la couleur indésirable de la chitine .

### II.2. Préparation du chitosane :

Dans un ballon à fond rond de 250 ml :

On introduit 1 g de la chitine obtenu dans 30 ml de la solution de NaOH 50% . On chauffe le mélange à reflux à 100 °C pendant 2 heures sous agitation magnétique .

le produit final obtenu est filtré puis lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à un pH neutre afin d'éliminer rapidement NaOH, on obtient un solide blanc. Ce dernier est déshydraté avec le méthanol et séché jusqu'à un poids constant , pour être finalement pesé et caractérisé.

### III. Caractérisation de la chitine et chitosane :

Le chitosane obtenu a été caractérisé par les méthodes suivantes:

- ✓ Spectroscopie FTIR ;
- ✓ Dosage potentiométrique.

#### III.1. Spectrophotomètre infrarouge à transformée Fourier FTIR :

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est réalisée dans le but de comprendre les transformation chimique s'effectuant dans la structure de la chitine durant le traitement de désacétylation. Les détails sont donnés en annexe.

#### III.2. Dosage potentiométrique :

Le dosage potentiométrique a permis de déterminer le DD du chitosane. Il se déroule selon les étapes suivantes[36] :

- Solubilisation de 135 mg de chitosane dans 10 ml de HCl 0,1 N ;
- Ajustement le volume de la solution à 200 ml avec de l'eau distillée;
- Titration de la solution, en l'agitant, avec une solution de NaOH 0,05 N ;
- Mesurer du pH de la solution après chaque ajout de NaOH.

### IV. Mesure la viscosité et détermination du poids moléculaire :

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé quatre échantillons de chitosane de concentrations différentes. Ces échantillons sont 0.01g/dl , 0.015g/dl , 0.02g/dl , 0.025g/dl .

La mesure de la viscosité a été faite dans 0.1M NaCl/0.2M CH<sub>3</sub>COOH, on utilise un viscosimètre de type « AND VISCISIMETER SV 10 ».

Pour préparer une solution du chitosane de concentration 0.01 g/dl , on fait dissoudre 0.005g de chitosane dans 50 ml de solvant , on laisse le mélange pendant 3h sous agitation 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 0.01g/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 concentration.

La viscosimétrie capillaire consiste à déterminer la viscosité intrinsèque de la solution diluée de polymère qui est liée à la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère par l'équation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = k * M_v^a \quad \text{Eq. 2}$$

$M_v$  est la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère,  $k$  et  $a$  sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement  $1,81.10^{-3}$  ml/g et 0,93.[35]

#### **V. Préparation des billes de chitosane :**

Les billes de chitosane ont été préparées selon la méthode de Ngah et Fatinathan[37].

La solution de chitosane est préparé par dissolution de 1 g de chitosane dans 30 ml de l'acide acétique de 5% . La solution visqueuse obtenue est laissée pendant une nuit au repos.

A l'aide d'une seringue de 50 ml on ajoute au fur à mesure et goutte à goutte la solution du chitosane à 125 ml de la solution de 0.5 M de NaOH sous une faible agitation .Les billes formées son laissées dans la solution pendant deux heures .Ces billes ont été filtrées et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillées jusqu'à la neutralisation puis conservées dans ce dernier jusqu'à le moment d'utilisation.

#### **VI. Activation de l'argile brute :**

Selon la méthode de M.BenM'barek[38] et al l'activation de l'argile se fait à l'aide de l'acide chlorhydrique 3N. Le traitement consiste à agiter pendant quatre heures 10 g

d'argile brute avec des particules de taille entre 0.045 et 0.063mm dans 100 ml d'acide, le mélange est chauffé à reflux à 80 °C. La séparation des deux phases s'effectue par simple centrifugation. La phase solide est lavée jusqu'à un pH 5. L'argile ainsi recueillie est finement broyée, séchée à l'étuve à 60°C.

#### VII .Préparation des billes chitosane-argile :

Pour préparer le mélange chitosane-bentonite bille nous avons pris 1 g de chitosane poudre et 1 g de la bentonite en mélangeant dans 80 ml d'une solution d'acide acétique à 5% (v/v) et les billes formées sont laissées pendant toute la nuit au repos. Le mélange est ensuite versé goutte à goutte à l'aide d'une seringue de 50 ml dans 125 ml d'une solution de NaOH 2.5M sous agitation moyenne et continue, les billes ainsi obtenues sont laissées reposer dans la solution toute la nuit. Ensuite les billes sont filtrées et lavées avec l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage soit neutre [39].

#### VIII. Propriétés physico-chimiques des billes de chitosane réticulé et non réticulé :

Les résultats sont donnés au chapitre suivant.

##### VIII.1.Calcul la densité des billes :

Pour mesurer la densité des billes de chitosane , on prend une éprouvette et on la remplit d'un certain volume d'eau et on ajoute une quantité pesée des billes de chitosane dans l'éprouvette et on note le déplacement de volume d'eau [40].

$$densité = \frac{m}{\Delta V} \quad \text{Eq. 3}$$

- m : masse des billes du chitosane avant et après la réticulation avec l'argile.
- $\Delta V$  : déplacement du volume avant et après la mise des billes de chitosane.

##### VIII.2.Teneur en eau :

0.05 g des billes de chitosane réticulé et non-réticulé à l'état humide sont mises dans l'étuve à 60 °C pendant 24 h [41].

La quantité d'eau contenue dans les billes est calculée par l'équation suivante :

$$X = \left[ \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right] * 100 \quad \text{Eq. 4}$$

- $m_0$  : masse des billes humides.
- $m_1$  : masse des billes sèches.

### VIII.3. Teneur en humidité :

Les billes sèches de chitosane ont été pesées et mise dans l'étuve à 60°C pendant 48 h , puis laissées à l'air libre ( en contact avec l'humidité) , pendant 48h et finalement pesés encore une fois [42].

La quantité d'humidité absorbée par les billes est calculée par l'équation suivante :

$$T = \left[ \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right] * 100 \quad \text{Eq. 5}$$

### VIII.4. Diamètre et porosité des billes de chitosane :

Le diamètre R et la porosité  $\xi$  sont déterminés à partir de la densité du chitosane selon la méthode de Zhao et al , en utilisant les deux équations suivantes : [37]

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

$$\xi = \left[ \frac{(W_W - W_D) / \rho_W}{W_D / \rho_{Ch} + (W_W - W_D) / \rho_W} \right] \quad \text{Eq.7}$$

- $W_D$  : masse des billes sèches du chitosane (g).
- $W_W$  : masse des billes humide (g).
- $\rho_{CS}$  = densité du chitosane avant et après le séchage.
- $P_W$  = densité de l'eau (1g/cm<sup>3</sup>).

### VIII.5. Test de solubilité :

On pèse environ 0.05 g de billes, elles sont ensuite ajoutées dans 50 ml de ces trois solutions :

- 5% de l'acide acétique.
- 0.1M de NaOH.
- L'eau distillée.

On laisse sous agitation pendant 24h [37].

### VIII.6. Test de gonflement :

On pèse environ 0.05 g de billes ; elles sont ensuite ajoutées dans les trois solutions :

- 5% de l'acide acétique.
- 0.1M de NaOH.
- L'eau distillée.

On laisse pendant 24 h, puis on pèse pour en déterminer le pourcentage de gonflement.

On utilise l'équation de Ngah et Fatinathan pour mesurer la capacité de gonflement [37]:

$$S = \left[ \frac{m_0 - m_t}{m_0} \right] * 100 \quad \text{Eq. 8}$$

- $m_0$  : masse des billes sèches au temps  $t=0$ .
- $m_t$  : masse des billes gonflées au temps  $t$ .

## IX. 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 et le vert malachite.

### IX.1. Capacité d'adsorption :

La solution de colorant vert malachite a été préparée par dissolution directe du colorant dans l'eau distillée.

On met l'adsorbant (les billes sèches de chitosane réticulé) dans la solution préparée.

### **IX.1.1. Influence des paramètres d'adsorption :**

Dans les essais réalisés avec le chitosane – bentonite six paramètres ont été étudiés:

#### **IX.1.1.1. Effet du pH :**

Dans ce cas le pH a été ajusté à des valeurs variant entre  $\text{pH} = 3,0$  et  $\text{pH} = 7$ . La solution du colorant préparée précédemment est mélangée à 0.01 g des billes de chitosane - bentonite. la concentration initiale du colorant a été fixée à 50 ppm [43].

#### **IX.1.1.2. Effet de rapport massique ( chitosane/ bentonite ) :**

les essais ont été effectués dans des solutions contenant des quantités des billes de chitosane / bentonite variant entre 0.2/0 , 0.2/0.1 , 0.2/0.3 et 0.2/0.4. la concentration du colorant a été fixé à 50 ppm à  $\text{pH} = 5$  [43].

#### **IX.1.1.3. Effet de la concentration initiale :**

les essais ont été effectués dans des solutions contenant 0.01 g les billes de chitosane réticulés. la concentrations du colorant a été variées dans l'intervalle 10-50 ppm et le pH a été fixé à 5 [43].

#### **IX.1.1.4. Effet de temps de contact :**

L'essai a été effectués dans une solution du vert malachite de 50 ppm mélangé avec 0.01 g des billes de chitosane – bentonite à  $\text{pH} = 5$ , chaque 30 minutes on mesure la capacité d'adsorption [43].

#### **IX.1.1.5. Effet de la vitesse d'agitation :**

L'expérience a été réalisée dans une solution de vert malachite ; nous mélangeons 0,01 g d'adsorbant avec des solutions de colorants (25 ml), en faisant varier la vitesse d'agitation de 200 à 700 rpm, dans les conditions opératoires suivantes [43] :

- Concentrations égales à 50 ppm;
- $\text{pH} = 5$  ;
- Température ambiante.

### IX.1.1.6. Effet de la force ionique :

L'effet de la force ionique a été étudié à une concentration de NaCl 0,1 à et 1 mol.l<sup>-1</sup>, à température ambiante, au pH de la solution 5, à une concentration initiale de 50 ppm [44].

les étapes d'adsorption peuvent être résumées comme suit:

- Les essais ont été effectués dans des fioles de 25 ml de volume ;
- On ajoute une masse nécessaire des billes de chitosane réticulé à 25 ml de solution de vert malachite sous agitation pendant 3h ;
- Le pH des solutions est ajusté avec une solution tampon, pour maintenir le pH à la valeur désirée ;
- Le mélange sera filtré à l'aide d'un papier filtre, le filtrat obtenu est analysé par le spectrophotomètre UV-visible. en utilisant l'eau distillée comme blanc à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant ( $\lambda = 618 \text{ nm}$ ) ( voir en annexe) et le solide sera séché dans un étuve à 60C° et caractérisé par spectroscopie FTIR .
- La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-VIS. La quantité  $q_e$  (mg/g) de colorant adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad \text{Eq.9}$$

- $C_0$  : la concentration initiale du colorant (mg/l),
- $C_e$  : la concentration du colorant après l'adsorption (mg/l),
- $V$  : le volume de la solution (l),
- $m$  : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

### X. La désorption :

Les polymères adsorbants présentent des avantages considérables tels que leur capacité élevée d'adsorption, mais également la possibilité de régénération doit être exploitée pour un meilleur rendement .

La régénération du matériaux permet son recyclage et sa réutilisation pour un nombre élevé de cycle d'adsorption/désorption en réduisant le coût de l'adsorbant rapporté au volume d'effluent .

Une solution de 50ml contenant 50 ppm de vert malachite est mélangée avec 0.01 g de l'absorbant à pH= 5 . Après 2h de contact on filtre la solution et on mesure la concentration adsorbée dans le spectrophotomètre UV-VIS, puis on met les billes dans NaCl pendant 24h et on note toujours la concentration adsorbée avec la même mesure [45].

Le pourcentage de désorption est calculé par la relation suivante :

$$\text{Désorption (\%)} = \frac{\text{La quantité désorbée de vert malachite}}{\text{La quantité adsorbée de vert malachite}} * 100 \quad \text{Eq.10}$$

---

*CHAPITRE IV*

**RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

### I .Introduction

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés tout au long de cette recherche ,ainsi que les interprétations et discussions portant sur ces résultats.

### II .Les rendements des réactions :

Les masse et les rendements de la chitine et des chitosane obtenus sont présentées dans les tableaux suivants :

Crevette	Masse initial $m_0$	chitine		Chitosane	
		$m_c$	$R_c$	$m_{cs}$	$R_{cs}$
partie abdominale	10g	2.72g	27.2%	2.25g	81.81%
Partie queue	10g	2.06g	20.6%	1.49g	72.33%
Partie tête	10.21g	2.40g	23.5%	1.98g	82.5%

**Tableau 2 :** les masses (g) et les rendements (%) de la chitine et du chitosane (crevette).

Langoustine	Masse initial $m_0$	Chitine		Chitosane	
		$m_c$	$R_c$	$m_{cs}$	$R_{cs}$
partie abdominale	10g	2.13g	21.3%	1.67g	78.40%
Partie tête	21.07g	5.19g	24.64%	4.45g	85.74%

**Tableau 3:** les masses (g) et les rendements (%) de la chitine et du chitosane( langoustine).

- $m_c$  : masse de la chitine(g).
- $m_{cs}$  : masse du chitosane(g).
- $R_c$  : rendement de la chitine.
- $R_{cs}$  : rendement du chitosane.

## Résultats et discussions

D'après Chu [46], les carapaces de la crevette contiennent entre 14 et 35% de chitine alors que celle de la langoustine est de 32% ce qui s'avère conforme aux résultats que nous avons trouvés pour la crevette et nettement inférieur en ce qui concerne la langoustine..

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

Masse de l'argile avant l'activation	Masse de l'argile après l'activation
10 g	7.92g

Tableau 4 : masse de l'argile avant et après l'activation.

Le rendement de l'argile après l'activation est de l'ordre de 79.2 %.

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

#### III.1.Spectroscopie infrarouge :

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour la chitine et pour le chitosane, et les bandes principales de ces spectres sont montrés à la figure 8 et au tableau 5.

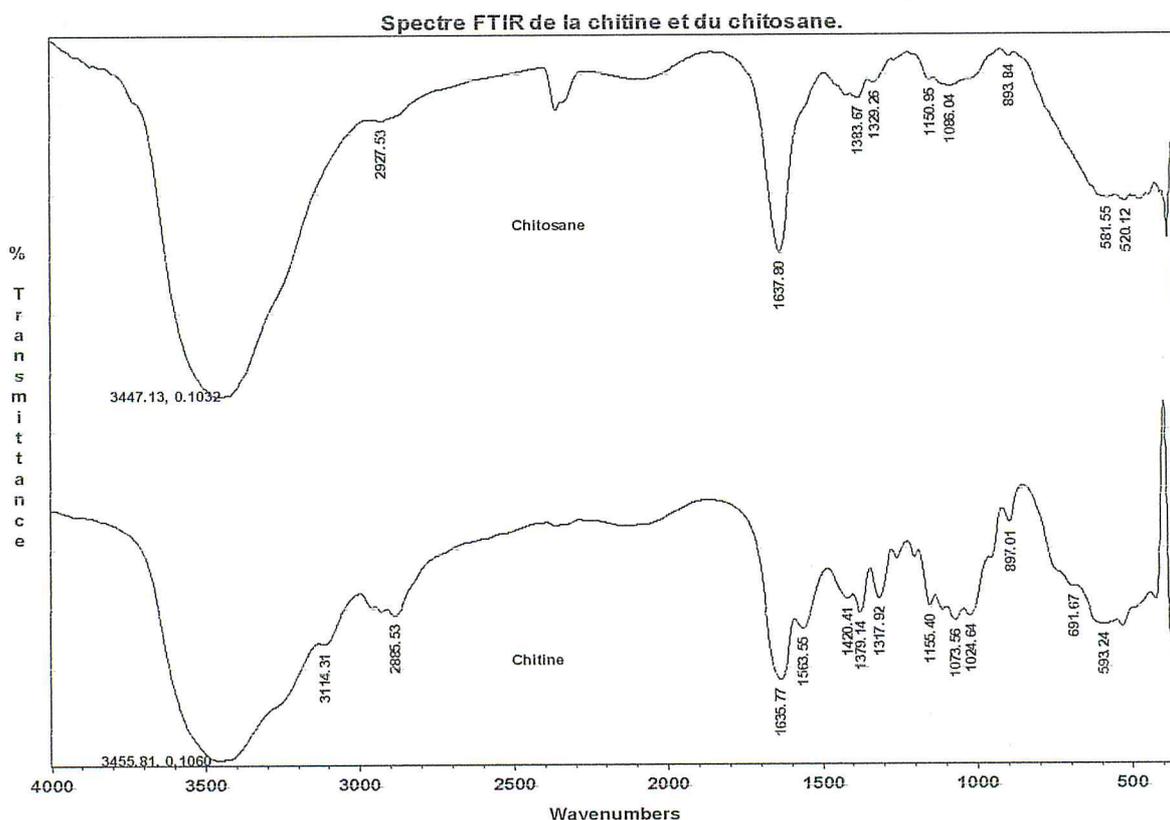


Figure 8 : Spectre FTIR de la chitine et du chitosane.

Bandes d'absorption $\text{cm}^{-1}$		Attribution
Chitine	Chitosane	
3455	3447	Élongation de la liaison N-H et O-H .
3114	-	La chitine correspond aux liaison hydrogène.
2885	2927	Vibration d'élongation des liaisons C-H dans le groupement $\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$ .
1635	1637	Vibration de valence de C=O ( Amide I ).
1563	-	Vibration de déformation de la liaison N-H (Amide II).
1420	1417	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement $\text{CH}_2$ .
1379	1383	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement $\text{CH}_3$ .
1327	1329	Vibration de valence de la liaison C-N.
1073– 1155	1086-1150	Vibration de valence de la liaison C-O-C.
1024	1027	Vibration de valence de la liaison C-OH.
897	893	Liaison glucosidique $\beta$ (1→4) et la vibration de déformation de CH.
593	581	La vibration de déformation des groupements amines , prouve ni le cycle glucopyranosique ni les groupement amines n'ont été détruits.

**Tableau 5 :** Les principales bandes du spectre Infra -Rouge de la chitine et du chitosane.

### III.1. Étude comparative entre les spectres Infra-Rouge de la chitine et du chitosane préparés :

La bande principale qui se trouve à  $3455 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de la chitine se déplace à  $3447 \text{ cm}^{-1}$  dans le chitosane. Les absorbances des pics dues aux vibrations d'élongation de  $-\text{CH}$  ,  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$  à  $2885 \text{ cm}^{-1}$ , deviennent plus élevés dans le cas du chitosane  $2927 \text{ cm}^{-1}$ .

## Résultats et discussions

L'absence de la bande  $3114\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du chitosane indique la rupture des liaisons d'hydrogène [47], ce qui explique la diminution de la cristallinité, ce qui explique aussi une fois la solubilité du chitosane et l'insolubilité de la chitine.

Deux pics caractéristiques apparaissent à  $1563$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Ils sont dus aux vibrations d'élongation du  $-\text{CONH}_2$ . Ces pics d'amide I et d'amide II sont plus facilement identifiables dans le cas de la chitine, car cette dernière est plus acétylée que le chitosane.

La présence des bandes caractéristiques du polysaccharide sont celles à  $1155\text{cm}^{-1}$ ,  $1073\text{cm}^{-1}$ ,  $1024\text{cm}^{-1}$  et  $897\text{cm}^{-1}$  indique la nature polysaccharide de ces deux polymères.

Le spectre de la chitine montre des 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[36].

### IV. Détermination de degré désacétylation DD :

#### IV.1. Par FTIR :

La détermination de DD de chitosane par FTIR 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). On calcule le DD à partir de l'équation 10( voir en annexe) [35].

Crevette			Langoustine		
	DD	DA		DD	DA
Abdominale	86.47%	13.53%	Abdominale	85.24%	14.76%
Queue	85.47%	14.53%			
Tête	85.53%	14.47%	Tête	85.25%	14.75%

**Tableau 6 :**Degré désacétylation et d'acétylation pour différents parties de crevette et de langoustine.

- DD : degré désacétylation.
- DA : degré d'acétylation.

#### IV.2. Par dosage potentiométrique :

La détermination du DD par dosage potentiométrique s'effectue selon la méthode suivante [36]. Une solution contenant le chitosane solubilisé dans

## Résultats et discussions

l'acide chlorhydrique est neutralisée par de l'hydroxyde de sodium. La courbe obtenue ainsi que la courbe correspondant au dosage de l'acide chlorhydrique utilisé pour la dissolution du chitosane par hydroxyde de sodium sont représentées dans la figure 10.

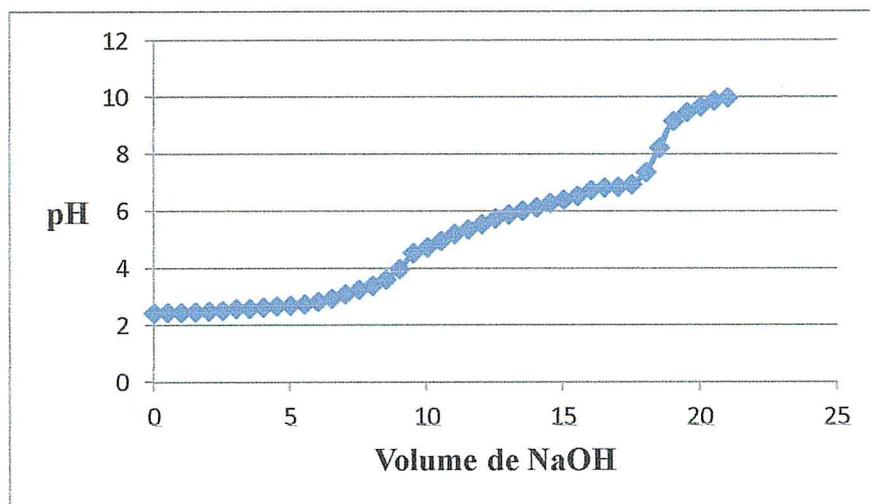


Figure 9 : Titrage potentiométrique .

On calcule le degré de désacétylation par l'équation 11 (voir en annexe).

Le pourcentage du DD obtenu par dosages potentiométrique est égale : 86.43%. C'est une valeur très proche de celle calculée par FTIR( 86.47%).

### V. Mesure de la viscosité :

Selon le solvant employé, le pH, le DA, la température et la concentration de chitosane dissout, les constantes K et a ont différentes valeurs. Dans des conditions bien définies, il est possible de déterminer la masse moléculaire moyenne du chitosane par calcul de M absolu dans l'équation de Mark-Houwink et à partir de la droite  $\eta/C=f(C)$ [48].

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  est extrapolation à  $C=0$  et elle est égale à 1.2dl/g soit 120ml/g ; d'où le poids moléculaire viscosimétrique moyen est de 152445 g/mole soit environ 152.445KDalton.

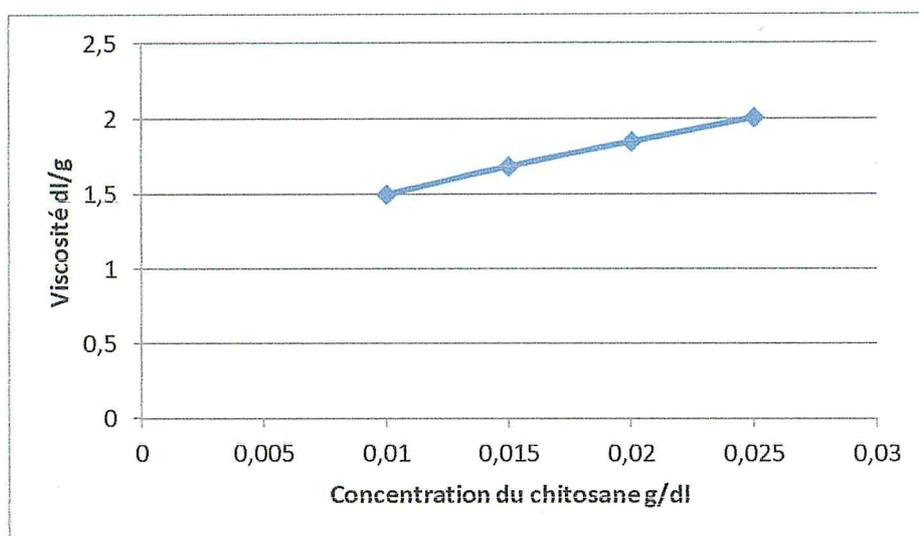


Figure 10 : Détermination de la viscosité intrinsèque du chitosane par la méthode de Huggins.

## VI. Caractérisation de l'argile brute et l'argile activé :

### VI.1. Par FTIR :

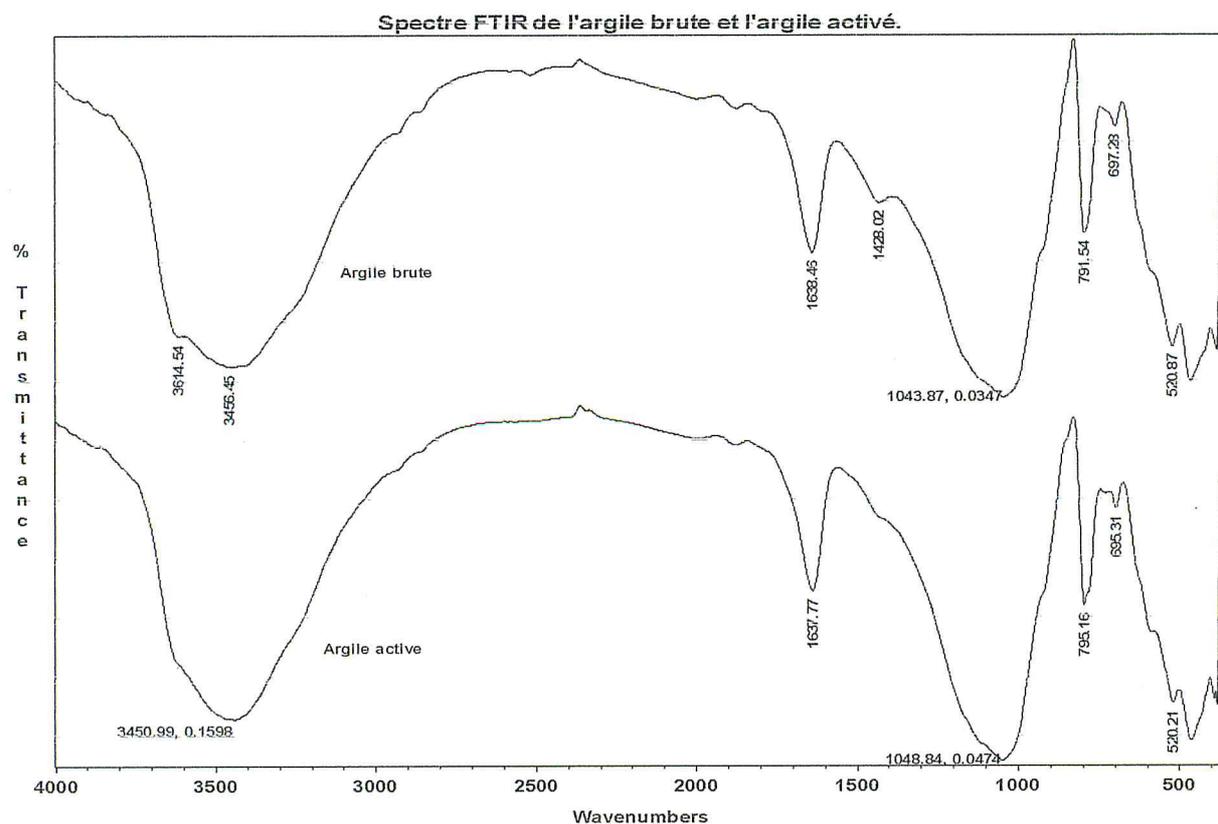


Figure 11: Spectre FTIR de l'argile activé et l'argile brute.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
Argile brute	Argile activé	
3614-3456	3450	Vibration de la liaison (-OH).
1638	1637	la vibration de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.
1043	1048	Vibration d'élongation asymétrique du Si-O-Si perturbée par la présence des ions d'Al, Mg ou de Fe dans la couche octaédrique.
791-697	795-695	Les bandes caractéristique des impuretés, telle que le quartz (SiO <sub>2</sub> ).
520	520	Al <sup>+3</sup> est coordonné d'une manière octaédrale dans la structure argileuse (Si-O-Al).

**Tableau 7** :Les principales bandes du spectre Infra -Rouge de l'argile brute et activé.

## VII .Formation des billes de chitosane :

### VII.1.Billes duchitosane seul :

Dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polycation de forte densité de charge, en raison de la protonation des groupements -NH<sub>2</sub> et d'après Suyatma ,l'acide acétique est le meilleur solvant pour solubiliser le chitosane.

Après l'injection de la solution chitosane – acide acétique goutte à goutte dans la solution de NaOH :

- La concentration de l'acide acétique est plus élevée que celle des groupement amine de chitosane dans la solution chitosane – acide .
- La concentration de NaOH était plus élevée que celle de l'acide acétique à frontière des deux phases .

Il y a une réaction entre le NaOH et les groupements amines protonés du chitosane – acide dilué . De ce fait la séparation de phase liquide – liquide se produit , le gel de chitosane est coagulé pour former des billes uniformes sphériques [49].

Gubal et al [50] ,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.

### VII.2. Billes du chitosane réticulé :

L'ajout de chitosane à une suspension de bentonite provoque une attraction entre les feuillets et les macromolécules organique, entraînant une coagulation mutuelle de l'argile et du chitosane.

La réaction se fait soit, par échange des cations interfoliaires de la bentonite par les groupements cationiques ( $-NH_3^+$ ) de chitosane et/ou par complexation entre les groupements aminés ( $-NH_2$ ) de chitosane et les cations interfoliaires de la bentonite [4].

### VIII .Caractérisation physico-chimique des billes du chitosane :

#### VIII.1. Teneur en eau :

❖ **Tableau 8** : Teneur en eau des billes du chitosane non réticulé et réticulé .

	Chitosane non réticulé	Chitosane réticulé
<b>Billes humides (g)</b>	0.24 g	0.24 g
<b>Billes sèches (g)</b>	0.0095g	0.0099g
<b>Teneur en eau (%)</b>	96.04%	95.87%

D'après le tableau 8 , la teneur en eau des billes de chitosane réticulé est à peine inférieure à celle du chitosane non réticulé probablement due à l'existence de molécules d'eau résiduelle dans l'espace interfoliaire de l'argile [40].

### VIII.2. Teneur en humidité :

❖ **Tableau 9 :** Teneur en humidité des billes de chitosane non réticulé et réticulé.

	<b>Chitosane non réticulé</b>	<b>Chitosane réticulé</b>
<b>Teneur en humidité (%)</b>	8.33%	3.84%

D'après le tableau 9 , la teneur en humidité des billes de chitosane réticulé est nettement inférieure à celles du chitosane non réticulé. Les billes du chitosane réticulé se comportent en bons adsorbants , car avec la teneur élevée en humidité de l'air , les billes prennent tout leur temps pour le gonflement [41].

### VIII.3. La densité , le diamètre et la porosité :

❖ **Tableau 10 :** densité, diamètre et porosité des billes du chitosane non réticulé et réticulé.

	<b>Chitosane non réticulé</b>	<b>Chitosane réticulé</b>
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0.8	0.83
<b>Diamètre (mm)</b>	0.46	0.46
<b>Porosité (%)</b>	94 %	94 %

D'après le tableau 10 , la densité des billes de chitosane réticulés est légèrement supérieure à celle des billes de chitosane non réticulés due à la présence de l'argile activé. Le diamètre et la porosité des billes de chitosane non réticulé et réticulé sont pratiquement identiques[50].

### VIII.4. Test de solubilité :

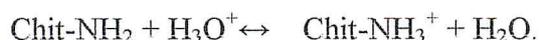
❖ **Tableau 11:** solubilité des billes de chitosane non réticulé et réticulé .

<b>Adsorbant</b>	<b>Eau distillée</b>	<b>NaOH 0.1 M</b>	<b>AcOH 5% (v/v)</b>
<b>Chitosane non réticulé</b>	Soluble	Insoluble	Insoluble
<b>Chitosane réticulé</b>	Partiellement soluble	Insoluble	Insoluble

D'après le tableau 11 , on constate que les billes de chitosane non réticulé se dissolvent uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. Par contre les billes de chitosane réticulé 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 [42].

Mais elles sont insolubles dans NaOH et l'eau distillée car la quantité des protons  $H^+$  présent dans la solution est faible par rapport le milieu acide. En plus , ces billes montrent une certaine tendance au gonflement.

L'équilibre suivant décrit l'état d'ionisation du polyélectrolyte en solution :



### VIII.5. Test de gonflement :

❖ **Tableau 12 :** pourcentage de gonflement des billes de chitosane non réticulé et réticulé .

Adsorbant	0.1 M NaOH	Eau distillé
Chitosane non réticulé	460%	304.16%
Chitosane réticulé	206.06%	207.89%

D'après le tableau 12 , le pourcentage de gonflement des billes de chitosane non réticulé est plus élevé par rapport aux billes de chitosane réticulé .

Selon Ngah et al , 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 ( $-NH_2$ ) du chitosane et l'argile activée augmente la stabilité chimique des billes dans le milieu acide .Ainsi il réduit le nombre des groupements amines qui peuvent protoner et causer la dissolution du polymère [37].

On peut conclure que les billes de chitosane soluble dans le milieu acide ont un pourcentage plus élevé de gonflement dans l'eau distillée et dans le milieu alcalin , tandis que

les billes de chitosane avec l'argile activé ont montré un pourcentage inférieur du gonflement dans l'eau distillée et dans NaOH.

### IX. Caractérisation des billes de chitosane de chitosane non réticulés et non réticulés :

#### IX.1. Par FTIR :

Les spectres obtenus par spectroscopie Infra-Rouge pour les billes de chitosane seul et chitosane-bentonite sont représentés sur la figure 13.

Les bandes principales de ces deux spectres sont montrés dans le tableau 12.

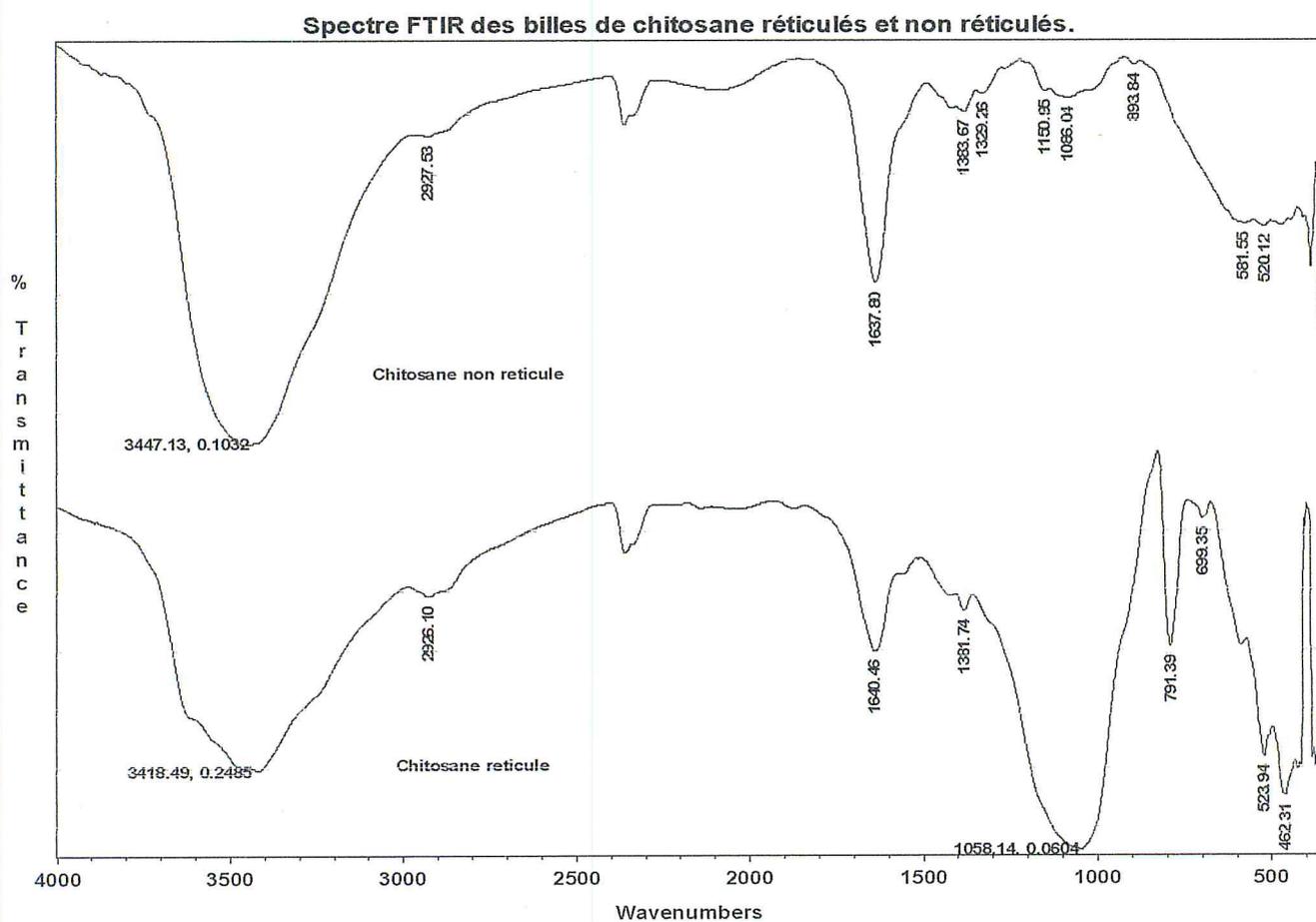


Figure 12: Spectre FTIR des billes de chitosane non réticulés et réticulé.

## Résultats et discussions

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
Chitosane non réticulé	Chitosane réticulé	
3447	3418	Élongation de la liaison O-H et N-H.
2927	2926	Vibration d'élongation des liaisons C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> ou CH <sub>3</sub> .
1637	1640	Vibration de valence C=O ( amide I).
1383	1381	Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH <sub>3</sub> .
1150-1086	1058	Vibration de valence de la liaison C-O-C.
-	791-699	Les bandes caractéristique des impuretés, telle que le quartz (SiO <sub>2</sub> ).
581	523	La vibration de déformation des groupements amines , prouve ni le cycle glucopyranosique ni les groupement amines n'ont été détruits.

**Tableau 13:** Les principales bandes du spectre Infra -Rouge de chitosane non réticulé et réticulé.

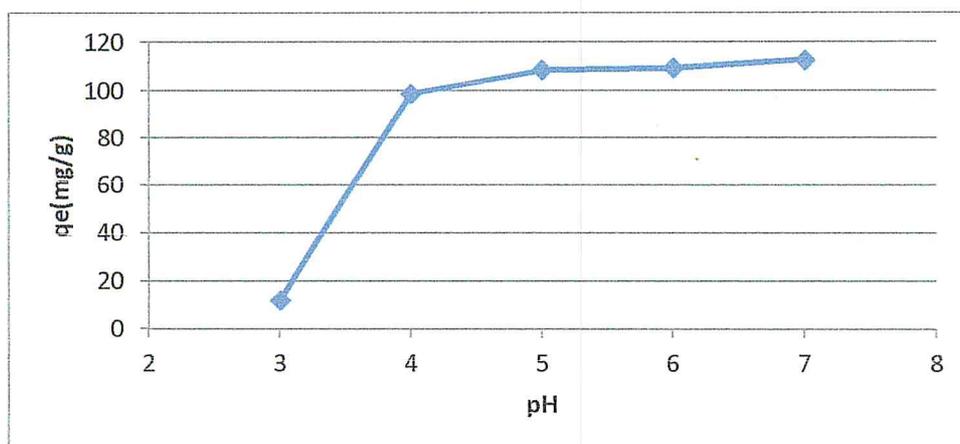
D'après les résultats des spectres FTIR, on remarque une diminution de l'intensité de la bande à 3418 cm<sup>-1</sup> et 1640 cm<sup>-1</sup> pour des billes du chitosane réticulé par rapport au non réticulé. Les bandes sont légèrement déplacés vers les faibles longueurs d'ondes. Il n'y a aucune modification chimique.

La présence de plusieurs pics qui caractérisent la bonne dispersion du chitosane dans l'argile, c'est-à-dire les valeurs suivantes 791cm<sup>-1</sup>, 699 cm<sup>-1</sup>et 1058 cm<sup>-1</sup>caractérisent successivement les liaisons SiO<sub>2</sub>, Si-O-Si et Si-O-Al qui constituent les feuillets de l'argile[51].

## X. Adsorption ( Analyse par UV-Visible ):

### X.1.Effet de pH :

Les résultats obtenus pour l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du colorant sont représentées sur la figure 13 :



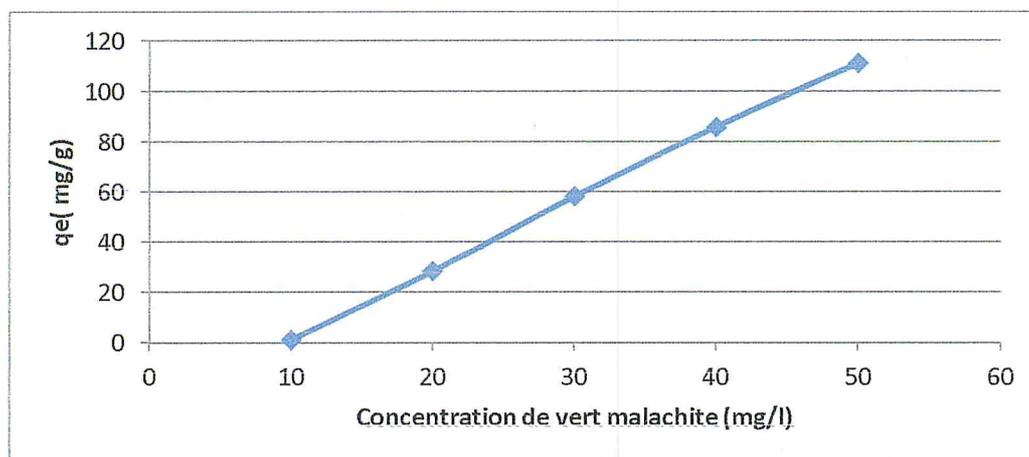
**Figure 13:** Effet de pH sur l'adsorption.

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption du colorant, pour cela l'évolution de la valeur du pH a été effectuée pour une concentration du colorant est égale à 50 mg/l. La figure montre qu'il y a une forte adsorption du colorant sur le biosorbant à un pH entre 5 et 7 où la quantité adsorbée reste presque constante.

Le chitosane a une charge positive dans des conditions acides et le vert malachite est un colorant basique cationique c'est à dire le chitosane repousse le colorant cationique, pour cette raison, on augmente le pH à des valeurs basiques [43].

### X.2.Effet de concentration initiale:

Les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption par le chitosane-bentonite bille sont présentées sur la figure 14 :



**Figure 14 :** Effet de concentration initiale de colorant sur l'adsorption.

La figure 14 montre que la quantité adsorbée sur le chitosane s'accroît avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant dans la solution. Dans la plus part 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 peut réagir le taux d'adsorption à des concentrations très élevées [52]. Nos résultats ont montré une augmentation linéaire de la concentration adsorbée probablement dû à la concentration initiale utilisée pour cette étude qui était 2 fois plus que celle trouvée dans la littérature.

### X.3. Effet de rapport massique :

Les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de rapport massique sur l'adsorption du colorant sont représentés sur la figure 15 :

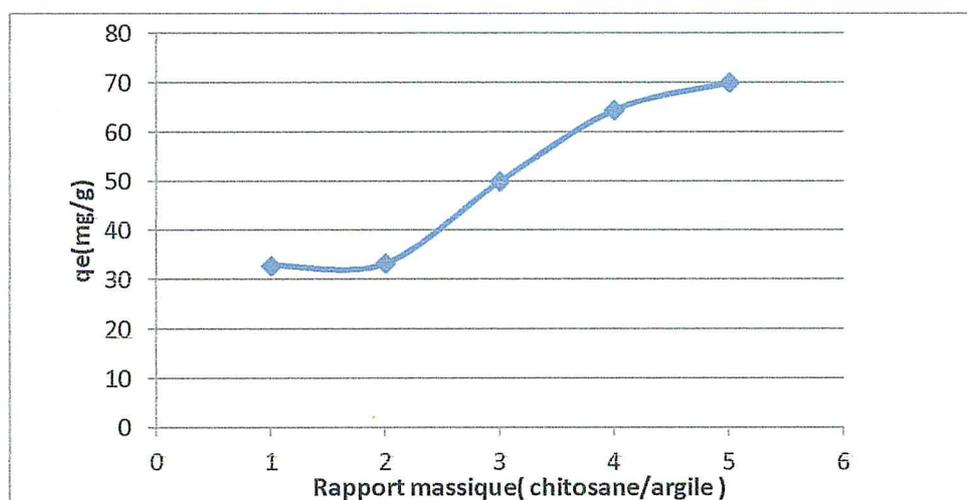


Figure 15 : Effet de rapport massique sur l'adsorption.

La figure 15 montre l'adsorption du colorant sur des différents rapports billes chitosane-bentonite, il y a une forte augmentation de l'adsorption du colorant sur le biosorbant pour les rapports chitosane-bentonite est égale à 0.2/0.2, 0.2/0.3, et 0.2/0.4 et une adsorption moyenne du colorant pour le rapport chitosane-bentonite est égale à 0.2/0 et 0.2/0.1. L'ajout de la bentonite améliore l'adsorption de colorant et donne des meilleurs résultats avec le rapport chitosane-bentonite est égale 0.2/0.4 de quantité adsorbée est égale à 70.13 mg/g.

### X. 4.Effet temps de contact :

Les résultats obtenus de l'adsorption des colorants par les billes de chitosane-bentonite est représenté sur la figure 16:

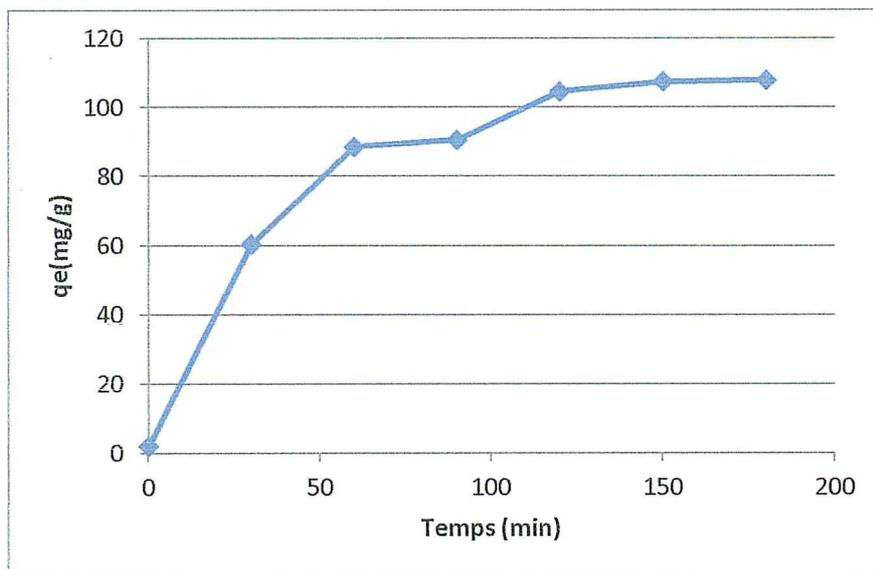


Figure 16 : Effet du temps de contact sur l'adsorption.

La figure 16, représente la quantité du colorant adsorbé par chitosane-bentonite bille en fonction du temps de contact. Cette dernière montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption du colorant par le biosorbant pour les premières minutes de contact solution et chitosane-bentonite, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 3 heures, et la quantité du colorant adsorbé par le chitosane-bentonite à l'équilibre est d'environ 104.68 mg/g. cela peut être expliqué par, qu' à partir d'équilibre la surface spécifique du biosorbant est saturée. On constate que le temps optimal est obtenu qu'à partir du 3h.

### X.5.Effet de la vitesse d'agitation :

Les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant sont représentées sur la figure 17:

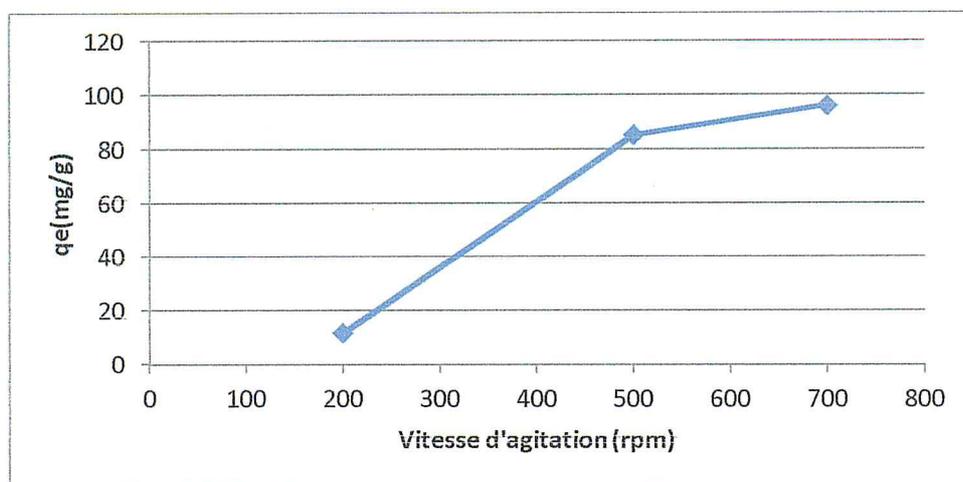


Figure 17 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption.

La figure 17, représente la quantité du colorant adsorbé par les billes de chitosane – bentonite en fonction de la vitesse d'agitation . La vitesse a été variée de 200 à 700rpm. Les résultats représentés sur la figure 17, montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 700rpm fait augmenter la capacité d'adsorption . Nous considérons qu'il y a une vitesse d'agitation optimale, suffisante pour favoriser le contact entre les particules des billes de chitosane - bentonite et les molécules de colorant .

### X.6.Effet de la force ionique :

Les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de la force ionique sur l'adsorption du colorant sont représentées sur la figure 18:

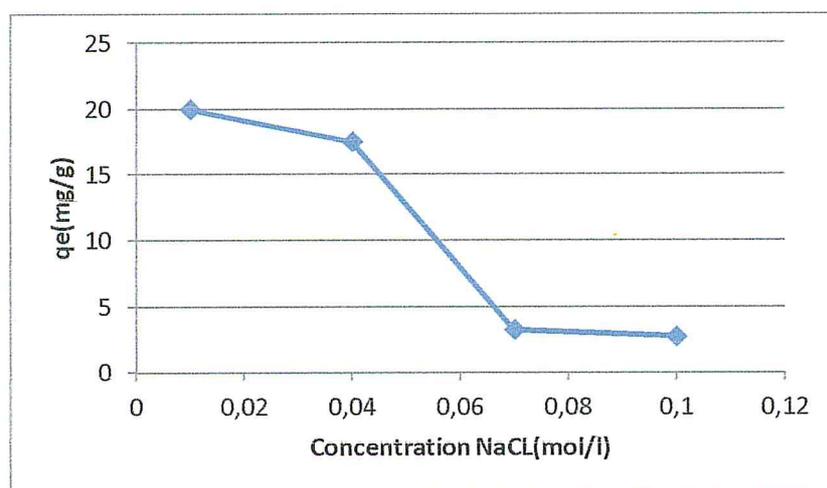


Figure 18 : Effet de la force ionique sur l'adsorption.

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.

D'après les résultats de la figure 19, l'ajout de NaCl à 0,01 à 0.1M a conduit à la diminution de l'adsorption du colorant. L'accroissement de la force ionique diminue la capacité d'adsorption, quand il y a attraction électrostatique entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant[53].

### XI. La désorption :

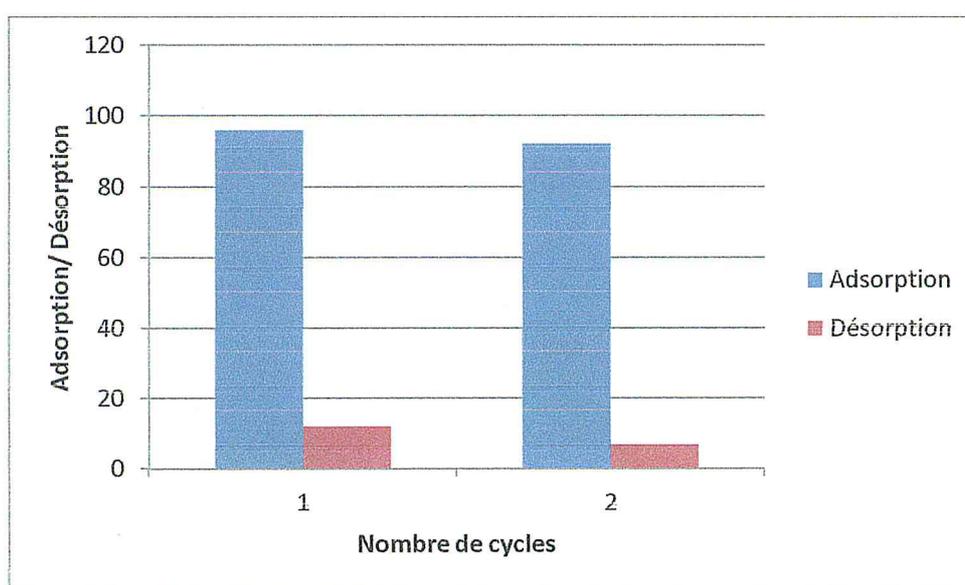


Figure 19: Nombres de cycles d'adsorption/désorption du chitosane réticulé.

Les résultats de la figure 19 montrent qu'il y a très peu de désorption. On peut noter que la capacité d'adsorption lors de la réutilisation du composé régénéré diminue progressivement (de 96.01% dans le premier cycle à 92.76% dans le deuxième cycle).

Le chitosane est un polymère cationique, le vert malachite est un colorant aussi cationique, donc il va y avoir une formation des liaisons hydrogène entre le groupement amine  $\text{NR}_2$  de colorant et les groupement hydroxyles (OH) du chitosane. Ce qui rend la désorption de vert malachite est difficile et la régénération dans NaCl est faible.

## XII. Caractérisation des billes de chitosane de chitosane non réticulés et non réticulé :

### XII.1. Par FTIR :

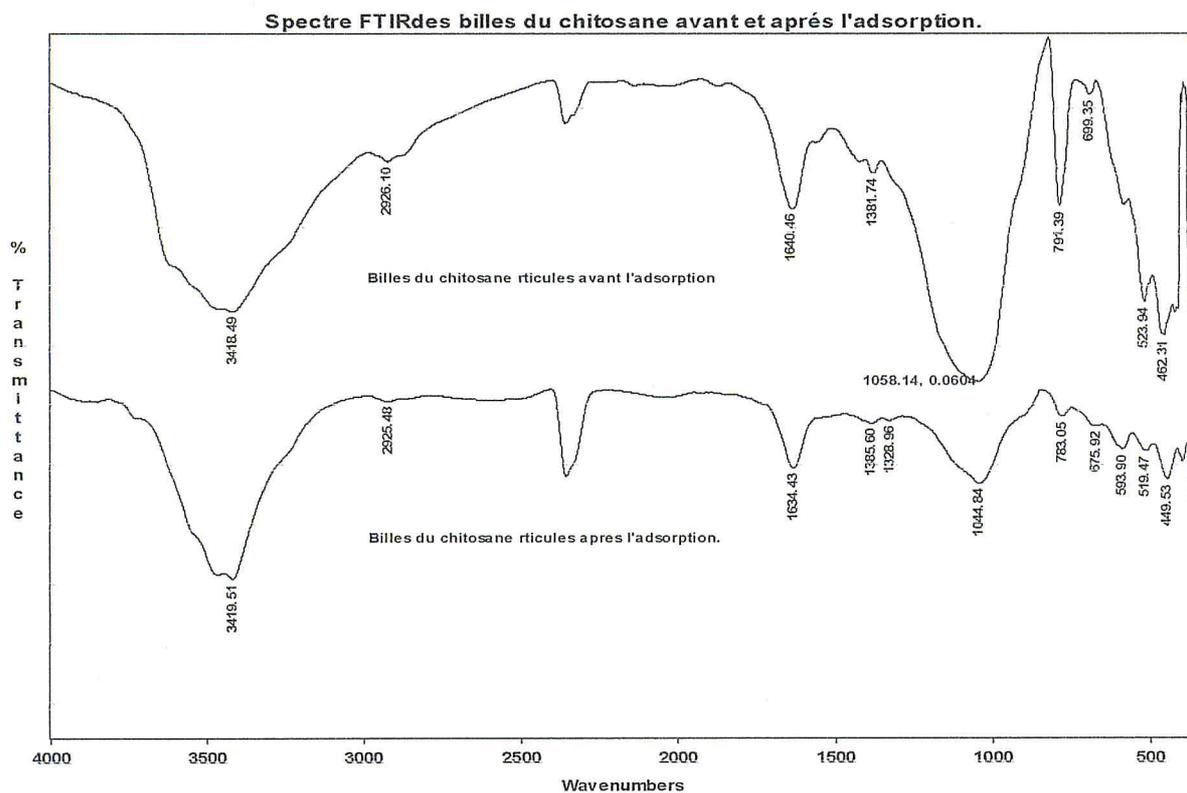


Figure 20 : Spectre FTIR des billes du chitosane avant et après l'adsorption.

D'après le spectre ci-dessus, on voit toujours les pics caractéristiques du chitosane et de l'argile activée, mais aussi l'apparition des épaulements du colorant (vert malachite) au niveau des régions  $500-1500\text{ cm}^{-1}$  et  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ .

## Conclusion

Ce travail a pour but de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crustacées) pour aboutir à un biopolymère le chitosane. Ce dernier qui extrait de la chitine a été mélangé à une argile la bentonite pour les utiliser comme supports naturels dans l'adsorption de colorants.

Les principaux résultats qu'on peut tirer de ce travail sont les suivants :

Le chitosane est un aminopolysaccharide obtenu par la désacétylation de la chitine avec un degré de désacétylation appréciable (86.47%), a montré une grande efficacité dans l'élimination des colorants et peut être utilisé comme adsorbant dans les procédés de décoloration car il possède une forte capacité à se lier à une large gamme de colorants.

La modification chimique du chitosane a apporté un plus car elle permet d'élargir ses domaines d'applications. De plus elle ne change pratiquement ni le squelette de la macromolécule, ni ses propriétés physico-chimiques.

L'augmentation de la cristallinité des billes du chitosane, après la réaction de réticulation a été démontré par les tests de solubilité, de gonflement et du teneur en humidité et cela aurait pu être confirmé par des diffractogrammes de rayons X.

Les expériences d'adsorption du vert malachite ont montré l'importance de plusieurs paramètres tels que : le pH, la concentration initiale, le rapport massique chitosane/bentonite, le temps de contact , la vitesse d'agitation , la force ionique et la désorption.

A partir des résultats que nous avons obtenu, nous pouvons préconiser que le mélange chitosane-bentonite présente une plus grande aptitude à fixer les colorants par rapport au chitosane seul et à la bentonite seul, ceci peut être du à l'existence d'un effet de synergie entre les deux sorbants.

## *Références*

- [1] N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel. Thèse doctorat. Université Agadir (Maroc). (2008).
- [2] B.Benguella : Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, juin 2009.
- [3] H.Liu , F. HHP, Characterization of electrostatic binding sites of extra cellular polymers by linear programming analysis of titration data. *Biotechnology and Bioengineering*, 80 (2002) 11-806.
- [4] F. Mourad :Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique.Mémoire magister , Université Mouloude Mammri Tizi-Ouzou(2012) 34-42 .
- [5]M.G. Peter: Chitin and chitosan from animal sources. *Biopolym*, 6 (2002) 481-574.
- [6]G.A.F.Roberts, Structure of chitin and chitosan. In: *Chitin chemistry*, edited by G.A.Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. (1992) 1-53.
- [7] Tolaimate , A,Desbrieres J.,Rhazi M.A.Alagui : Contribution to the preparation of chitins and chitosans whith controlled physico-chemical property . *polym* ,44 (2003) 7939-7952.
- [8] F. Shahidi and R.Abuzaytoun; Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res*, 49 (2005) 93-135.
- [9] R. Vieira, E. Guibal, E.A. Silva, M. Beppu: Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury ions on natural and crosslinked chitosan membranes, *Adsorption* 13 (2007) 603–611.
- [10] E .Nugraha : Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, juin (2006).
- [11] K. Kurita, Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans,*Mar.Biotechnol.*8 (2006) 203–226.



[12] E.A. Baldwin , M.O.Nisperos-carriedo , and R.A.Baker : Use of edible coating to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Food Science and Nutrition*, 35 (6) (1995) 509-523.

[13] C.Caroline , A.Rachel et R. Marguerite , Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane. *L'actualité chimique* N° 294–février, (2006).

[14] J. Zohuriaan, M.Mehr, *Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization*, *Iranian Polymer Journal* 14 (3) (2005) 235-265.

[15] H.K.NO, K.S. Lee, S.R. Meyers, Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products. *JFS: Journal of Food science – Vol.65, N° 7*, (2000).

[16] M.Rinaudo, M.Milas and P. Le Dung, Characterisation of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int. J. Biol. Macromol* ,15 (1993) October.

[17] M.G.Peter :Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. *J.M.S.-Pure Appl. Chem*,A32 (1995) 629-640.Références bibliographiques 106

[18] W.Wang and D. Xu, Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degree of deacetylation, *Int. J. Biol. Macromol*, 16 (3) (1994) 149-152.

[19] B.Pejić , M.Vukcević , M.Kostić , P.Skundrić : Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by short hemp fibers: effect of chemical composition, *J. Hazard. Mater.* 164(2009) 146–153.

[20] G. Berth , H. Dautzenberg et M. G. Peter, Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 36 (1998) 205-218.

[21] H.Zemmouri , Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux usées. Thèse de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole nationale polytechnique, Alger (2008).

[22] M.L Duarte, M.C. Ferreira, M.R. Marvao, J. Rocha : An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosane by FTIR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules* 31 (2002) 1-8.

- [23] L.Pyet :Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane-relation avec les propriétés diffusionnelles de macromolécule dans ces biogels. Thèse doctorat .Université Paris 7-Denis Diderot (2005)
- [24] M. Kedou : Elabrati on ,caractérisation et application de membranes de polymères à base de chitosane .Mémoire magister , Université de M'Hammed Bougarra, Boumerdes(2008).
- [25] K.Batouch : Intercalation de liquide ioniques dans les argiles .Mémoire magister. Université de Constantine (2010).
- [26] A. Benchaaban : Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat, université Louis Pasteur – Strasbourg (2006).
- [27] N.Bougdach : Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite .Memoire magister.Université 20 aout 55.Skikda (2007).30-42.
- [28] F. Wypych and K. Gundappa S. rayana.: Clay Surfaces Fundamentals and Applications. Édition ELSEVIER(2004).
- [29] H. Zollinger : Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2 nd Ed, VCH, 1991.
- [30] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette:Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [31] J.C.Greene , G.L. Baughman : Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 (1996) 23-30.
- [32] L.W.Little, M.A.Chilling worth : In Reports on selected dyes and their effect, Editor :American Dye Manufacturers Institute, New York 1974.
- [33] A.E. Clarke ,R. Anliker : Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag. Berlin.
- [34] R. Morin et C.Boucher: L'aquicole. Le Bulletin de l'Association des aquaculteurs du Québec (2005).

[35] S. Mekahlia: le complexe chitosane – cuivre (II): synthèse , caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne .Mémoire de magister .université de saad dahleb de Blida (2007).

[36] E. Assaad: Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition . Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec à Montréal (2006).

[37] 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 134 (2008) 62-72.

[38] M.Ben M'Barek: Application des bentonites du Paléogène du Nord-Est de la Tunisie comme adsorbant . Tunis (EPCOWM'2002)162-167.

[39] M. Lourdes. P. Dalida a,V. Ana . A.Mariano , M.Cybelle, A. Futralan , B.Chi-Chuan Kan C.Wan-Chi Tsai ,B. Meng-Wei Wan : Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite .Carbohydrate polymers 83(2011)528-536.

[40] 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) 80–386.

[41] 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.

[42] 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 properties of chitosan beads. Bioresource Technology 99 (2008) 7377-7382.

[43] Z. Bekci, Cosan , Ozveri, Yoldas, Seki, K. Yurdakoc: Sorption of malachite green on chitosan bead . Journal of Hazardous Materials 154 (2008) 254–261.

[44]Y. Wang, L. Zeng, X. Ren, H. Song and A. Wang: Removal of Methyl Violet from aqueous solutions using poly (acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgitite composite Journal of Environmental Sciences 22 (2010) 7-14.

[45] A.W.M. Ip, J.P. Barford, G. McKay: Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009) 32–38.

[46] 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.

[47] 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.

[48] H. Barreteau, C. Delattre, P. Michaud: Production of Oligosaccharide as promising New Food Additive generation. *Food Technology and Biotechnology*, 44, (2006) 323-333.

[49] 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.

[50] 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) 73-3049.

[51] B. Soufiane: Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère (PEBD)-montmorillonite de maghnia modifiée organiquement. Mémoire de Magister. Université Mohamed Boudiaf- M'Sila (2000).

[52] 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.

[53] 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.

## *Annexe*

### **I .Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une technique d'analyse qui est liée aux propriétés de vibration des liaisons interatomiques. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance.

L'analyse par spectroscopie IRTF s'effectue sur des pastilles de KBr, 0.001 mg de la poudre dans 250 mg de KBr. Le spectre IRTF de chaque échantillon est enregistré à la température ambiante dans l'intervalle 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **II .Degré désacétylation :**

#### **II.1.Par FTIR :**

Pour déterminer le DD par FTIR en utilisant l'équation suivante :

$$DD = 87.9 - [ 3(A_{1655} / A_{3450})] \quad \text{Eq.11}$$

- $A_{1655}$  = L'absorbance de la bande amide I à 1637  $\text{cm}^{-1}$ .
- $A_{3450}$  = L'absorbance de la bande hydroxyle à 3447  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **II.2.Dosage potentiométrique :**

On détermine DD par dosage potentiométrique par l'équation de Broussignac ,Muzzarelli, Tolaimate et al suivante :

$$DD = \frac{203*(V_2 - V_1)*N}{m + 42*(V_2 - V_1)*N} * 100 \quad \text{Eq.12}$$

avec:

- $N$  : est la normalité de la solution de NaOH (mole/L) ;
- $V_1$  et  $V_2$  sont les volumes équivalents de NaOH comme présenté dans la figure 3.5 (L) ;
- $m$  : est la masse du chitosane (g) ;
- 203 (g/mole) est la masse moléculaire du monomère acétylé;
- 42 (g/mole) est la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

### III .Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité  $i_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité  $i$  du faisceau initial .

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon . l . C$$

Avec:

- $A$  : Absorbance.
- $\varepsilon$  : coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore).
- $l$  : épaisseur de la cellule optique.
- $C$  : la concentration de soluté.

