

MA 540 69 -1

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté Des Sciences

Département de chimie



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

Spécialité : Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques

Option : Chimie Organique

THEME

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA CHITINE ET
DU CHITOSANE ET APPLICATION DU CHITOSANE
RETICULE DANS L'ELIMINATION D'UN COLORANT
ANIONIQUE**

Par

MOHAMED BELKEBIR Kenza

Soutenu le 07/10/2013 devant le jury :

Y. Bal	Professeur USDB	Président
A. Ait Yahia	Chargé de cours USDB	Examineur
B. Bouzid	Professeur USDB	Promoteur

MA-540-69-1



ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو: تقييم إمتزاز الشيتوزان المعدل مع البنتونايت المنشط تجاه صبغ الأيونية.

في هذا العمل قد تم اتباع قسمين: تحضير الشيتوزان بواسطة ديزسيتيلايون لمادة الكيتين المستخلصة من قوقعة الجمبري تليها تفعيل البنتونيت ثم قمنا بتحليل كل من الممتزات المتحصل عليها بالاشعة تحت الحمراء، درجة الديزسيتيلايون للشيتوزان المتحصل عليها هي 86.84%. ثم يطلب مرحلة لتعديل الكيثوزان مع البنتونيت المنشط على شكل كريات لامتصاص الصبغة الأيونية التي هي خضرة البروموكريزول. هذه الكريات لقد تمت دراستها من ناحية درجة الانتفاخ، والرطوبة الذوبان والكثافة و المحتوى المائي وأخيرا قمنا بتحليل هذه الكريات بالاشعة تحت الحمراء.

كلمات المفتاح: كيتين، الشيتوزان، الكريات تشابك البنتونيت الامتزاز، صبغ انيوني. خضرة البروموكريزول

Résumé

Le principal objectif de cette étude est l'évaluation du pouvoir adsorbant du chitosane modifiée avec de la bentonite activée vis-à-vis d'un colorant anionique.

Dans ce travail deux parties ont été suivies : la synthèse du chitosane par la désacétylation de la chitine extraite à partir des carapaces de crevettes, suivie de l'activation de la bentonite. Les deux adsorbants obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie FTIR, le degré de désacétylation du chitosane obtenu est de 86,84 %. Ensuite une étape de modification du chitosane par la bentonite activée préparés sous forme des billes a été entreprise dans le but de tester l'adsorption du colorant anionique qui est le vert bromocrésol. D'autres paramètres tels que le taux de gonflement, humidité, solubilité, densité et la teneur en eau ont également été étudiés. La spectroscopie FTIR a été utilisée pour caractériser les matériaux obtenus.

Mots clé : chitine ; chitosane ; billes ; réticulation ; bentonite ; adsorption ; colorant anionique, vert bromocrésol

Abstract

The main objective of this study is to assess the chitosan adsorptive power modified with activated bentonite in relation to an anionic dye. In this work two parts have been followed: the synthesis of chitosan by deacetylation of chitin extracted from shrimp shells, followed by activation of the bentonite. Both resulting adsorbents were characterized by FTIR spectroscopy, and the degree of deacetylation of chitosan was found to be 86.84%. Then a chitosan modifying step involving activated bentonite was undertaken resulting in beads formation. This material was subsequently tested for the adsorption of the anionic dye bromocresol green. Other parameters such as the degree of swelling, moisture, solubility, density and water content were also studied. FTIR spectroscopy was used to characterize the materials obtained.

Keywords: chitin, chitosan, balls, crosslinking, bentonite, adsorption, anionic dye, bromocresol green

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM), département de chimie faculté des sciences, Université Saad Dahleb de Blida sous la direction de Madame K. El-achaache, que je tiens à la remercier pour ses encouragements, sa disponibilité et sa diligence, m'ont été d'une aide précieuse pour l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement à mon directeur de mémoire monsieur B. Bouzid pour son dévouement et son engagement dans ses travaux de recherche de longue haleine, et ses précieux conseils

Il est toute à mon honneur d'avoir Monsieur Y. Bal, comme président du jury que je tiens à remercier vivement pour sa présence mémorable journée.

J'exprime mes remerciements à Monsieur A. Ait Yahia, chargé de cours, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance à Monsieur R. Belal, responsable de master chimie moléculaire, de m'avoir acceptée dans son groupe et de suivre ce cursus auprès duquel j'ai énormément évolué pour son aide précieuse.

Mes remerciements vont également à S. Abbes qui m'a aidée pour la réalisation des analyses de FTIR au niveau de laboratoire.

Je remercie vivement Mlle K. Rahmani pour son aide et les conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ce travail.

Sans oublier tous mes camarades pour leurs soutiens moraux, sympathie et l'amitié ainsi que pour les agréables moments passés ensemble. Merci à Wissem, Chahra, Hayet, Imen, Asma et Khouloud sans oublier mes amis de la promo Master (II) en particulier Cherif et Khadidja et Amine, je remercie également mes amies de la chimie industriel ; Anissa et Safia ;

Un immense merci à mon fiancé pour son aide, sa disponibilité, ses conseils et pour son soutien moral à chaque instant.

Merci Papa merci Maman <3 ! d'avoir supportée et acceptée mes humeurs et mes moments difficiles et de m'avoir inculquer le sens et les valeurs de la vie !

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Chapitre I : la pollution des eaux

I- Introduction.....	3
II- Les colorants	3
III- Vert de bromocrésol.....	4

Chapitre II : chitine et chitosane

I- Introduction	5
II- Découverte de la chitine et du chitosane	5
III- Source	5
IV- Définition.....	6
IV-1- La chitine mère du chitosane	6
IV-2- Le chitosane	6
V- Structure de la chitine et du chitosane	7
VI- Fabrication du chitosane	8
VI-1- Extraction de la chitine	8
VI-2- Désacétylation de la chitine	9
VII- Caractéristiques physico-chimiques	10
VII-1-Degré de désacétylation	10
VII-2-Viscosité et poids moléculaire	11
VII-3- Solubilité	12
VII-4- Cristallinité.....	12

Chapitre III : matériaux et adsorption

I- Généralités.....	13
II- Origine de l'argile	13
III- Propriétés des argiles	14
IV- Classification et structure des minéraux argileux	14
V- Interaction bentonite / chitosane	16
VI- Adsorption	18

VII-	Nature de l'adsorption	19
VII-1-	Adsorption chimique	19
VII-2-	Adsorption physique	19

Chapitre IV : matériel et méthodes

I-	Introduction	20
II-	Extraction de la chitine	20
II-1-	Déprotéinisation	20
II-2-	Déminéralisation	21
II-3-	Décoloration	21
III-	Préparation du chitosane	21
IV-	Préparation des billes du chitosane	22
V-	Activation de la bentonite.....	22
VI-	Préparation des billes du chitosane / bentonite.....	23
VII-	Caractérisation des échantillons préparés	23
VIII-	Etude physico-chimique des billes du chitosane	24
VIII-1-	Test de gonflement et solubilité	24
VIII-2-	Etude de densité	24
VIII-3-	Teneur en eau	25
VIII-4-	Teneur en humidité	25
IX-	Expérience d'adsorption	26
IX-1-	Capacité d'adsorption	26
IX-2-	Elimination de vert bromocrésol	27
X-	Expérience de désorption	28

Chapitre V : Résultats et discussions

I-	Introduction	29
II-	Rendements du chitosane et de chitine obtenus	29
III-	Rendement de la bentonite obtenue	29
IV-	Caractérisation des échantillons préparés	30
IV-1-	Caractérisation de la chitine et du chitosane	30
IV-1-1-	Caractérisation par FTIR	30
IV-1-2-	Détermination du degré de désacétylation	33
IV-1-2-1-	Par FTIR	33
IV-1-2-2-	Par dosage potentiométrique	34

IV-1-3-	Détermination du poids moléculaire et mesure de la viscosité	35
IV-2-	Caractérisation de la bentonite	36
IV-2-1-	par FTIR	36
IV-3-	Caractérisation des billes de chitosane réticulés et non réticulés	37
IV-3-1-	Caractérisation par FTIR	37
IV-3-2-	Caractérisation physico-chimiques	38
IV-3-2-1-	Test de solubilité	38
IV-3-2-2-	Test de gonflement	39
IV-3-2-3-	Teneur en eau	40
IV-3-2-4-	Teneur en humidité	40
IV-3-2-5-	densité des billes	40
V-	Expérience d'adsorption	41
V-1-	Adsorption des colorants par le système chitosane / bentonite	41
V-1-1-	Effet du pH	41
V-1-2-	Effet de la concentration initiale du colorant	42
V-1-3-	Effet du rapport massique	43
V-1-4-	Effet de la température	44
V-1-5-	Effet du temps de contact	45
V-1-6-	Effet de la force ionique	46
VI-	Expérience de désorption	47
	Conclusion	48
	Référence	
	Annexe	

Liste des figures

Figure 1 : Structure chimique du vert bromocrésol	4
Figure 2 : Les formes du vert bromocrésol.....	4
Figure 3 : Structure chimique de la chitine (a) et son dérivé le chitosane (b).....	7
Figure 4 : Désacétylation de la chitine.....	9
Figure 5 : Les unités de répétition structurales de la chitine et du chitosane.....	10
Figure 6 : Couche octaédrique.....	15
Figure 7 : Couche tétraédrique.....	15
Figure 8 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate de classe 2 :1.....	16
Figure 9 : Intercalation des couches de chitosane dans l'espace entre les couches d'argile.....	17
Figure 10 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	18
Figure 11 : Spectre d'infrarouge de chitine et chitosane préparés.....	30
Figure 12 : Variation du pH en fonction du volume de NaOH.....	34
Figure 13 : Courbe représente la viscosité réduite en fonction de la concentration du chitosane.....	35
Figure 14 : Spectre IR de la bentonite brute et la bentonite activée.....	36
Figure 15 : Spectre IR du chitosane réticulé et non réticulé.....	37
Figure 16 : Effet du pH sur l'adsorption de vert bromocrésol.....	41
Figure 17 : Effet de la concentration initiale du vert de bromocrésol	42
Figure 18 : Effet de rapports massique sur l'adsorption de vert bromocrésol.....	43
Figure 19 : Effet de la température sur l'adsorption de vert bromocrésol.....	44
Figure 20 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du vert de bromocrésol.....	45
Figure 21 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du vert bromocrésol.....	46
Figure 22 : Expérience de la désorption.....	47

Liste des tableaux

Tableau 1 : Masses des carapaces utilisées et masses de la chitine et du chitosane préparées ainsi les rendements obtenus.....	29
Tableau 2 : Les degrés de désacétylation et de d'acétylation du chitosane à partir différentes sources de chitine.....	33
Tableau 3 : Effet de solubilité des billes du chitosane réticulés et non réticulés.....	38
Tableau 4 : Gonflement des billes de chitosane avant et après réticulation dans différents supports.....	39
Tableau 5 : Teneur en eau des billes du chitosane réticulés et non réticulés.....	40
Tableau 6 : Teneur en humidité des billes du chitosane réticulés et non réticulés.....	40
Tableau 7 : Densité des billes des adsorbants.....	40

Introduction

Introduction

La qualité de l'eau à travers les âges, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'eau, qui est menacée pour une grande partie, par l'activité humaine.

La qualité de cet élément vital est en détérioration perpétuel à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Parmi les matières qui représentent un risque potentiel pour la nature sont les métaux lourds ; les colorants, qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination de ces micropolluants. L'adsorption est l'une des techniques la plus utilisée pour cette élimination. Les recherches sont 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 et biorésorbables, deux propriétés primordiales. [1]

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des colorants par le mélange chitosane/bentonite billes.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des colorants et leurs impacts néfastes sur l'environnement ainsi que le choix du colorant,

Le deuxième chapitre et d'une manière succincte est consacré à la description des recherches, découverte de l'origine de la chitine et du chitosane dans la nature. Une bonne partie de ce chapitre est consacré à la préparation du biosorbant et leurs différentes caractéristiques physico-chimiques

Le troisième chapitre est subdivisé en trois thèmes

- Description de la bentonite et classification
- Modification du chitosane par les particules activées de la bentonite,
- En dernier point on fait présenter le principe de l'adsorption

Introduction

Le quatrième chapitre est une partie expérimentale qui présente la préparation des biosorbants (adsorbants), le chitosane et la bentonite activée et la préparation du mélange chitosane/bentonite sous forme des billes, ensuite les échantillons synthétiser sont caractérisées par des méthodes tels que FTIR, dosage pH-métrique ..., et les billes sont étudiées du point vue de leurs taux de gonflement, solubilité, humidité, densité et teneur en eau. La dernière étape de ce chapitre est consacrée à l'application les billes du chitosane modifiées avec la bentonite activée pour l'élimination du colorant, ce colorant est influencé par plusieurs paramètres tels que : le pH- le temps de contact- la masse de l'adsorbant- la concentration initiale du colorant- la température et la force ionique ces paramètres ont été appliqués au but d'optimiser la capacité d'adsorption du colorant.

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

Chapitre I : Pollution des eaux

Chapitre I : Pollution des eaux

I- Introduction :

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre. [2]

Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, agro-alimentaires, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques et adjuvants chimiques [3]

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation. Ces colorants peuvent être cancérigènes et toxiques. [4]

Pour parer à cette situation, plusieurs méthodes de décontamination ont été développées, Nous citons à titre d'exemples : l'adsorption, l'échange d'ions, floculation-coagulation ...etc.

Dans ce cas les eaux usées provenant de l'industrie des textiles et de transformation doivent être traitées avant leur rejet dans l'environnement.

Dans ce travail nous présentons l'élimination de ces colorants par la méthode d'adsorption par le chitosane

II- Les colorants :

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. [5] Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées. Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît.

Chapitre I : Pollution des eaux

On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière, d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée. Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité.

Parmi les classes des colorants, on présente dans ce modeste travail un des colorants anioniques qui est le VBC (vert bromocrésol). Ce colorant est soluble dans l'eau grâce à son groupement sulfonate.

III-Vert bromocrésol :

Vert bromocrésol un colorant anionique (acide)

- Formule brute : $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$
- Masse molaire : 698,014 g/mol
- $\lambda_{max} = 616 \text{ nm}$

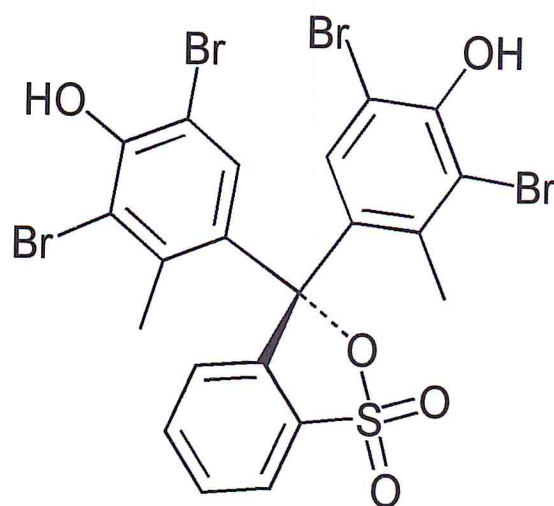


Figure 1: Structure chimique du vert bromocrésol

En solution aqueuse, le vert de bromocrésol existe sous deux formes :

- ✓ La forme acide monoanionique (jaune)
- ✓ La forme déprotonée dianionique (bleue) qui est stabilisée par résonance

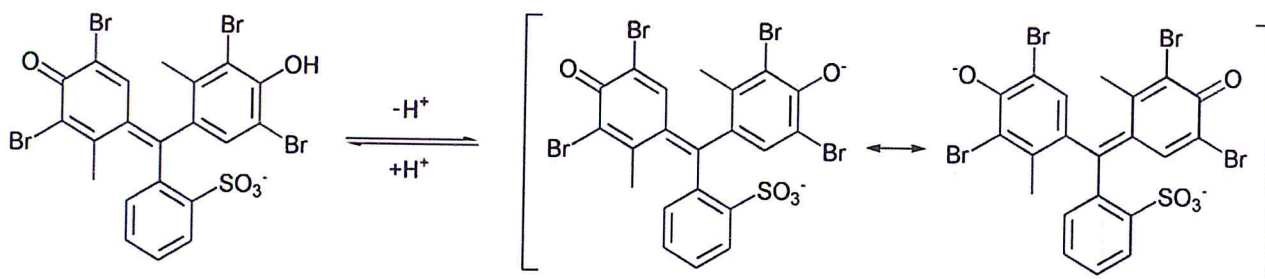


Figure 2 : Les formes du vert bromocrésol

Chapitre II : Chitine et chitosane

Chapitre II : Chitine et Chitosane

I- Introduction :

il est connu que la chitine et le chitosane (collectivement appelés les substances chitineuses), sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable. Du fait que la chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Ils sont donc biodégradables et bio résorbables. Ces deux propriétés sont primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

II- Découverte de la chitine et du chitosane :

En 1811 le professeur 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 acides. Une douzaine d'année plus tard, en 1823 la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptères) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec « *Kitos* » qui signifie l'enveloppe).

En 1884 la chitine est isolée mais ce n'est qu'en 1930 sa structure chimique est établie par Zeichmeister et Zoth.

Aujourd'hui, la chitine est obtenue principalement des sous-produits de pêche des crustacés qui en contiennent de 20-50% sur base sèche.

Ce n'est qu'en 1859 le professeur Charles Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin utilisant le KOH concentré à une température élevée, après ce traitement on obtient la désacétylation de la fonction amine. Cette substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. En 1894 cette substance a été nommée chitosane par le professeur Hoppe-Seyler (soit 83 ans après la découverte de la chitine)

III- Source :

Bien que les sources potentielles de la chitine soient très nombreuses, elle est essentiellement produite à partir des carapaces des crustacés et notamment à partir de celles des crabes, des crevettes et des homards. 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. [6]

Chapitre II : Chitine et Chitosane

Les carapaces contiennent également des pigments tels que les caroténoïdes et astaxanthine qui peuvent également être valorisés. [7]

Pendant longtemps, ces déchets n'étaient pas recyclés et étaient simplement rejetés à la mer après décorticage, créant de sérieux problèmes de pollution au voisinage des sites de production. Donc, la récupération de ces déchets pour fabriquer la chitine et le chitosane est économiquement faisable.

Concernant la source du chitosane, il est peu répandu dans la nature que la chitine. Il se trouve dans certains champignons, les zygomycètes, et dans la paroi abdominale des reines de termites. Le chitosane est donc obtenu par N-désacétylation partielle de la molécule de chitine.

IV- Définition :

IV-1- La chitine mère de chitosane :

La chitine est un polysaccharide linéaire naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle est constituée de N-acétyl D-glucosamine liées entre eux par une liaison β -(1-4) [8]. Elle possède une structure chimique similaire à celle de la cellulose, la différence réside dans la substitution du groupement hydroxyle en position C2 par un groupement acétamide (NHCOCH_3) [9].

IV-2- Le chitosane :

Le chitosane est un polysaccharide linéaire formé d'unités D-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques et de N-acétyl-D-glucosamine. Ce dernier est un dérivé obtenu par désacétylation partielle de la chitine. Autrement dit, le chitosane est la chitine suffisamment désacétylée.

Ce dernier est un polymère polycationique non toxique, biodégradable et biocompatible, soluble dans les acides organiques dilués sous forme de gel chargé positivement. Le chitosane a donc des propriétés chimiques et biologiques utilisables dans de nombreuses applications industrielles, médicales et environnementales

Il est aussi bactériostatique et fongistatique. Sa grande caractéristique est son étonnante capacité d'absorption des ions métalliques lourds. Il est plus populaire que sa mère, la

Chapitre II : Chitine et Chitosane

chitine, car il est soluble dans les solutions acides. Par contre, il devient insoluble lorsque le pH est supérieur à 6,0 – 6,5.

Ce dernier sera souvent conditionné sous forme de film ou de billes afin d'augmenter sa surface d'échange en adsorption ou pour des applications particulières. [10]

V- Structure de la chitine et du chitosane :

La chitine et le chitosane ont la même structure chimique, elle consiste en un enchaînement linéaire d'unités de N-acétyl- β -D-glucosamine ou de β -D-glucosamine liées en (1 \rightarrow 4) : [10]

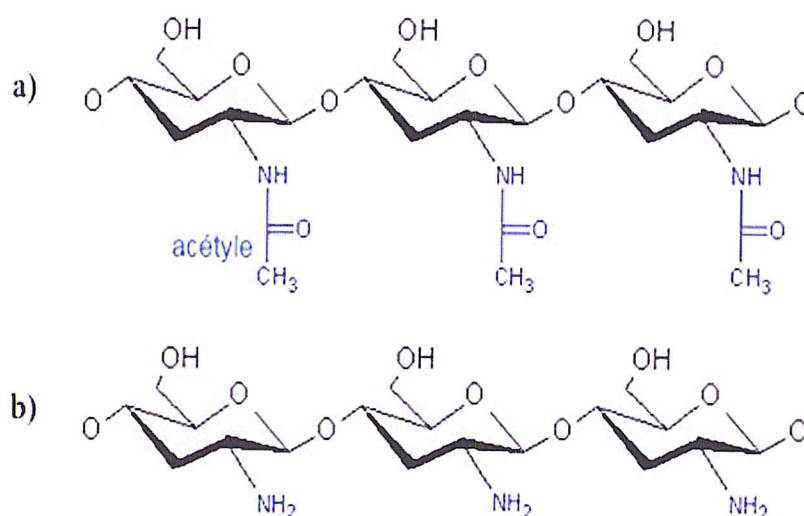


Figure 3: Structure chimique de la chitine (a) et son dérivé le chitosane (b)

VI- Fabrication du chitosane :

En premier pas on doit extraire la chitine à partir de crustacés des carapaces des crevettes

- **VI-1- Extraction de la chitine :**

Pour obtenir une bonne chitine on doit bien séparer les constituants des crustacés (garder la tête, la partie abdominale et la queue) laver et sécher après on broie au mixeur (poudre fine) après cela on passe aux étapes d'extraction :

VI-1-1- Déproteïnisation :

Dans la nature la chitine se trouve en association avec les protéines (chitinoprotéine), pour les éliminer un traitement basique est suffisant. D'une manière générale la déproteïnisation se fait sous l'action des solutions de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄, de concentrations de 0,1 à 5 mol.L⁻¹. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est souvent utilisée pour dissoudre les protéines, à un temps de réaction varié de 0,5 à 72h et à une température de 65 à 100 °C.

N.E. Suyatma a rapporté que 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. [6]

VI-1-2- Déminéralisation :

Le carbonate de calcium est le principal composant minéral de la coquille. Pour le retirer, un traitement d'acide dilué est utilisé.

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique à des concentrations de 1 à 10 mol.L⁻¹. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à température ambiante.

Pendant le processus de déminéralisation, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone



N.E. Suyatma a recommandé d'utiliser une anti mousse commerciale contenant 10% de solution de silicone active. [6]

Chapitre II : Chitine et Chitosane

VI-1-3- Blanchiment :

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Fox en 1973 a détecté un dérivé de β -carotène solidement relié à la chitine de l'exosquelette des crabes rouges. Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO_4 , NaOCl , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou H_2O_2). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes. [6]

VI-2- Désacétylation de la chitine :

L'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable. Toutefois l'étape la plus délicate reste la désacétylation. Elle nécessite la substitution du groupement acétyle par un atome d'hydrogène pour aboutir au chitosane, ce qui peut réduire la longueur de la chaîne du polymère. [11] Pour éviter ce problème, l'utilisation du thiophenolate de sodium a été proposée.

En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosanes à partir d'une même chitine.

L'objectif idéal de désacétylation est de synthétiser un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué tels que : (acide acétique, lactique, citrique,...). [8]

La désacétylation est généralement effectuée par un traitement basique avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (40 – 50 %), à une température supérieure ou égale à 100°C , pendant au moins 30 minutes, pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine. Suivant la réaction :

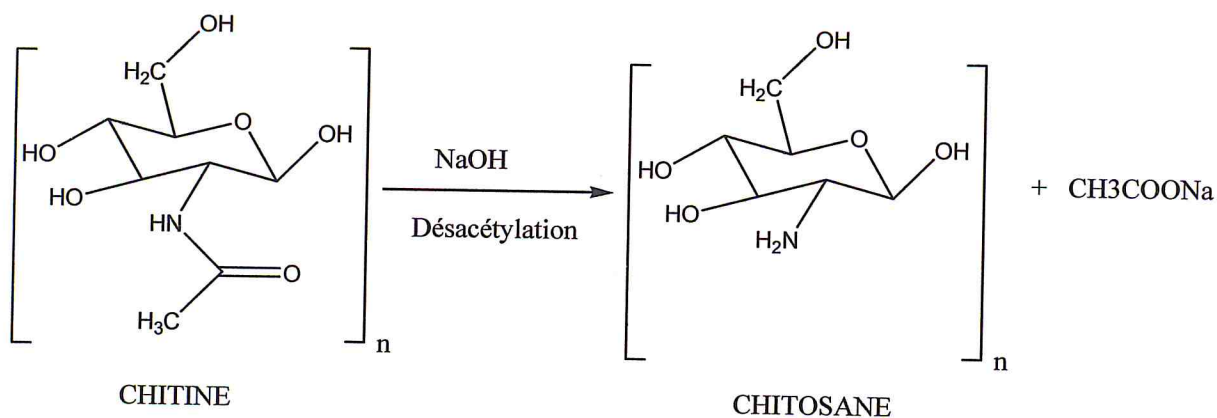


Figure 4 : Désacétylation de la chitine.

VII- Caractéristiques physico-chimiques :

VII-1- Degré de désacétylation (DD), degré d'acétylation (DA) :

La chitine et le chitosane se différencient par la proportion des unités acétylées présentes dans le copolymère, appelée aussi le degré d'acétylation (noté DA) [6].

Le degré d'acétylation est le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé il se présente par la relation suivante : [12]

$$DA = 100\% - D\% \text{ N - désacétylation}$$

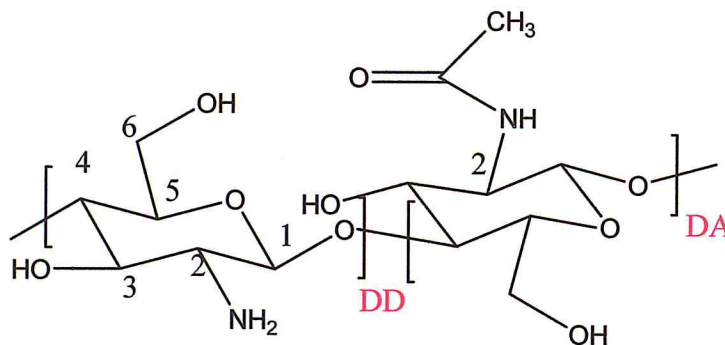


Figure 5 : Les unités de répétition structurales de la chitine et du chitosane

En conséquence, nous appellerons chitosane tout échantillon avec des degrés d'acétylation résiduels ($DA \leq 30\%$ et $DD > 70\%$) [6].

Le degré de désacétylation (DD) est l'un des propriétés les plus importants du chitosane on peut le déterminer à partir de plusieurs méthodes tels que : [8,11,12]

Sur des échantillons solides :

- La spectroscopie infra rouge (IR)
- La RMN solide
- L'analyse élémentaire

Sur des échantillons en solution :

- Dosage U-V
- RMN liquide

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

- Dosage conductimétrique
- Dosage potentiométrique

Chapitre II : Chitine et Chitosane

Cependant la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR tels que le DD est déterminé en utilisant la formule :

$$DD = 87,8 - \left[3 * \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \dots [13]$$

- $A_{1655} \text{ cm}^{-1}$ est l'absorbance au nombre d'onde 1655 cm^{-1} (Amide I 1655 cm^{-1})
- $A_{3450} \text{ cm}^{-1}$ est l'absorbance au nombre d'onde 3450 cm^{-1} (Hydroxyle 3450 cm^{-1})

VII-2- La viscosité et le poids moléculaire :

La mesure de la viscosité du chitosane permet d'avoir une idée approximative de la longueur des chaînes polymérique.

Plus la viscosité est élevée, plus la chaîne polymérique est longue. La viscosité de chitosane en Centipoise (cps) tels que : $1 \text{ cps} = 1 \text{ mPa.s}$

La viscosité η dépend de la température et de la concentration. Plus la température est élevée plus la viscosité η chute plus la masse moléculaire M diminue ($\eta = kM^a$), ce qui affecte la solubilité du chitosane

Par contre la variation de la concentration de NaOH n'affecte pas la masse moléculaire M [14]

Il existe différentes méthodes, la plus utilisée étant la viscosimétrie utilisant la relation de Mark-Houwink et Sakurada :

$$[\eta] = K.M^a \dots [11]$$

$[\eta]$: viscosité intrinsèque en dL/g

K et a : constantes de Mark-Houwink

M : poids moléculaire en daltons

K et a ont différentes valeurs selon le solvant employé, le PH, le DD, la température et la concentration du chitosane dissout. 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 MHS. [11]

Chapitre II : Chitine et Chitosane

Le chitosane est disponible sous forme des solutions, granules, poudre et fibre. Il a une grande masse moléculaire qui varie entre 50 à 1000 kDa selon la source et le procédé de préparation. [15]

VII-3- Solubilité :

La chitine est insoluble dans l'eau et dans presque la totalité des solvants organiques.

Le chitosane est typiquement insoluble dans l'eau et les solutions alcalines. Il est cependant, soluble dans les solutions minérales ou organiques diluées, excepté dans l'acide sulfurique et à un moindre degré dans l'acide phosphorique.

Ce dernier est soluble sous sa forme saline dans les milieux aqueux pour des pH inférieurs à 6 – 6,5 ; ce qui en accroît l'intérêt et favorise sa réactivité. [9]

VI-4- Cristallinité :

Le chitosane a une structure semi-cristalline, avec un degré de cristallinité qui dépend du degré de désacétylation. La cristallinité est maximale pour la chitine avec 0% de degré de désacétylation et pour le chitosane désacétylé à 100%.

Une cristallinité minimale est observée à un degré de désacétylation intermédiaire. Cette cristallinité se traduit par l'insolubilité de la chitine dans un milieu neutre ou acide. [15]

I- Généralités :

Les argiles dans le milieu naturel, sont des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche ; Le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat, de la topographie du milieu. [11]

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, 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. [16]

L'argile utilisée dans ce travail est connue sous le nom de bentonite, cette dernière est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grise ou légèrement bleue. [17]

II- Origine de l'argile (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).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans L'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) et de Mostaganem (M'zila). [16]

III- Propriétés des argiles :

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par leur surface (petite taille), leur structure en feuillets et leur charge négative des particules. Elles ont de ce fait de larges applications, et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc).

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. [16]

IV- Classification et structure des minéraux argileux :

Sur le plan chimique les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ (figure 6) et de couches de tétraèdres SiO_4 (figure 7) reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs. [19]

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1). Donc on peut distinguer deux classes :

- les argiles 1 :1 (1 couche tétraédrique + 1couche octaédrique)
- les argiles 2 :1 (2 tétra pour 1octaédrique).

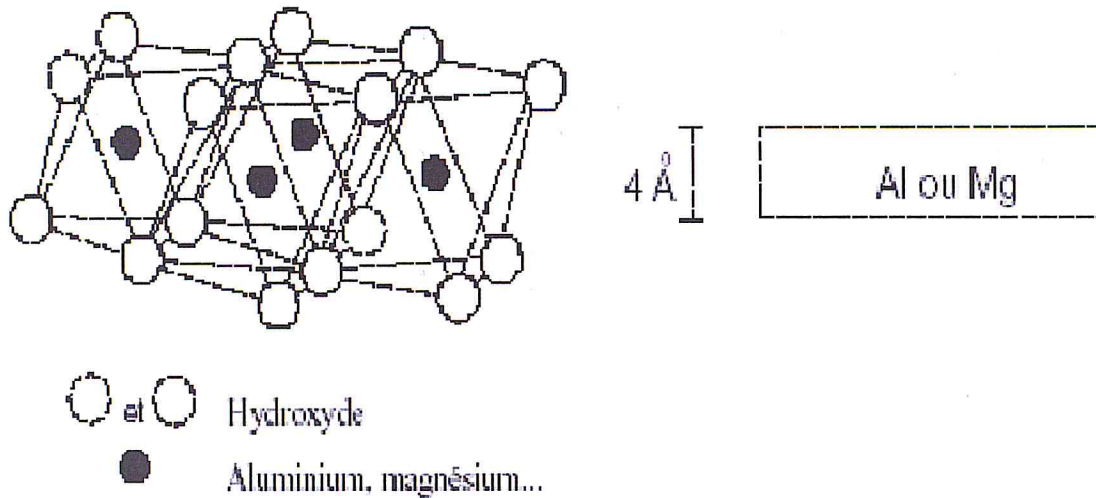


Figure 6 : Couche octaédrique

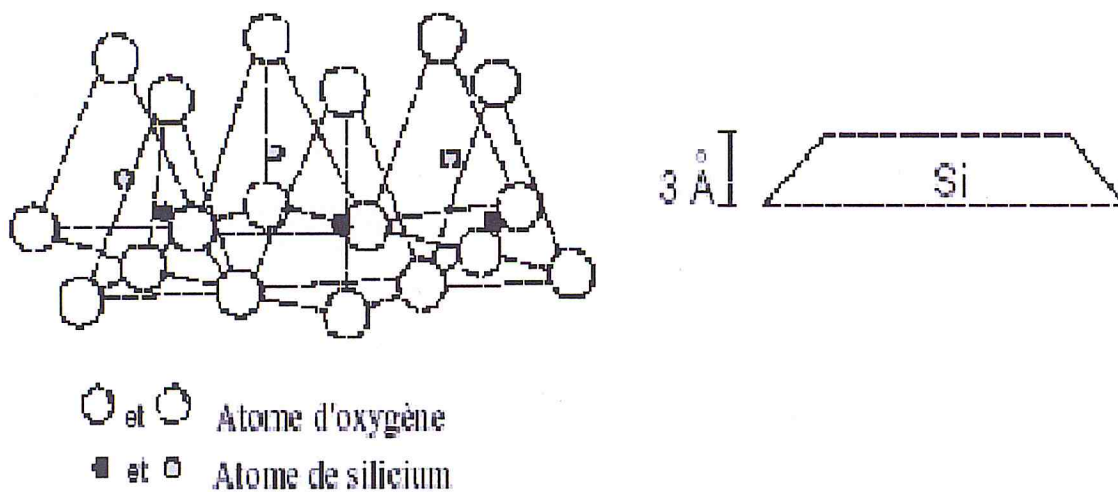


Figure 7: Couche tétraédrique

Selon Caillère et al, l'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{-2} et OH^{-} , ces anions occupent les sommets d'assemblage octaédriques (O^{-2} et OH^{-}) et tétraédrique O^{-2} . [11]

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique.

Chapitre III : Matériaux et adsorption

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédrique et tétraédrique dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (figure 8) [1]

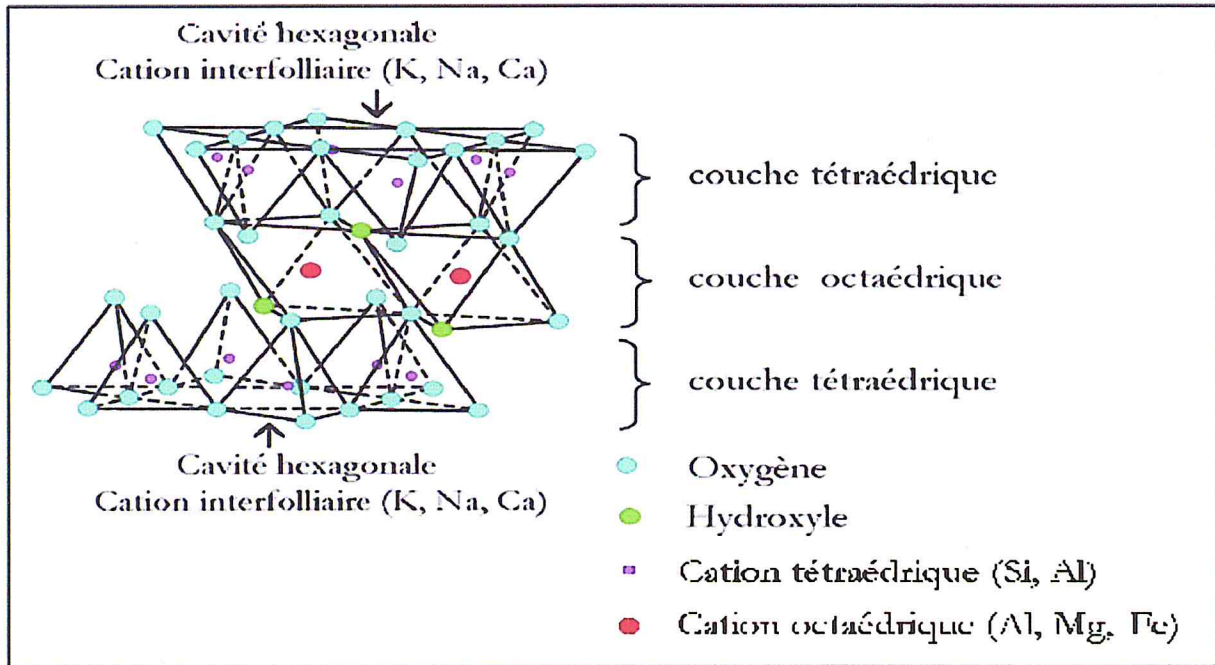


Figure 8 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate de classe 2 :1

V- Interaction bentonite / chitosane :

M. FERHAT [11], dans son travail sur (Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique) il a dit que selon Roussy et al, les interactions chitosanes / argiles peuvent varier et impliquer des mécanismes différents selon le DD du chitosane et le PH.

Il a ajouté aussi qu'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 Na^+

il a dit aussi que selon Crini et al, l'adsorption impliquerait la formation d'une couche simple ou double selon la capacité d'échange de l'argile, et 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 Na^+ par des cations $[\text{chitosane-NH}_3]^+$ [11].

Aussi Gunister et al [19] ont étudié les interactions entre la Montmorillonite/ chitosane et ont montré la première couche de chitosane est principalement adsorbée grâce à des

Chapitre III : Matériaux et adsorption

interactions électrostatiques entre les groupes chitosane- NH_3^+ et les charges négatives du MMT. La deuxième couche d'adsorption est promue par des liaisons hydrogène qui s'établissent entre le chitosane amino et des groupes-OH et le substrat de l'argile. (Figure 9)

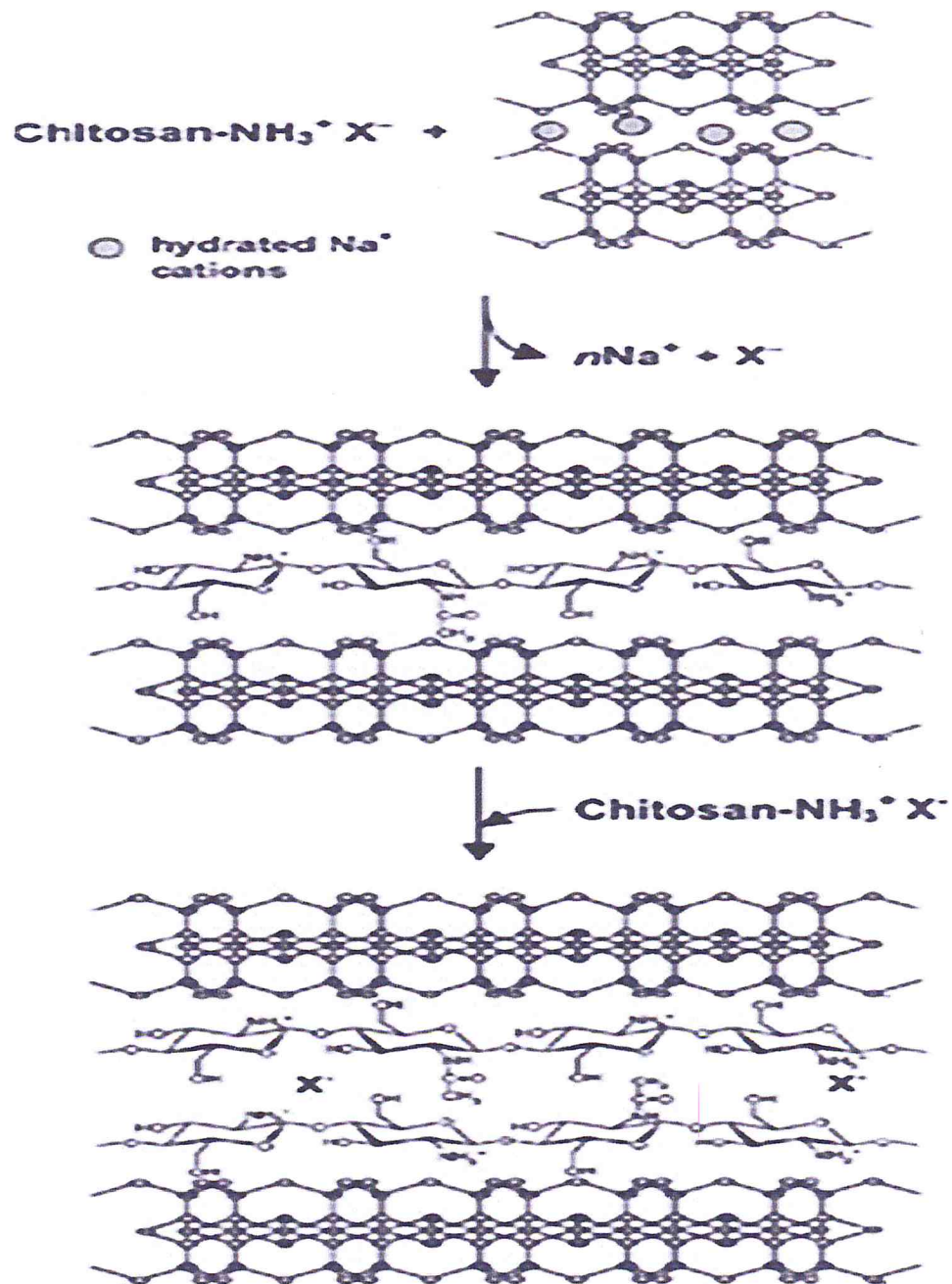


Figure 9 : Intercalation des couches de chitosane dans l'espace entre les couches d'argile

VI- Adsorption :

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption

On peut le définir aussi de cette manière :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. [18]

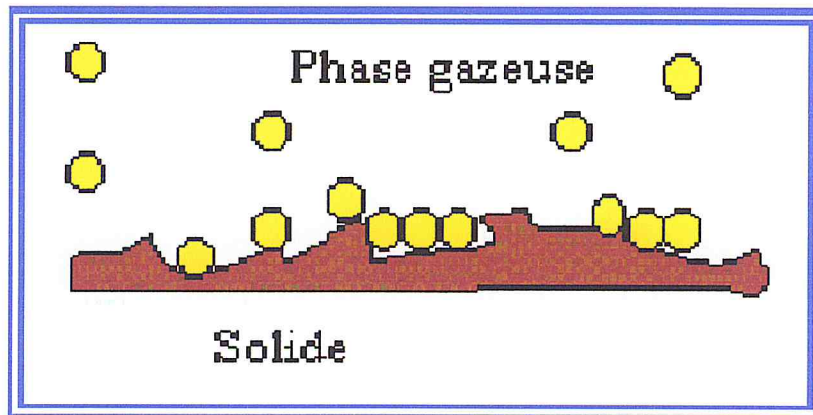


Figure 10 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

VII- Nature de l'adsorption:

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption : [18]

VII-1- L'adsorption chimique:

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées.

VII-2- L'adsorption physique:

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type « Van Der Waals »

Chapitre IV : Matériels et méthodes

Chapitre IV : Matériels et méthodes

I- Introduction :

Dans le présent chapitre nous démontrons l'aspect de l'étude technique des différentes étapes et dispositifs expérimentaux employés. La première partie consiste à décrire la méthode à suivre pour la préparation de la chitine et du chitosane, la seconde partie a trait aux modifications physico-chimiques du chitosane et la dernière partie est réservée à son application.

Tous les produits utilisés dans la partie expérimentale sont de grade analytique de source PRS Panreac, Sigma-Aldrich et Biochem Chemopharma, ils ont été utilisés tels quels sans aucune purification.

Les carapaces des crevettes proviennent d'une poissonnerie située à Blida et la bentonite brute provient d'un gisement du nord ouest algérien « Maghnia »

La mesure du poids moléculaire a été réalisée à l'aide d'un viscosimètre de type [AND Vibro VISCOSIMETER SV-10 (0,3-10000mPa)]

Un pH-mètre de type [HANNA HI 8424], a été utilisé pour les mesures du pH des solutions

Les spectres FTIR ont été enregistrés dans l'intervalle $400-4000\text{cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre de marque JASCO-4100 muni du logiciel « Win-First »

Les absorbances et les longueurs d'onde du colorant ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS à l'aide d'une cuve en quartz d'épaisseur 1cm

II- Extraction de la chitine :

Dans cette partie l'extraction de la chitine se fait à partir deux sources des carapaces de crustacés celle de la crevette et celle de langoustine

Les carapaces de la crevette et de la langoustine ont été décortiquées en séparant la partie abdominale de la queue de la tête en mettant chacune des parties dans un bécher. Ensuite les parties sont lavées avec de l'eau de robinet plusieurs fois puis les séchées à l'air libre et finalement broyées en utilisant un mixeur jusqu'à l'obtention d'une poudre fine.

II-1- déprotéinisation :

Dans un ballon Monocol les carapaces de crevettes (d'une part et langoustine d'autre part) sous forme de poudre ont été mélangées avec une solution d'hydroxyde de sodium(NaOH) à 5% dans un rapport poids:volume (1 : 8) et chauffées à reflux pendant 2h à 60°C pour éliminer les protéines restantes et autres matériaux organiques. Après la réaction, la solution obtenue est colorée et mousseuse, cette dernière est filtrée et lavée plusieurs fois

Chapitre IV : Matériels et méthodes

avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre dans le but d'éliminer NaOH, ensuite on récupère les carapaces déprotéinées puis séchées dans l'étuve à 40°C toute une nuit. [20]

II-2- Déminéralisation :

Dans cette étape on procède à la méthode de Mekahlia [21] légèrement modifiée au niveau du temps et des concentrations

Dans un bécher on mélange 2M d'HCl avec la poudre déprotéinée dans un rapport poids volume (1 : 10) sous agitation magnétique constante (au lieu de mécanique) pendant 4 heures à température ambiante.

La solution obtenue est une mousse indésirable est filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillé jusqu'à pH neutre dans le but d'éliminer le HCl, ensuite séchée dans l'étuve toute une nuit à 40°C

II-3- Décoloration :

Après les traitements acide et alcalin la chitine obtenue à partir des parties abdominale est légèrement rose, et la chitine issue à partir de la tête et la queue est de couleur plus foncé, dans ce cas un traitement de blanchiment est nécessaire.

Ce blanchiment généralement est réalisé avec l'acétone. La chitine produite est filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée. Ensuite la deshydratation est effectuée avec le méthanol en lavant 3 fois.

III- Préparation du chitosane :

Dans un ballon Bicol on mélange la chitine obtenue avec une solution de NaOH à 50% dans un rapport poids : volume (1 : 30), sous agitation magnétique constante en chauffant à reflux le mélange à 100°C pendant 2h.

Le chitosane formé est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude jusqu'à l'élimination de NaOH. Ensuite ce dernier est deshydraté avec le méthanol puis séché dans l'étuve à 40°C jusqu'à poids constant.

La préparation de la chitine et du chitosane à partir différentes sources a été effectuée pour comparer les rendements de la chitine dans deux différents crustacés ainsi que les degrés de désacétylation.

IV- Préparation des billes de chitosane :

Les billes de chitosane ont été préparées en dissolvant 2g de chitosane poudre dans 50ml d'acide acétique 5% (v/v). La solution visqueuse obtenue est laissée au repos pendant une nuit. [22]

A l'aide d'une seringue la solution visqueuse est versée goutte à goutte dans 250ml de solution de NaOH 0,5 M avec une agitation faible et continue pour former les perles de chitosane. Les perles se sont stabilisées sous forme des billes en solution de NaOH pendant 4h à température ambiante.

Ces dernières sont filtrées et rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH 7,0. Ces billes sont conservées dans l'eau distillée, [26] jusqu'à leur utilisation. Une fois retiré de leur milieu de conservation une opération de séchage est nécessaire afin d'éliminer l'eau de la structure des pores. [22,23]

V- Activation de la bentonite :

V-1- Préparation des matériaux argileux :

V-1-1- Prélèvement de l'échantillon :

La bentonite utilisée provient du gisement du nord-ouest algérien « Maghnia ».

V-1-2- Concassage, séchage et broyage :

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- Concassage des roches de Bentonite en morceaux par un mortier
- Séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 65\text{ °C}$)
- Broyage des morceaux de Bentonite dans le broyeur
- Tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de $56\text{ }\mu\text{m}$). [24]

V-1-3- préparation de la bentonite activée par acide :

Dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant, on mélange 4g de bentonite avec 400 mL de HCl (1M) et le tout est chauffé à 80 °C pendant 4 h sous agitation.

Après refroidissement la suspension est filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation, puis séchée dans l'étuve à 80 °C . [17, 24]

VI- Préparation des billes du chitosane/bentonite :

Pour la préparation des billes du système chitosane/bentonite on procède à la méthode de Dincer et al [45] quelque peu modifiée

On dissout 1g de chitosane dans 50 ml de 2% (v/v) d'acide acétique. 1g de bentonite activée est ajouté au milieu, pour obtenir un mélange visqueux.

Puis à l'aide d'une seringue on verse le mélange goutte à goutte dans une solution de 2% de NaOH.

Les billes formées sont laissées toute une nuit dans la solution de NaOH ensuite lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à pH neutre, ces derniers sont conservées dans l'eau distillée jusqu'à leur utilisation.

La même étape est suivie pour préparer différents rapports massiques, on fait varier la masse d'adsorbant (chitosane/bentonite) cette étape est faite pour avoir une idée de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

Les rapports (chitosane/bentonite) % sont préparés comme suit :

100/0 ; 50/50 ; 30/70 ; 70/30

VII- Caractérisation des échantillons préparés :

Le chitosane, la chitine, la bentonite obtenue sont caractérisées par la technique Spectroscopique FTIR (voir annexe)

Les paramètres de base considérés pour la caractérisation du chitosane sont le degré de désacétylation (DD) et le poids moléculaire dans ce cas on doit le caractériser aussi par les méthodes suivantes : (voir annexe)

- Dosage pH-métrique
- Mesure de la viscosité et du poids moléculaire (PM)

Le DD a été déterminé par FTIR et par dosage pH-métrique, et le PM du chitosane a été déterminé par viscosimétrie.

VIII- Etude physico-chimiques des billes du chitosane réticulés et non réticulés :

VIII-1- Etude du gonflement et de la solubilité :

Les tests de solubilité sont entrepris sur les billes de chitosane réticulés et non réticulés dans chacune des solutions suivantes

5% (v / v) acide acétique, l'eau distillée et 0,1M de solution d'hydroxyde de sodium. A une masse de 0,1 g de billes, on ajoute 50 ml de ces trois solutions prises séparément sous agitation pendant 24h.

L'étude de gonflement des billes de chitosane réticulés et non réticulés est également effectuée séparément dans de l'eau distillée et l'hydroxyde de sodium 0,1M à température ambiante pendant une période de 24 h.

Le pourcentage de gonflement de ces billes est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$S = \left[\frac{m_g - m}{m} \right] * 100 \quad [22]$$

Avec :

m_g : masse des billes gonflées (g)

m : masse des billes (g)

S : pourcentage de gonflement

VIII-2-Etude de densité :

A l'aide d'une éprouvette rempli à un certain volume d'eau (V_1) on ajoute une masse (m) de billes de chitosane. Le volume déplacé (V_2) est noté, et la densité est calculée par la relation suivante : [26]

$$\text{Densité} = \frac{m}{\Delta V}$$

VIII-3-Teneur en eau :

Selon Chabet-Dis [26] la quantité d'eau contenue dans les billes est déterminée par la différence en masse des billes avant et après séchage

Environ 1g des billes de chitosane réticulés et 1g des billes de chitosane non réticulés humides, ont été séchés dans une étuve sous vide à 80°C pendant 24h (jusqu'à l'obtention d'une masse constante).

La perte de masse de chaque échantillon a été déterminée, ensuite la teneur en eau a été calculée en utilisant l'équation :

$$T.E = \left[\frac{m_i - m_f}{m_i} \right] * 100$$

Avec :

m_i : masse initiale des billes (billes humides) (g)

m_f : masse finale des billes (billes sèches) (g)

VIII-4-Teneur en humidité :

Pour calculer l'humidité des billes de chitosane réticulés ou non réticulés on doit peser une certaine masse des billes de chitosane sèches et les mettre dans l'étuve à 80°C pendant 2 jours. Ensuite on les laisse à l'air libre pendant 2 jours et finalement elles sont pesées[26]

La quantité d'humidité absorbée par ces billes est calculée selon la relation suivante :

$$T.H = \left[\frac{m_i - m_f}{m_i} \right] * 100 \quad [21]$$

Avec :

T.H : teneur en humidité (%)

m_i : masse initiale c'est-à-dire avant qu'elles soient mises dans l'étuve (g)

m_f : masse finale c'est-à-dire après qu'elles soient mises dans l'étuve (g)

IX- Expérience d'adsorption :

Le colorant utilisé dans ce travail est le vert de bromocrésol (VBC). Ceci dans le but d'étudier la capacité d'adsorption des billes de chitosane réticulés.

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

D'une façon générale pour réaliser l'expérience d'adsorption on met en contact l'adsorbant (billes de chitosane modifiée avec l'argile) avec la solution du colorant synthétique dans un flacon de 50 ml sous une agitation constante pendant 3-4h. Après un temps de contact suffisant, la solution recueillie est dosée par un spectrophotométrie UV-VIS à la longueur d'onde d'absorbance maximale du colorant (616 nm) utilisant l'eau distillée comme blanc.

Les quantités de chitosane et de la bentonite activée sont choisies de façon à permettre une élimination presque complète de la solution colorée dans des conditions optimales.

La quantité du colorant qui peut être éliminée dépend de plusieurs paramètres telles que : le pH ; la masse de l'adsorbant ; la concentration initial du colorant ; la température ; le temps de contact ; la force ionique.

IX-1- Capacité d'adsorption :

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption, noté q_e qui est exprimée en (mg du colorant) / (g d'adsorbant).

q_e est défini par la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad [21, 39]$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en ion métallique dans la solution (mg/L)

C_e : Concentration résiduelle du colorant relevée à l'équilibre (mg/L)

m : masse d'adsorbant introduite en solution (g)

V : Volume de la solution (L)

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IX-2- Elimination de vert bromocrésol (VBC) :

Dans l'essai réalisé avec le chitosane réticulé le pH est premier paramètre étudié :

IX-2-1- Effet de pH :

Dans ce cas le pH a été ajusté à des valeurs variant entre pH 4,0 et pH 7,4 avec HCl (0,1M) ou NaOH (0,1M). 18mg de chitosane réticulés ont été ajoutés à une solution contenant le VBC. La concentration initiale de ce colorant est fixé à 80 ppm ;

IX-2-2- Effet du rapport massique de l'adsorbant :

Les essais ont été effectués dans des solutions contenant des quantités des billes de chitosane réticulés avec une masse constante des rapports massique (chitosane/bentonite activée) 100/0 ; 70/30 ; 50/50 ; 30/70 La concentration du colorant a été fixée à 80 ppm, tandis que le pH a été fixé à pH 6

IX-2-3- Effet de la concentration initial du colorant :

Les essais ont été effectués en utilisant 18 mg de chitosane réticulé. La concentration du colorant a été variée dans l'intervalle 30-80 ppm et le pH a été fixé à 6,5.

IX-2-4- Effet de la température :

Les essais ont été effectués en utilisant 18mg de chitosane réticulé avec une concentration constante de 80ppm et un pH égal 6 et une température qui est variée de 10, 27, 37 et 60 °C.

IX-2-5-Effet de temps de contact :

On met en contact 80ppm de VBC avec 18mg d'adsorbant à un pH fixé à 6. L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettre de déterminer les concentrations résiduelles de ce colorant, lors des prélèvements effectués à différents temps de réaction.

IX-2-6- Effet de la force ionique :

Les essais on été effectués en mettant en contact 80ppm de VBC avec 18 mg de l'adsorbant à des concentrations de NaCl allant de 0.24 à 0.8 M

X- Expérience de désorption :

Pour l'étude de la désorption on 0,01g de sorbant (billes de chitosane réticulés et colorés avec 50ml de solution contenant 80ppm de VBC.

Les billes colorées sont agitées avec 100ml d'eau distillée à 25°C, à différents pH : 10.0 ; 11.0 ; 12.0 pendant toute une nuit [4]. Le pourcentage de VBC désorbée a été déterminé par la relation suivante :

$$\text{Désorption} = \frac{\text{La quantité désorbée de VBC}}{\text{la quantité adsorbée de VBC}} * 100 \quad [21]$$

Chapitre V : Résultats et discussions

Chapitre V : Résultats et Discussions

I- Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des essais expérimentaux effectués au laboratoire, ainsi que les interprétations et la discussion sur ces résultats.

II- Rendements du chitosane et de chitine obtenus :

La chitine préparée a été extraite à partir de la carapace des crustacés celle de la crevette (tête, partie abdominale et queue) et celle de la langoustine (tête et partie abdominale).

Les masses (g) des carapaces utilisées, de chitine et chitosane obtenues sont mentionnées dans le tableau 1 ci-dessous ainsi que les rendements obtenus (%) :

Crevette	P. abdominale	Queue	Tête	Langoustine	P. abdominale	Tête
Masse des carapaces	10	7,04	10,21	Masse des carapaces	10	21,07
Masse de la chitine	2,8	1,70	2,40	Masse de la chitine	2,13	5,19
Masses de Chitosane	2,3	1,40	1,98	Masses de Chitosane	1,67	4,45
Rendement chitine	28	24,14	23,50	Rendement chitine	21,3	24,63
Rendement Chitosane	82,14	82,35	82,50	Rendement Chitosane	78,40	85,74

Tableau 1 : Masses des carapaces utilisées et masses de la chitine et du chitosane préparées ainsi les rendements obtenus.

Ces résultats sont acceptables vu que :

- ✓ La teneur en chitine dans les carapaces des crustacés de la crevette est entre 14-35% [26] elle peut arriver jusqu'au 44% [11]
- ✓ La teneur en chitine dans les carapaces des crustacés de langoustine est de l'ordre de 32% [11]

III- Rendement de la bentonite obtenue :

- ✓ La masse de la bentonite brute utilisée dans l'activation avec l'acide est 15g
- ✓ La masse de la bentonite activée avec l'acide chlorhydrique est 10,51 g

➤ D'où le rendement obtenu est de 70,06 %

IV- Caractérisation des échantillons préparés :

IV-1- Caractérisation de la chitine et du chitosane :

IV-1-1- Caractérisation par FTIR :

Cette technique simple à mettre en œuvre, est largement utilisée pour étudier la composition et la structure de la chitine et du chitosane, et parfois pour déterminer le degré d'acétylation et désacétylation [27].

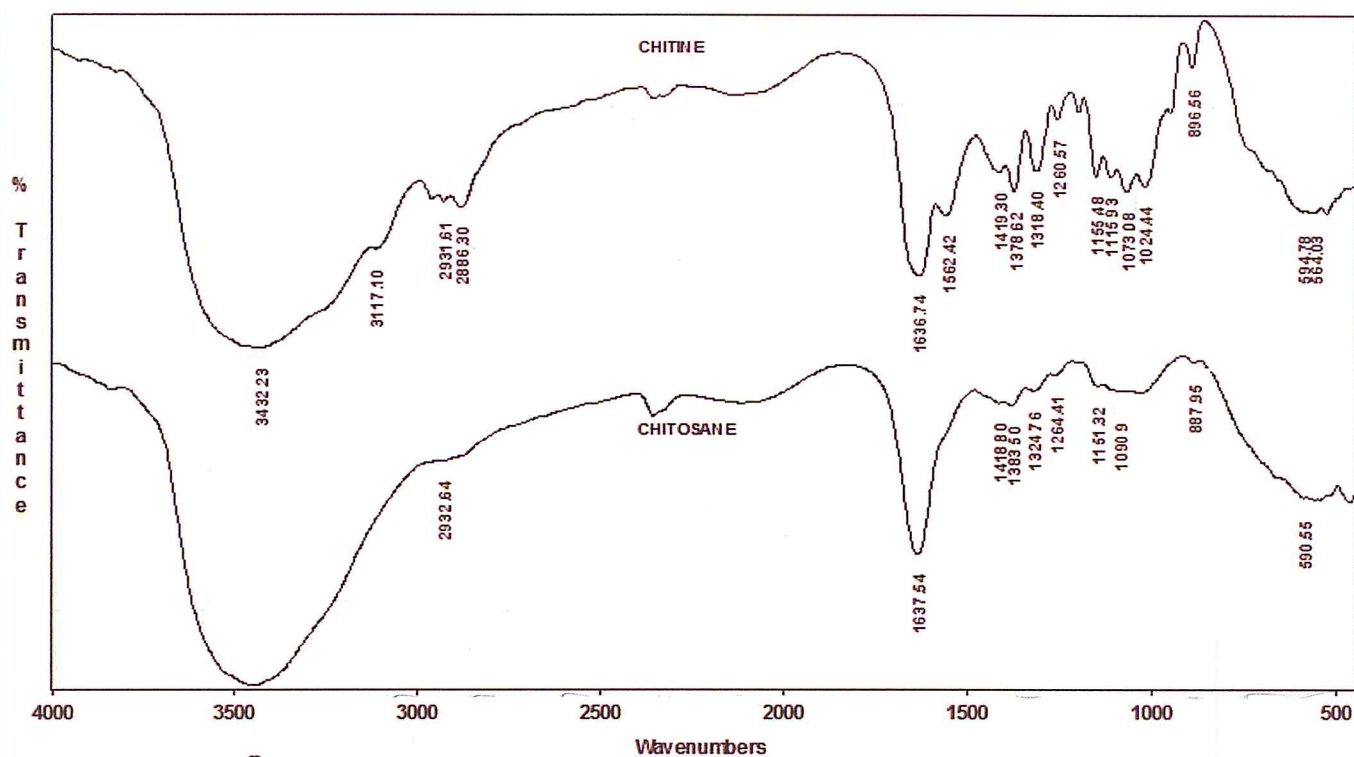


Figure 11 : Spectre d'infrarouge de chitine et chitosane préparés.

IV-1-1-1-Interprétation des spectres :

Selon M.H. Mohammed et al [20] les bandes d'absorption apparaissent autour de 3450, 3262, 3114, 2960, 2930, 2888, 1658, 1628, 1560, 1418, 1382, 1318, 1260, 1204, 1158, 1118, 1074, 1026, 952 et 896 cm^{-1} , ceci indique la structure de la chitine.

Le spectre FTIR de la chitine (Figure 11) présent : [8]

- ✓ Une bande large à $3432,23 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à l'élongation de la liaison N-H et O-H. [8, 21]
- ✓ La bande $3117,10 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux liaisons hydrogène [21]

Chapitre V : Résultats et Discussions

- ✓ Les pics observés à 2931,61 et 2886,30 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation des liaisons C-H dans le groupement CH_2 ou CH_3 [8].
- ✓ Les bandes caractéristiques apparaissent à 1636,74 et 1562,42 cm^{-1} indique la vibration de d'élongation de $-\text{CONH}_2$. Ces bandes d'amide I et la bande à 1562,42 cm^{-1} d'amide II sont plus facilement identifiable dans le cas de la chitine, car cette dernière est plus acétylé que le chitosane. [15]
- ✓ Le petit pic à 1419,30 cm^{-1} du à la vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH_2
- ✓ Le pic à 1378,62 cm^{-1} du à la vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH_3
- ✓ Le pic à 1318,40 cm^{-1} du à la vibration de valence de la liaison C-N.
- ✓ Le pic à 1260,57 cm^{-1} correspond au groupement C-O [27] et à la vibration de distorsion de $-\text{O}-\text{H}$ [15].
- ✓ Les pics 1155,48 et 1115,93 et 1073,08 cm^{-1} correspondent à la vibration de valence de la liaison C-O-C
- ✓ Le pic à 1024,44 cm^{-1} du à la vibration de valence de la liaison de C-OH.
- ✓ Le petit pic à 896,56 cm^{-1} indique la liaison glucosidique β (1->4). [8]
- ✓ La présence des deux petites bande à 594,78 et 564,03 cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation des groupements amines [8, 21]

Comme si les bande autour 1798 ; 1420 ; 1430 et 876 cm^{-1} n'ont pas montrées dans le spectre de la chitine donc la chitine préparée a été bien déminéralisée parce que les bandes précédentes dues à des minéraux (CaCO_3). On peut observer aussi l'absence de la bande 1540 cm^{-1} qui indique les protéines et qui ont été complètement enlevées. [20]

Le spectre FTIR de chitosane (Figure 11) présent :

- ✓ Une bande large à 3451,87 cm^{-1} correspondants à la vibration de valence de N-H et O-H.

Chapitre V : Résultats et Discussions

- ✓ Le pic à $2932,64 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de vibration d'élongation des liaisons C-H dans les groupements CH_2 ou CH_3 , [28] alors que les pics à $1637,54$; $1324,76 \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques de vibration de déformation d'amides I et III respectivement dus aux liaisons intramoléculaire d'hydrogène.
- ✓ Le pic de $1264,41 \text{ cm}^{-1}$ indique le groupe C-O et la vibration de distorsion des liaisons de -O-H [27]
- ✓ Les pics pointus à $1418,80$ et $1383,50 \text{ cm}^{-1}$ sont affectés à la vibration de déformation symétrique de la liaison C-H dans les groupements CH_2 et CH_3 respectivement.
- ✓ Les bandes à $1151,32$ et $1090,95 \text{ cm}^{-1}$ dues à la vibration de valence de liaison C-O-C. [28]
- ✓ Le petit pic à $887,95 \text{ cm}^{-1}$ indique la liaison glucosidique β (1->4).
- ✓ La bande à $590,55 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation des groupements amines. [29]

IV-1-1-2- La différence dans les principales bandes caractéristiques du chitosane et de la chitine :

D'après la Figure 11 on remarque une différence dans quelques principales bandes entre la chitine et le chitosane :

L'absence de la bande $3117,10 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre du chitosane indique la rupture des liaisons d'hydrogène, ce qui explique la diminution de la cristallinité, ce qui explique la solubilité du chitosane et l'insolubilité de la chitine [26].

La bande d'amide I qui apparaît à $1636,74 \text{ cm}^{-1}$ présente dans le spectre de la chitine est plus intense par rapport à celle du chitosane qui se déplace vers $1637,54 \text{ cm}^{-1}$ ceci explique que la désacétylation est toujours associée à un affaiblissement de la bande amide I [8].

L'absence de la bande $1562,42 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond la vibration de déformation de la liaison N-H celle de l'amide II dans le spectre du chitosane explique que l'étape de désacétylation s'est bien déroulée [8].

Chapitre V : Résultats et Discussions

IV-1-2- Détermination du degré de désacétylation :

IV-1-2-1- par FTIR :

Le procédé de la spectroscopie IR est couramment utilisé pour l'estimation de DD du chitosane à un certain nombre d'avantages, car il est relativement rapide et ne nécessite pas de dissolution de l'échantillon dans un solvant aqueux. [13]

Les degrés de désacétylation ont été calculés par l'équation de M. Fernandez Cervera et al [13], $DD = 87,8 - [3 * (A_{1655}/A_{3450})]$; et les DA par la relation $DA (\%) = 100 - DD$

Les DD et les DA de chitosane obtenus à partir différentes sources sont résumés dans le tableau 2

Chitosane (source)	DD (%)	DA (%)
Chitosane (P. abdominale de langoustine)	85,24	14,76
Chitosane (tête de langoustine)	85,25	14,75
Chitosane (P. abdominale de la crevette)	86,84	13,15
Chitosane (queux de la crevette)	85,47	14,53
Chitosane (tête de la crevette)	85,52	14,48

Tableau 2 : Les degrés de désacétylation et de d'acétylation du chitosane à partir différentes sources de chitine.

Selon N.E. SUYATMA [6] ces résultats sont très acceptables vu que un $DA < 30$ et un $DD > 70$ se qui explique que l'étape de désacétylation est bien réussie.

Chapitre V : Résultats et Discussions

IV-1-2-2- Par dosage potentiométrique :

La détermination du DD par dosage potentiométrique s'effectue selon la méthode de E. Assaad [15] avec une modification dans la concentration du NaOH et de la masse du chitosane (voir annexe).

Une solution contenant le chitosane solubilisé dans l'acide chlorhydrique est neutralisée par de l'hydroxyde de sodium. La courbe obtenue est représentée dans la Figure 12.

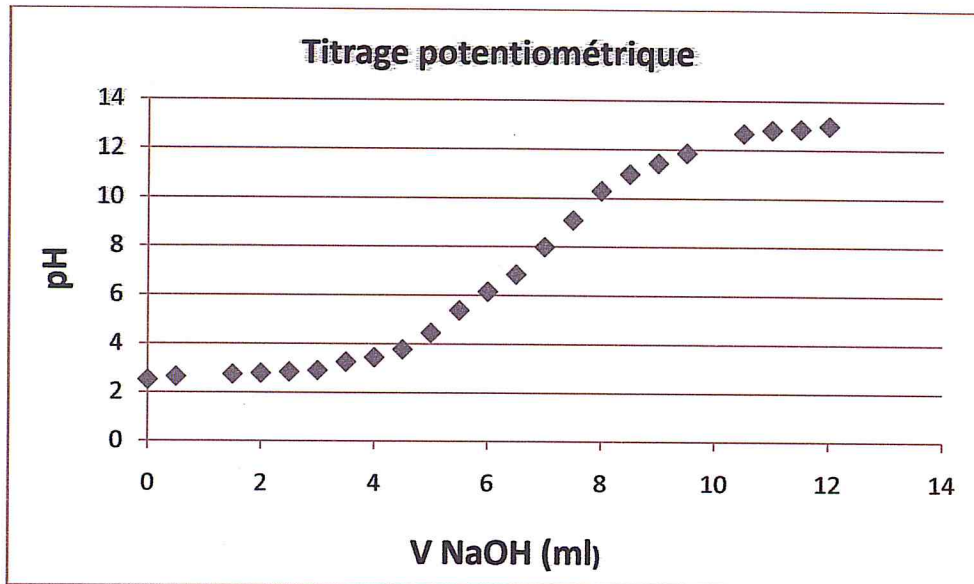


Figure 12 : Variation du pH en fonction du volume de NaOH

Cette courbe présente deux points d'inflexion, la différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour protoner les groupements amines du chitosane.

Les volumes observés : $V_1 = 4 \text{ ml}$ et $V_2 = 11 \text{ ml}$

Le DD calculé est de l'ordre de 79,20 % (voir annexe) ce résultat est presque proche à celle de DD trouvée par FTIR 86,84 % du chitosane à partir de la partie abdominale du crevette.

Chapitre V : Résultats et Discussions

IV-1-3- Détermination du poids moléculaire et mesure de la viscosité :

L'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction de la concentration du chitosane est représentée dans la Figure 13 ci-dessous :

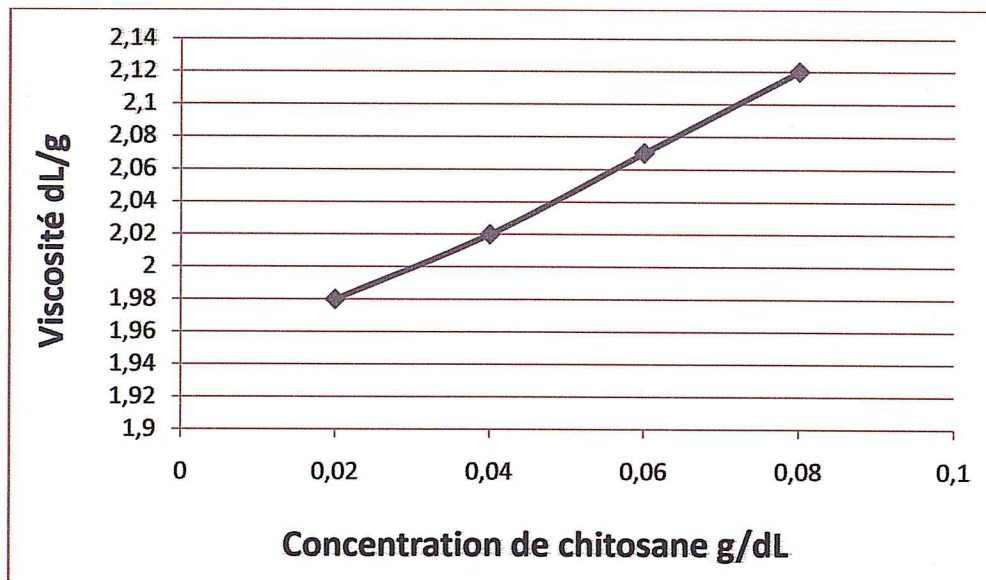


Figure 13 : Courbe représente la viscosité réduite en fonction de la concentration du chitosane

Pour différentes concentrations de chitosane on obtient différentes valeurs de viscosités. Le tracé de la viscosité en fonction de la concentration du chitosane donne lieu à une droite dont l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

Selon la loi de Mark-Houwink et Sakurada $[\eta]_{\text{intrinsèque}} = K.M^a$ on peut calculer le poids moléculaire viscosimétrique moyen (voir annexe) en traçant la droite $[\eta]_{\text{réduite}} = f(C)$ [26].

Avec :

$$[\eta]_{\text{Réduite}} = \frac{[\eta]_{\text{sp}}}{C}$$

$$[\eta]_{\text{Intrinsèque}} = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{[\eta]_{\text{sp}}}{C} \right)$$

C'est-à-dire la viscosité intrinsèque est l'extrapolation à $C=0$.

A $C = 0$ on a $[\eta]_{\text{Intrinsèque}} = 1,94 \text{ dL/g} = 194 \text{ mL/g}$

Après l'équation de MHS on obtient :

$$M = 255494,99 \text{ g/mol} = 255,49 \text{ KDaltons}$$

IV-2- Caractérisation de la bentonite :

IV-2-1- par FTIR :

La Figure 14 montre le spectre IR de la bentonite brute et la bentonite activée par l'acide chlorhydrique

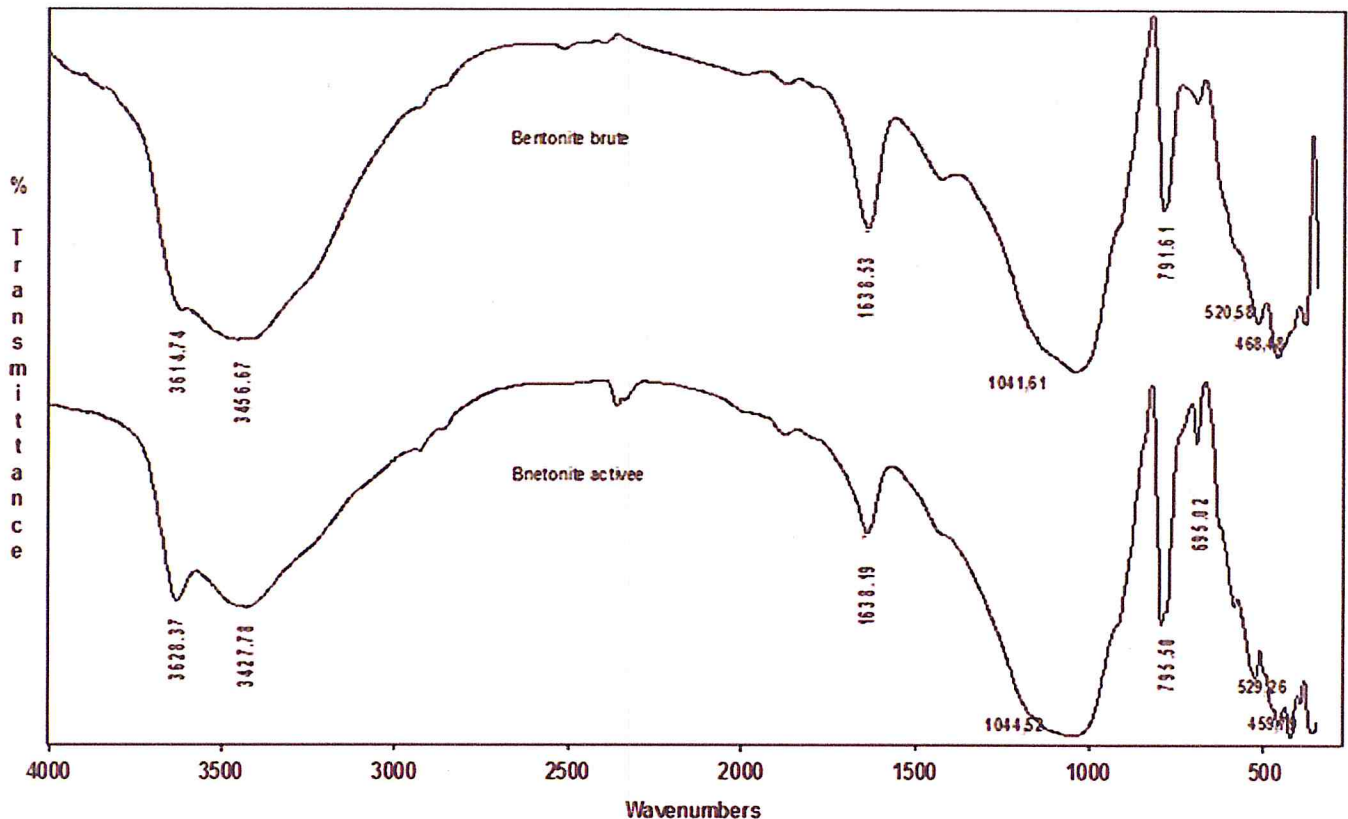


Figure 14 : Spectre IR de la bentonite brute et la bentonite activée.

IV-2-1-1 Interprétation des spectres :

Le spectre de la bentonite brute et de la bentonite activée présentent trois bandes d'absorption caractérisant les liaisons OH situées respectivement autour de 3628,37 3427,78 cm^{-1} et 1638,19 cm^{-1} , cette dernière bande est attribuée aux vibrations de valence de la liaison O-H de l'eau et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbée entre les feuillets. [30, 31]

La bande située à 1041,61 cm^{-1} dans le spectre de la bentonite brute qui se déplace vers 1044,52 cm^{-1} après l'activation correspond à la vibration d'allongement de la liaison Si-O. [30, 31]

Chapitre V : Résultats et Discussions

Les bandes à 459,79 et 529,26 cm^{-1} correspondent à la vibration de la liaison

$\text{Si-O-M}^{\text{VI}}$, (M^{VI} désigne les métaux Fe, Mg, Al situés en position octaédrique). Ces bandes deviennent plus intense après activation [30, 31]

Les bandes à 695,02 et 795,50 cm^{-1} correspondent de SiO_2 (quartz) [21]

IV-3- Caractérisation des billes de chitosane réticulés et non réticulés :

IV-3-1- Caractérisation par FTIR :

La Figure 15 ci-dessous représente deux spectres IR ; le premier celui du biosorbant chitosane/bentonite d'un pourcentage % égale (100/0), l'autre du biosorbant chitosane d'un pourcentage de (50/50)

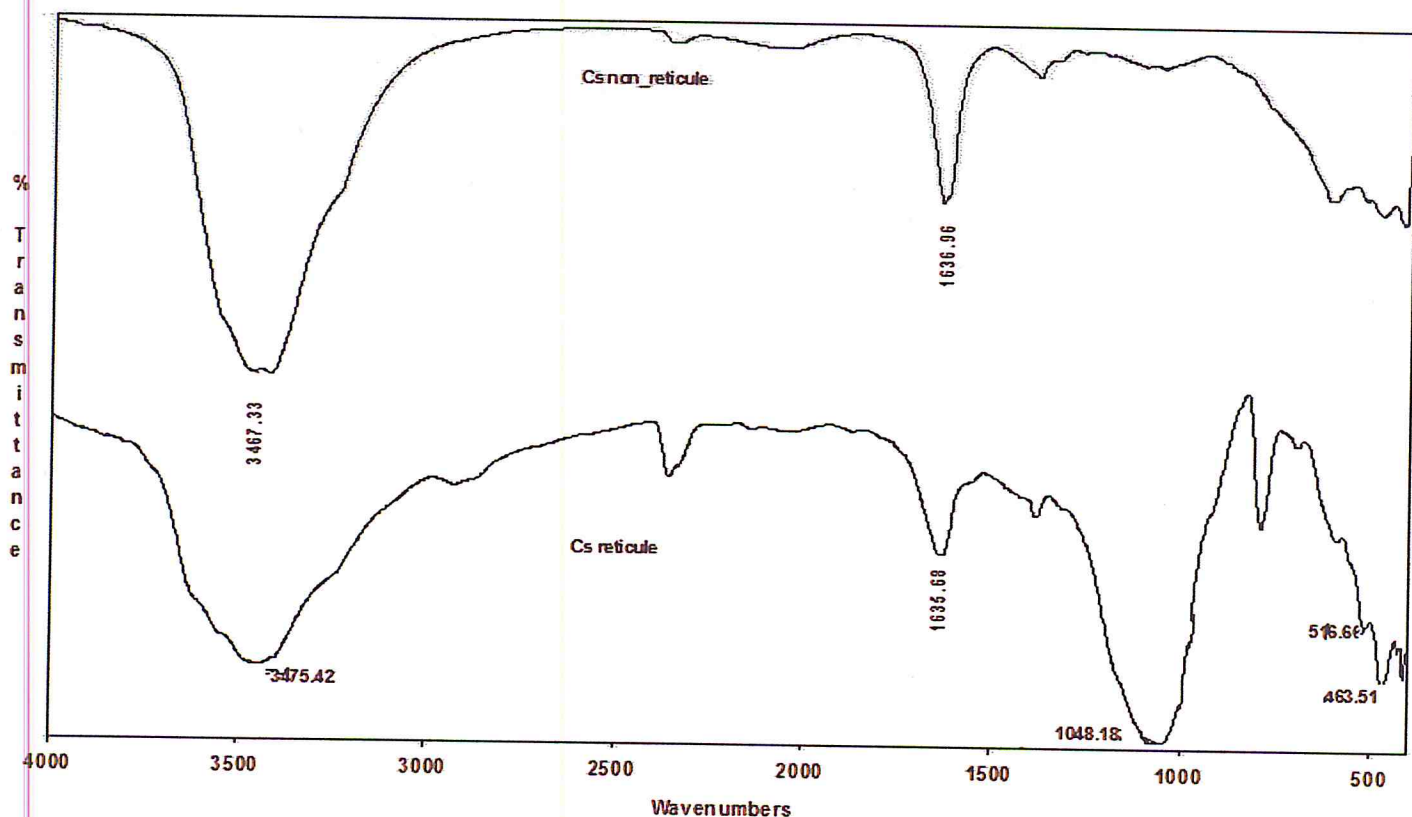


Figure 15 : Spectre IR du chitosane (CS) réticulé et non réticulé.

Chapitre V : Résultats et Discussions

IV-3-1-1- Interprétation des spectres :

Les bandes caractéristiques nécessaires pour confirmer l'interaction entre le chitosane et la bentonite peut être interpréter avec la comparaison des deux spectres ci-dessus Figure 15 :

On voit la bande de 3475,42 cm⁻¹ qui caractérise le groupe d'hydroxyle de la bentonite ainsi que celui du chitosane [32].

On voit aussi l'apparence d'une bande autour 1048 cm⁻¹ caractéristique à des vibrations d'élongation de Si-O, ainsi que deux bandes à 516,66 et 463,51 cm⁻¹ caractérisant la vibration de la liaison Si-O-M^{VI}, (M^{VI} désigne les métaux Fe, Mg, Al) [30, 31, 32].

Concernant les bandes caractéristiques du chitosane on observe le groupement amide I qui situé à 1636,96 cm⁻¹ apparaît dans le spectre de chitosane non réticulé et se déplace légèrement vers 1635,68 cm⁻¹ dans le spectre du chitosane réticulé avec une faible intensité ; ceci est peut être lié à l'interaction électrostatique entre le groupement amide I et les charges négatives dans la structure de l'argile [32].

IV-3-2- Caractérisation physico-chimique :

IV-3-2-1- Test de solubilité :

Adsorbants		Effet de la solubilité	
	5% (v/v) acide acétique	Eau distillée	NaOH 0,1 M
Chitosane non réticulé	Soluble	Insoluble	Insoluble
Chitosane réticulé	Partiellement soluble	Insoluble	Insoluble

Tableau 3 : Effet de solubilité des billes du chitosane réticulés et non réticulés.

Le Tableau 3 montre que les billes de chitosane réticulés et les billes du chitosane non réticulés ne se dissolvent ni dans une solution neutre ni alcaline parce que la quantité des ions H₃O⁺ présents pour protoner les groupes amino du chitosane est insuffisante.

Chapitre V : Résultats et Discussions

Les billes de chitosane non réticulé se dissolvent dans une solution de 5% d'acide acétique, cela est dû à la protonation des groupes NH_2 du chitosane à un pH faible. Dans ce cas les chaînes du polymère conduisent à la dissolution. Tandis que les billes de chitosane réticulés sont partiellement solubles dans l'acide acétique en raison de l'interaction entre le chitosane et la bentonite. [33]

IV-3-2-2- Test de gonflement :

Comme a été montré dans le tableau précédent (Tableau 3), les billes de chitosane avant et après réticulation ne se dissolvent pas dans des solutions neutre et alcaline ce qui confirme l'amélioration de l'effet du gonflement de ces billes adsorbants. [33]

Adsorbants	Pourcentage de gonflement		
	5% (v/v) acide acétique	Eau distillée	NaOH 0,1 M
Chitosane non réticulé	/	320,49 %	300,62 %
Chitosane réticulé	/	240,72 %	281,46 %

Tableau 4 : Gonflement des billes de chitosane avant et après réticulation dans différents supports

Après le Tableau 4, on peut conclure que les billes de chitosane solubles en milieu acide, ont un pourcentage plus élevé de gonflement dans le milieu neutre et le milieu alcalin [33]. Les billes de chitosane seules présentent un taux de gonflement plus élevé en raison de la force répulsive entre les mêmes molécules chargées positivement au sein du chitosane. Ce qui se traduit par une longue distance intermoléculaire et plus de propriété hydrophile. [34]

Les billes de chitosane/bentonite sont partiellement solubles à pH acide et ont montré un degré de gonflement très élevé à pH neutre et alcalin. Le pourcentage de gonflement montré dans le tableau 4 est important car il fournit des informations sur la nature cristalline de l'adsorbant [33]

Après le tableau 4 le pourcentage de gonflement des billes de chitosane réticulé est inférieur de celui des billes non réticulés. Selon Kun-Ho Liu et al [34] chaque fois il y a augmentation du degré de réticulation il y a diminution du taux de gonflement.

Chapitre V : Résultats et Discussions

IV-3-2-3- Teneur en eau :

Adsorbant	T.E
Chitosane non réticulé	95,34 %
Chitosane réticulé	92,31 %

Tableau 5 : Teneur en eau des billes du chitosane réticulés et non réticulés.

Selon A. R. Cestari et al [35] la teneur en eau diminue clairement après la réticulation.

D'après le tableau 5, la teneur en eau des billes du chitosane réticulé est légèrement inférieure à celle des billes du chitosane non réticulé.

IV-3-2-4- Teneur en humidité :

Adsorbant	T.H
Chitosane non réticulé	13,46 %
Chitosane réticulé	6,3 %

Tableau 6 : Teneur en humidité des billes du chitosane réticulés et non réticulés.

D'après le tableau 6 on observe que la T.H des billes de chitosane non réticulé est supérieur à celles des billes du chitosane réticulé et ceci est dû à la présence de la bentonite [26]

IV-3-2-5- Densité des billes :

Adsorbant	Densité
Chitosane non réticulé	1.02
Chitosane réticulé	1.04

Tableau 7 : Densité des billes des adsorbants

La densité des billes du chitosane réticulé est légèrement supérieure à celle des billes du chitosane non réticulé et ceci est causé par l'ajout de la bentonite activée.

V- Expérience d'adsorption :

V-1- Adsorption des colorants par le système chitosane / bentonite :

V-1-1- Effet du pH :

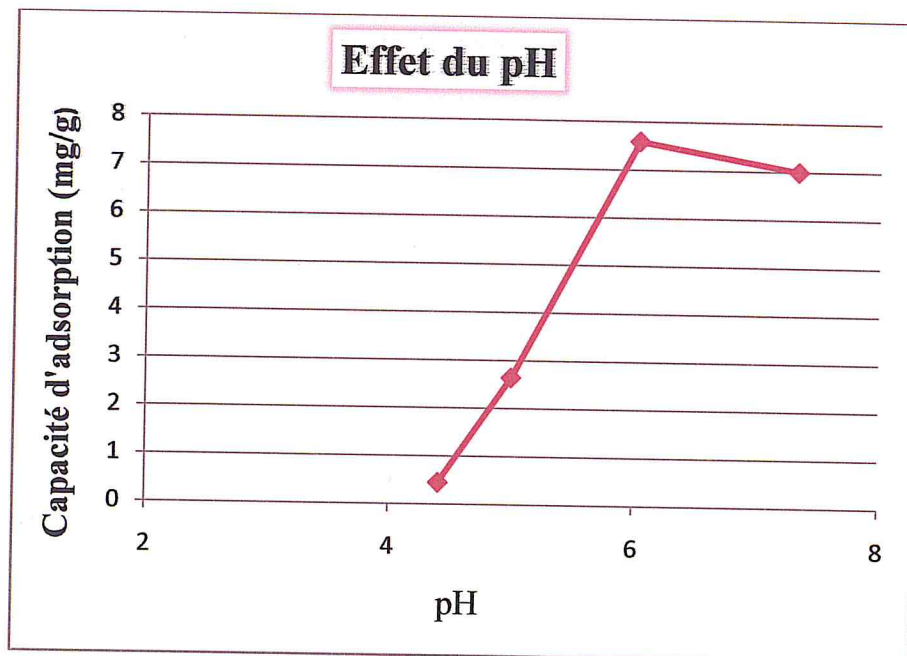


Figure 16 : Effet du pH sur l'adsorption de vert bromocrésol

Selon Aleksandra R. Nesica et al [32] l'effet du pH d'un colorant joue un rôle important dans le processus d'adsorption

L'effet du pH sur le vert bromocrésol adsorbé par les billes du chitosane réticulé est représentée en Figure 16 ; l'adsorption de ce colorant augmente avec le pH et atteint un maximum à pH 6 puis diminue légèrement dans une solution alcaline. Ces résultats peuvent être expliqués comme suit :

A pH acide le colorant anionique porte un groupement sulfonique est attiré électrostatiquement par des groupements amines protonés, neutralisant ainsi les charges anioniques de colorants qui peuvent se lier ensemble. L'élimination du colorant a atteint un maximum lors de la neutralisation complète des charges anioniques. Nous constatons que le point qui correspond au pH égal 6 est le point optimal.

Dans les solutions alcalines, la déprotonation du groupe amine a lieu et les résultats ne sont pas probants entre le colorant et l'adsorbant. Ces résultats ont été rapportés aussi par Singh et al [36] dans l'adsorption de violet de Ramazol.

V-1-2- Effet de la concentration initiale du colorant :

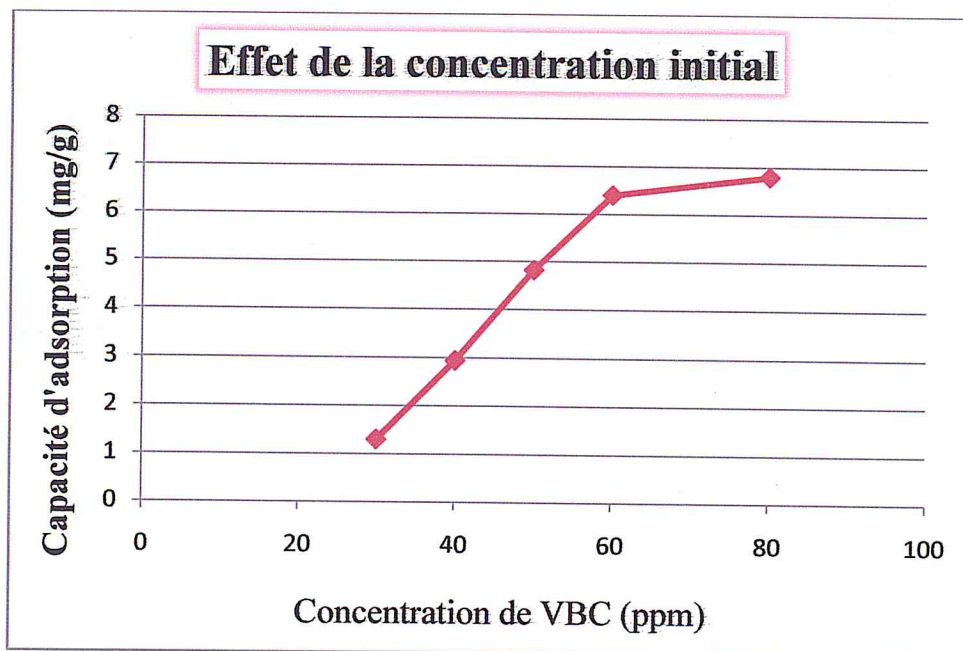


Figure 17 : Effet de la concentration initiale du vert de bromocrésol

La Figure 17 montre l'influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du vert de bromocrésol, on constate que celle-ci croît en même temps que l'augmentation de la concentration initiale de ce colorant jusqu'à atteindre 60ppm. Au delà l'adsorption du colorant devient presque constante. A partir d'une certaine quantité du colorant fixé, les sites de l'adsorbant sont saturés de ce colorant.

Ce qui le prouve Li Wang et al [38] et M.S Chiou et al [37] dans leurs travail d'adsorption des colorants anioniques par le chitosane ; ils ont mentionnés que l'augmentation de la concentration initial du colorant conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption du colorant par le chitosane

V-1-3- Effet du rapport massique :

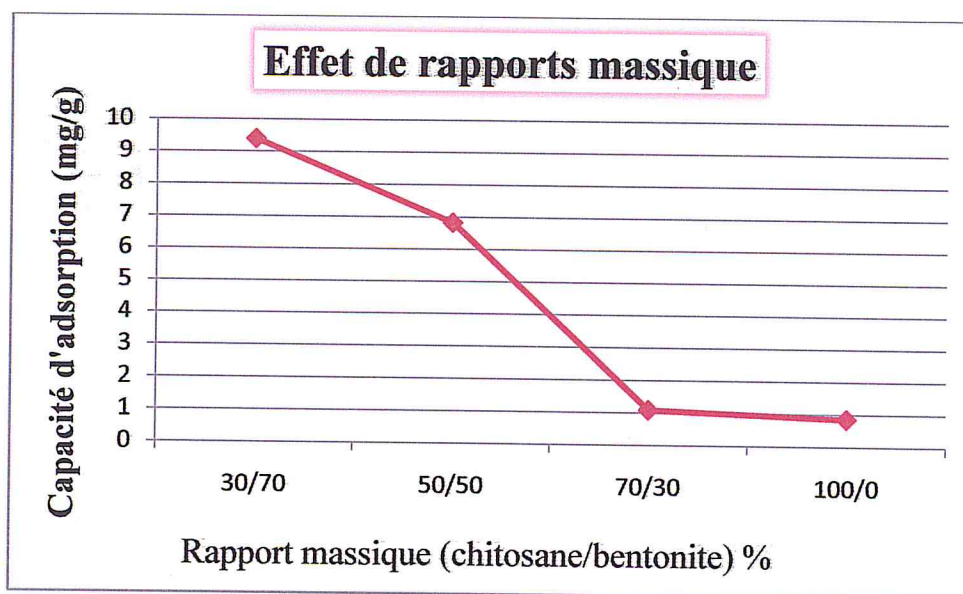


Figure 18 : Effet de rapports massique sur l'adsorption de vert bromocrésol.

La Figure 18 représente la proportionnalité de la masse de la bentonite avec la capacité d'adsorption du vert bromocrésol.

Selon S. Kittinaovarat et al [44] dans leurs travail sur l'adsorption de rouge réactif 120 par les billes du chitosane/ montmorillonite ils précisent que l'augmentation du rapport de la masse de MMT dans les billes de Chitosane/MMT améliorent l'adsorption du colorant. L'augmentation de la quantité de MMT, engendre plus d'espaces et les zones de surface (donc les sites de liaison) qui sont mises à disposition. Ce qui est en accord avec les résultats trouvés

V-1-4- Effet de la température :

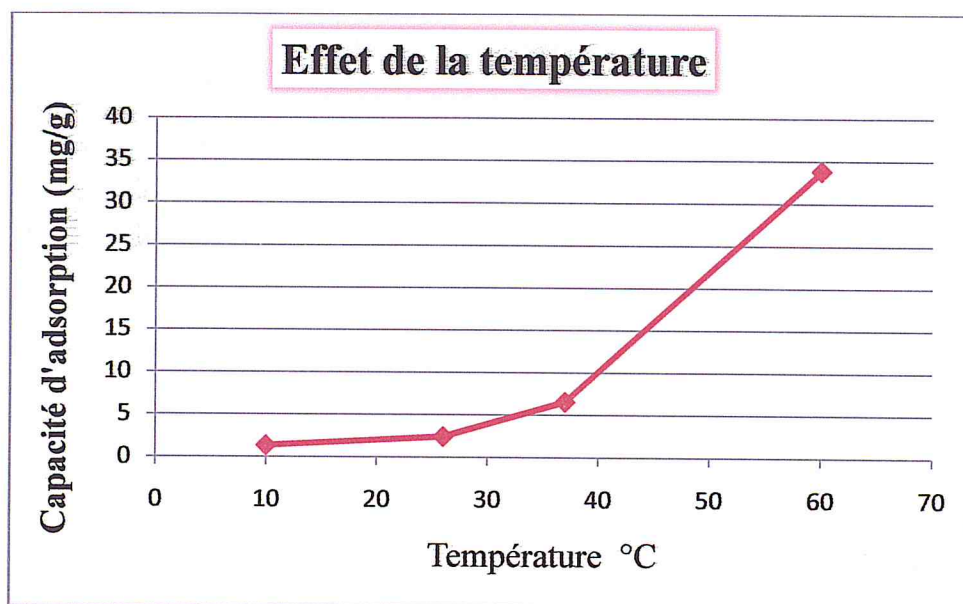


Figure 19 : Effet de la température sur l'adsorption de vert bromocrésol.

La Figure 19 représente l'influence de la température sur l'adsorption de vert bromocrésol lorsque nous utilisons différentes températures de 10 à 60°C pendant 3h d'agitation. La capacité d'adsorption croît avec l'augmentation de la température, ceci indique que la température élevée avantage l'adsorption et que l'adsorption est une réaction endothermique [38].

Dans ce cas nous constatons que la température optimale est obtenue à 60°C.

Le même effet a été mentionné par Wen Li Du et al [4], dans leurs études sur l'adsorption d'éosine par le chitosane ; ils ont trouvés que la capacité d'adsorption s'accroît avec l'augmentation de la température

V-1-5- Effet du temps de contact :

L'étude de l'adsorption du Vert de bromocrésol sur les billes du chitosane réticulé, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support (adsorbant) par le substrat (colorant).

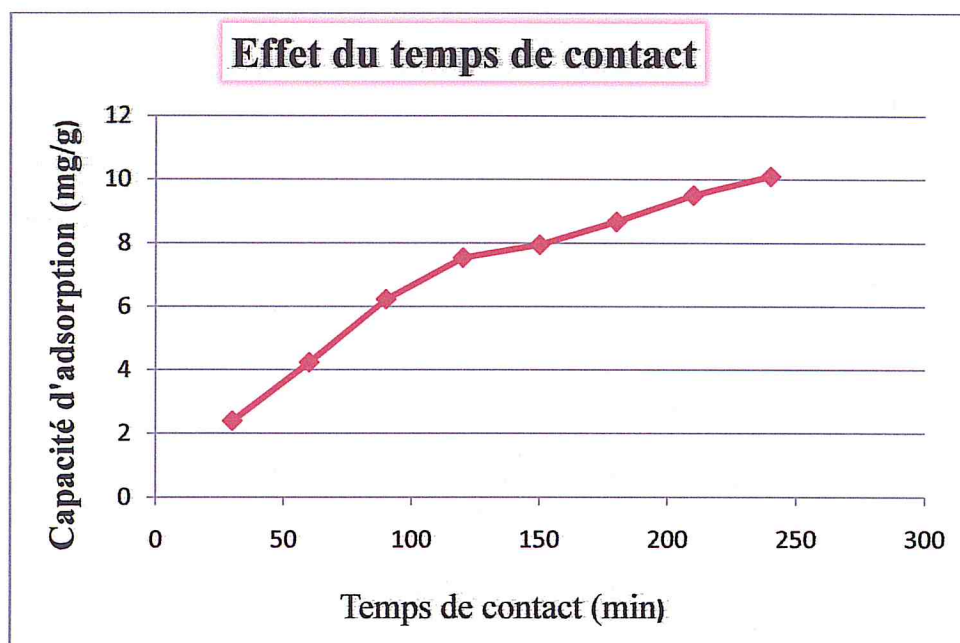


Figure 20 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de vert de bromocrésol

La Figure 20 illustre que la capacité d'adsorption croît avec le temps de contact entre les billes du chitosane réticulé et le colorant.

Selon G. Crini et P.M Badot [39] la capacité d'adsorption augmente avec le temps, à un moment donné elle atteint une valeur constante où pas plus de colorant a adsorbé, c'est-à-dire au cours de ce processus, à un certain temps la surface adsorbante est progressivement bloquée par les molécules d'adsorbat, lorsque cela arrive l'adsorbant ne peut plus adsorber plus de molécules de colorant.

Selon Guibal et al [40], le temps d'équilibre est atteint après 45 min en ce qui concerne l'adsorption d'un colorant anionique par le chitosane réticulé

Contrairement à Chatterjee et al [41] qui ont trouvé que le temps suffisant pour adsorber l'éosine est au bout de 20h

Chapitre V : Résultats et Discussions

Aussi pour McCarrick et al [42] qui ont étudié l'adsorption de 12 colorants anioniques sur le chitosane. Ils ont observés également que l'équilibre a été atteint au cours des premiers 12h de contact et la cinétique d'adsorption étaient relativement rapide.

D'après nos résultats on constate que l'équilibre est probablement atteint à un temps de contact supérieur à 240min

V-1-6- Effet de la force ionique :

En systèmes de teinture typique il est bien connu que certains additifs tels que les sels et les tensioactifs pouvaient soit accélérer ou retarder d'adsorption du colorant. Par exemple, le chlorure de sodium est souvent utilisé comme un stimulateur dans les procédés de teinture. [39]

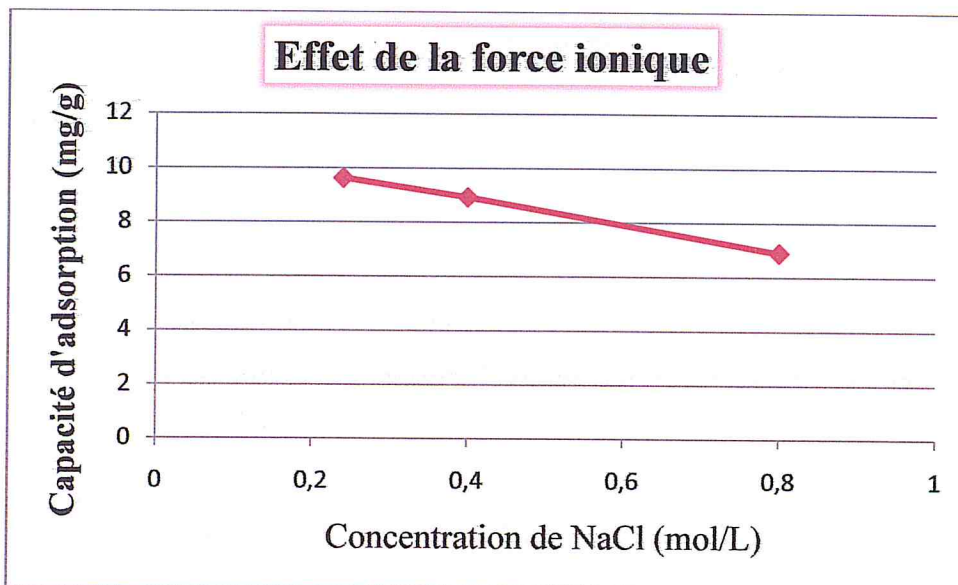


Figure 21 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du vert bromocrésol

L'augmentation de la concentration ionique diminue la capacité d'adsorption. Cette diminution de la capacité est due de la diminution de l'attraction électrostatique entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant [37]

Ces résultats sont expliqués par M.S Chiou et al [43] qui ont confirmé que l'interaction électrostatique est responsable de l'adsorption des colorants anionique par le chitosane, ils ont ajoutés aussi que la force ionique peut être un facteur qui fait réduire cette interaction.

Chapitre V : Résultats et Discussions

Crini et al [46] ont discuté l'effet de la force ionique du chlorure de sodium dans le processus d'adsorption des polluants, ils ont noté que l'augmentation de la concentration de NaCl peut réduire la dose du chitosane nécessaire pour adsorber un polluant

VI- Expérience de désorption :

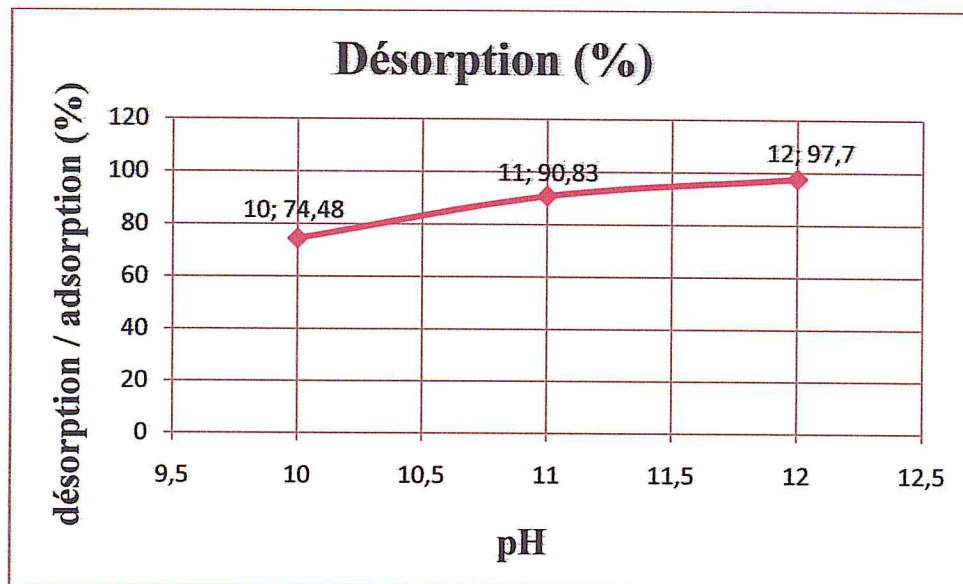


Figure 22 : Expérience de la désorption

La Figure 22 montre le pourcentage de vert bromocrésol désorbé qui croît avec l'augmentation du pH. Le pourcentage de la désorption est environ 74% à un pH 10 alors qu'il est de 97% de colorant désorbé à un pH 12

Selon W.L. Du et al [4] et Hu et al [47] les colorants adsorbés par le chitosane pouvaient être désorbés dans un milieu alcalin (ce qui provoque la désagrégation)

M.S chiou et al [43] ont mentioné aussi, que dans les solutions basiques, le groupe amine chargé positivement est déprotoné. L'interaction électrostatique entre le chitosane et le colorant devient beaucoup plus faible tandis que le colorant adsorbé quitte le site d'adsorption du chitosane.

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de notre travail, est la préparation d'un biosorbant naturel formé de billes de chitosane/bentonite à différentes proportions et ceci en vue de les utiliser comme supports naturels dans l'adsorption des colorants.

L'extraction de la chitine suivie par sa modification par désacétylation a donné des résultats très satisfaisant et en conformité avec ceux trouvés dans la littérature (DD = 86,84 %, DA= 13,15% et un poids moléculaire égal 255,49 KDa).

D'autre part l'influence de divers paramètres tels que le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la température et la quantité en adsorbant ont été étudiés et le rapport chitosane/bentonite a été varié pour optimiser les conditions idéales d'adsorption du vert bromocrésol.

Les billes de chitosane /bentonite présentent des points optimaux dans l'élimination du vert bromocrésol. La capacité d'adsorption optimale de l'adsorbant trouvée à pH =6 est de 7,5 mg/g. La concentration initiale en colorant présent une capacité de 7 mg/g, l'effet de température présent une capacité maximale de 35mg/g à une température de 60°C,

L'influence du rapport de masse chitosane/bentonite a montré que les meilleures conditions d'adsorption du colorant anionique se situent dans un rapport 30/70 chitosane/bentonite à un pH égal à 6 et une concentration initiale égale à 80 mg/L.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infrarouge qui aurait pu être complété par une diffraction des rayons X nous auraient permis de confirmer l'adsorption du chitosane dans la surface de la bentonite et l'intercalation dans l'espace interfoliaire de la bentonite activée.

Référence

Référence



- [1] : B. Benguella ; Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution (2009). Thèse de Doctorat. Université de Tlemcen
- [2] : N. Oubagha ; Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique (2011). Mémoire de magister, université MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
- [3] : O. BAGHRICHE et K. DJEBBAR et T. SEHILI ; Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux (2008). Université Mentouri de Constantine
- [4]: W.L. Du, Z.R. Xu, X.Y. Han, Y.L. Xu and Z.G. Miao ; Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as anionic dye. Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 152–156
- [5]: U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491
- [6]: N.E. Suyatma ; Développement de films biodégradables a base de chitosane : Etude du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation(2006). Thèse pour l'obtention du grade de docteur. Université De Reims – Champagne Ardenne. Ecole Doctorale: Sciences Exactes Et Biologie
- [7] : G. Crini, P. Badot et E. Guibal ; chitine et chitosane du biopolymère à l'application, ISDN 978-2-84867-197-0, (2007)
- [8] : S. BENSABAHA ; La décontamination des eaux usées sur un support naturel(2010). Mémoire de Magister, Université Abou Beker Belkaid-TLEMEN
- [9] : D. TAZDAIT ; Préparation de conservateurs : Chitosane et Carboxyméthyl chitosane à partir d'une biomasse marine. Résumé du thème proposé pour communication pour les sixièmes journées scientifiques et techniques phytosanitaires.
- [10]: J. Brugnerotto, J. Desbrières, L. Heux, K. Mazeau et M. Rinaudo ; Overview on structural characterization of chitosan molecules in relation with their behavior in solution. Macromol. Symp., 168, 2001, 1-20
- [11]: M. Ferhat ; Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique(2012). Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou

Référence

- [12] : M. Keddou ; Elaboration, caractérisation et application de membranes de polymères à base de chitosane (2008). Mémoire de Magister, Université de M'hammed Bougarra, Boumerdes.
- [13] : M. Fernandez Cervera, J. Heinamaki, M. Rasanen, S.L. Maunu, M. Karjalainen, O.M. Nieto Acosta, A. Iraizoz Colarte, J. Yliruusi ; Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers* 58 (2004) 401–408
- [14]: O. Truong, R. Hausler, F. Monette et P. Niquette ; Valorisation des résidus industriels de pêches pour la transformation de chitosane par technique hydrothermo-chimique. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 2007, p. 253-262.
- [15] : E. Assaad ; Étude du processus de coagulation-Floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition (2006). Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec à Montréal.
- [16] : O. Bouras ; Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation (2003). Pour l'obtention du grade de Docteur, Université de Limoges.
- [17] : A. Mansri ; Vanadium supporté sur montmorillonite intercalée au titane V/Ti-PILC : préparation, caractérisation et réactive en époxydation cyclohexene (2011). Université Abou-Baker Belkaid- Tlemcen, Mémoire de Master
- [18] : N. Bougdah ; Etude de l'adsorption micropolluants organiques sur la bentonite (2007). Mémoire de Magister, Université de Skikda.
- [19]: E. Gunister, D. Pestreli, C.H. Unlu, O. Atici, N. Gungor, *Carbohydr. Polym.* 67 (2007) 358–365.
- [20]: M.H. Mohammed, P.A. Williams, O. Tverezovskaya; Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan. *Food Hydrocolloids* 31 (2013) 166-171
- [21]: S. Mekahlia ; Le complexe chitosane-cuivre (II): synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne (2007). Mémoire de Magister, Université Saad Dahleb de Blida
- [22] : W.S. Wan Ngah , C.S. Endud, R. Mayanar ; Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads, *Reactive et Functional Polymers* 50 (2002) 181-190
- [23]: S. Benamer, M. Mahlous, D. Tahtat, A. Nacer-Khodja, M. Arabi, H. Lounici, N. Mameri ; Radiation synthesis of chitosan beads grafted with acrylic acid for metal ions sorption, *Radiation Physics and Chemistry* 80 (2011) 1391–1397
- [24]: A. Amiri ; Synthèse et caractérisation de la bentonite imprégnée par le vanadium. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation de cyclohexene (2011). Mémoire de Master, Université Abou Beker Belkaid- TLEMEN.

Référence

- [25] : M.S. Chiou, H.Y. Li ; Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere* 50 (2003) 1095–1105
- [26]: S. Chabet Dis ; Extraction et caractérisation de la chitine et du chitosane et application du chitosane modifié avec de l'argile activée dans l'élimination d'un colorant (2011). Mémoire de Master, Université Saad Dahleb de Blida.
- [27]: K. Le Roux ; Purification de la chitine par hydrolyse enzymatique à partir de coproduits de crevette *Penaeus vannamei*. Caractérisations des produits et optimisation du procédé (2012). Thèse de Doctorat, Université de Nantes.
- [28]: T.R.A. Sobahi, M.Y. Abdelaal, M.S.I. Makki ; Chemical modification of Chitosan for metal ion removal. King Saud University
- [29]: Q. Yuan, J. Shah, S. Hein, R.D.K. Misra ; Controlled and extended drug release behavior of chitosan-based nanoparticle carrier, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1140–1148.
- [30]: N. Belaidi, Mémoire de Magister (2010), Université de Tlemcen
- [31]: V.C. Farmer; the infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, Monograph 4, London, 539p
- [32]: A.R. Nestic, S.J. Velickovic, D.G. Antonovic ; Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. *Journal of Hazardous Materials* 209– 210 (2012) 256– 263.
- [33]: W.S. Wan Ngah, S. Fatinathan ; Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal* 143 (2008) 62–72.
- [34]: K.H. Liu, T.Y. Liu, S.Y. Chen, D.M. Liu ; Effect of clay content on electrostimulus deformation and volume recovery behavior of a clay–chitosan hybrid composite. *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 919–926
- [35] : A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. dos Santos, J.A. Mota, V.P. de Almeida ; Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Journal of colloid and interface Science* 280 (2004) 380-386
- [36]: V. Singh, A.K. Sharma, R. Sanghib, Poly(acrylamide) functionalized chitosan: an efficient adsorbent for azo dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 327–335.

Référence

- [37]: M-S Chiou, P-Y Ho, H-Y Li ; Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments* 60 (2004) 69–84
- [38]: L. Wang, A. Wang ; Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007)979–985
- [39]: G. Crini, P-M. Badot ; Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447.
- [40]: E. Guibal, E. Touraud, J. Roussy. Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved-state vs. solid-state application. *World J Microbiol Biotechnol* 2005 ; 21:913–20.
- [41]: S. Chatterjee, S. Chatterjee, BP. Chatterjee,AR. Das, AK. Guha. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydro beads. *J Colloid Int Sci* 2005; 288 : 30–5.
- [42]: P. McCarrick, E. Guibal, J.M. Tobin. Comparison of the adsorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions. *Sep Sci Technol* 2003 ; 38: 3049–73.
- [43]: M.S. Chiou, H.Y. Li. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50 (2003) 1095–105.
- [44]: S. Kittinaovarat, P. Kansomwan, N. Jiratumnukul ; Chitosan / modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120. *Applied Clay Science* 48 (2010) 87–91
- [45]: A. Dincer, S. Becerik, T. Aydemir ; Immobilization of tyrosinase on chitosan–clay composite beads. *International Journal of Biological Macromolecules* 50 (2012) 815–820
- [46] : G. Crini, B. Martel, G. Torri. Adsorption of C.I.Basic Blue 9 on chitosan-based materials. *Int J Environ Pollut* 2008; 33(1–4) in press.
- [47]: Z.G. Hu, J. Zhang, W.L. Chan, Y.S. Szeto. The adsorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer* (2006) ; 47: 5831–7.

Annexe

Annexe

I- Spectroscopie FTIR :

Les techniques de spectroscopie Infrarouges sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées.

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). [8]

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée Fourier de marque JASCO-4100 sur la gamme de fréquence de 400 à 4000 cm^{-1} de chitosane, chitine ou bien bentonite dans des pastilles de KBr (0,001 g échantillon / 0,25 g KBr).

L'échantillon a été soigneusement mélangé avec KBr, le mélange séché est ensuite pressé d'aboutir à un (échantillon / KBr) disque homogène

La spectroscopie FTIR a également été utilisée pour estimer le degré de désacétylation (DD) de chitosane. Le DD des échantillons a été calculée à partir des absorptions à 1655 et 3450 cm^{-1} selon l'équation suivante :

$$DD = 87,8 - \left[3 * \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \quad [13]$$

Où A_{1655} et A_{3450} sont l'absorbance de la bande amide I à 1655 cm^{-1} et l'absorbance de la bande de groupe hydroxyle à 3450 cm^{-1} .

Annexe

II- Dosage potentiométrique :

La méthode de dosage potentiométrique utilisée dans le travail présent, se comporte les étapes suivantes :

- Solubilisation de 150 mg de chitosane dans 10 ml de HCl 0,1 N ;
- Ajustement du volume de la solution à 200 ml avec de l'eau distillée
- titrage de la solution de chitosane, tout en l'agitant, avec une solution de NaOH de 0,1N ;
- mesure du pH de la solution après chaque ajout de NaOH.

Le chitosane a été solubilisé dans un excès d'acide chlorhydrique (0,1 N) et ensuite dosé par une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 N). La mesure du changement du pH permet de tracer une courbe qui présente deux points d'inflexion. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour dissoudre le chitosane, c'est à-dire pour transformer les groupements $-NH_2$ en $-NH_3^+$.

Le calcul du DD se fait selon la formule suivante: [15]

$$DD = \left[\frac{203 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N}{m + 42 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N} \right] * 100\%$$

Avec:

- N est la normalité de la solution de NaOH (mole/L) ;
- V_2 et V_1 sont les volumes équivalents de NaOH en (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.

Annexe

III- Détermination de la viscosité et du poids moléculaire :

Le PM du chitosane est calculé à partir de sa viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ en appliquant l'équation de Marke-Houwink : $[\eta] = K.M^a$

On procède à la méthode de CHABET-DIS [26] avec des modifications dans la concentration et le temps de la réaction, pour cela on doit préparer 4 échantillons de différentes concentrations de la solution de chitosane, on prend les concentrations 0,02g/dl ; 0,04g/dl ; 0,06g/dl ; 0,08g/dl

Ces échantillons de chitosane ont été dissous dans 50ml du solvant (0.2M NaCl et 0.1M d'acide acétique).

On prend l'exemple du premier échantillon 0,02g/dl à un rapport (p/v) (0,01/50) et laisser sous une agitation constante pendant 3h à température ambiante.

Les 4 échantillons doivent être filtrés pour éliminer la suspension non dissout.

A l'aide d'un viscosimètre de type « AND VISCOSIMETER SV.10 » (0.3_10.000 mPa.s) et à une température de 20°C on peut mesurer la viscosité des 4 échantillons au but de calculer le poids moléculaire moyen à des constantes données pour un système (solvant/soluté) : $K = 1,81 * 10^{-3}$ ml/g et $a = 0,93$.

IV- Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie d'absorption UV-VIS que nous avons utilisé est une apppareille qui permet de mesurer les densités optiques ; grâce à ces densités on peut 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 apparait colorée) et restitue une intensité i du faisceau initial.

La concentration du colorant a été déterminée en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad [2]$$

Annexe



Avec:

A : Absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ (sans unité)

ϵ : coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : épaisseur de la cellule optique

C : la concentration de soluté

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre de marque « SHIMADZU » piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 200 et 800 nm ; Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.