

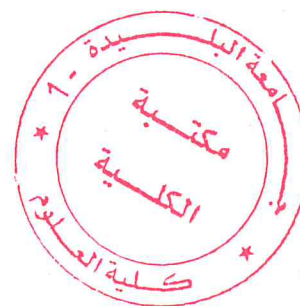
MA-540-80-01

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté Des Sciences

Département De Chimie



**Mémoire De Fin D'études En Vue De L'obtention Du  
Diplôme De Master**

**Spécialité : Chimie Moléculaire**

**Option : Chimie Organique**

**Sujet**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA CHITINE ET DU  
CHITOSANE : APPLICATION DU CHITOSANE RETICULE DANS  
L'ADSORPTION DU CUIVRE EN MILIEU AQUEUX**

**Présenté par : *LEBBAN MOUFIDA***

**Soutenu devant le jury :**

|                 |  |                  |
|-----------------|--|------------------|
| <b>R. BELAL</b> | <b>Professeur à U.S.D.B</b>            | <b>Président</b> |
| <b>M.KARS</b>   | <b>Maître de conférences à U.S.D.B</b> | <b>Examineur</b> |
| <b>B.BOUZID</b> | <b>Professeur à U.S.D.B</b>            | <b>Promoteur</b> |

MA-540-80-1

## Remerciements

---

*En premier lieu, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche de chimie moléculaire au pavillon 13, à l'université de Blida sous la direction scientifique de Monsieur le professeur Bouzid Bachir, le Directeur de ce mémoire, que je tiens à le remercier très vivement de m'avoir encadré, aidé et apporté son soutien à accomplir cette étude.*

*Je tiens à exprimer ma plus grande reconnaissance à Monsieur le professeur Belal Rachid, le responsable de master chimie moléculaire, de m'avoir acceptée dans son équipe pour suivre ce cursus auprès duquel j'ai énormément évolué grâce à son aide précieuse, tout en ayant bénéficié d'une partie de son savoir-faire. Et de m'avoir honoré par sa présence, en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Mes vifs remerciements vont à monsieur le chef département, monsieur Boulahouache Ali pour son aide à mètre le matériel et les produits chimiques disponibles, pour pouvoir avancer dans notre travail, plus ses précieuses remarques extrêmement constructives*

*Je tiens également à remercier M<sup>elle</sup> Rahmani Oum Kheltoum ma co-promotrice, d'avoir suivi mon travail de proche, plus ses précieux conseils sans lesquels je n'aurais pas pu avancer dans ce travail.*

*Mes remerciements vont également à monsieur Kars pour m'avoir honoré par sa présence, en acceptant d'examiner mon travail, et de m'aider à la réalisation des analyses DRX, tous mes remerciements à monsieur Hammani pour la réalisation des analyses de l'ATG, monsieur Abbes pour les analyses de FTIR, et M<sup>me</sup> Benfodil et M<sup>elle</sup> El Acheache pour la réalisation des analyses d'absorption atomique au niveau de laboratoire.*

*Sans oublier toutes mes copines de master pour leur soutien moral, leur sympathie et l'amitié, ainsi que pour les agréables moments passés ensemble. Merci à Hassiba, Faiza, Zineb, Dalila, et Imène. J'espère pour vous une bonne continuation professionnelle et familiale.*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*À mon cher père Mustapha, et à celle qui m'a poussé à reprendre mes études...ma très chère mère ATIKA, que Allah la protège ;*

*À mon mari SALIM, et mes chers enfants LAMIA et WALID, j'espère pour vous une bonne continuation sur le même chemin ;*

*À mes frères Zohier, Samir, Mouhamed, Saleh, Hakim, et Youcef ;*

*À ma chère belle famille, surtout mon beau père Mahmoud, et ma belle mère Bahia ;*

*À tous mes amis ;*

Dans ce travail, nous avons réalisés l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevette après le passage par trois étapes : déminéralisation, déprotéinisation, et une étape de décoloration facultative, nous avons procédé à une dernière étape, étape de désacétylation pour synthétiser le chitosane qui a été réticulé plusieurs fois par des différents agents réticulateurs comme : alginate de sodium, bentonite sodique, l'ion sulfate et l'ion phosphate. Puis nous avons fabriqués à partir du chitosane pur et réticulé des microparticules, des nanoparticules et des microbilles. L'ensemble des produits obtenus ont été caractérisés par : spectroscopie infrarouge (FTIR), diffraction rayon X (DRX), analyse thermogravimétrie (ATG), microscope électronique à balayage (MEB), et le microscope optique pour déterminer la taille des microbilles.

Par la suite un ensemble de paramètres tels que : la nature de l'agent adsorbant, le pH, temps de contact, concentration de métal, masse de l'adsorbant, ont été étudiés pour optimiser la capacité d'adsorption de ces microbilles synthétisées en utilisant un métal de transition Cu en milieu aqueux. L'estimation de cette élimination a été effectuée à l'aide d'un appareil de spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A).

**Mots clés :** Chitine, Chitosane, Désacétylation, Réticulation, Bentonite, Alginate, Adsorption, Microparticule, Nanoparticule, Microbilles.

In this work, an extraction of chitin was carried out from shrimp shells through three steps: demineralization, deproteination, followed by discoloration as an optional step. Chitin was then used as a starting material to synthesize chitosan via a deacetylation procedure. The end product underwent different polysubstitution via different crosslinking agents such as: sodium alginate, sodium bentonite, sulfate ion to yield pure and crosslinked chitosan microparticles, and microspheres. All products obtained were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM), and optical microscopy to determine the microspheres size. Thereafter a set of parameters such as: nature of the adsorbent, pH, contact time, concentration of metal mass of the adsorbent have been studied in order to optimize the adsorption capacity of these microbeads using of Cu metal ions in an aqueous medium. The assessment of the adsorption process has been carried out using atomic absorption spectroscopy (AAS).

**Key Words:** Chitin, Chitosan, Deacetylation, Crosslinking, Bentonite, Alginate, Adsorption, Microparticle, Microbeads.

في هذا العمل، تم استخراج مادة الكيتين من قوقعة الجمبري بعد أن مررنا بثلاث مراحل : نزع البروتينات والأملاح المعدنية و المرحلة اللاختيارية هي إزالة اللون. ثم مررنا إلى المرحلة النهائية وهي تحضير الكيتوزان عن طريق عملية " الديزا سيتيلاسيون" الذي تم تشابكه مع عدة مواد مثل : ألجينات الصوديوم ، البنتونيت الصودية ، و شوارد الكبريتات، ثم قمنا بتحضير ابتداء من الكيتوزان الخالص و المعالج كريات صغيرة و جسيمات صغيرة و أخرى متناهية الصغر.

قصد تحديد خصائص المواد المحضرة ، قمنا بإخضاعها لفحوصات مثل: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، انكسار الأشعة السينية (DRX) ، التحليل الكتلي الحراري (ATG) ،المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و المجهر الضوئي لتحديد قطر الكريات

بعد ذلك قمنا بدراسة مجموعة من العناصر المتغيرة مثل: طبيعة الجسم المكثف، درجة الحرارة، الزمن ، تركيز المعدن ، كتلة المكثف ،لتحسين قدرة امتصاص هذه الكريات الصغيرة لمعدن النحاس الموجود في المحلول المائي، و تم تقييم هذه المرحلة باستخدام جهاز التحليل الطيفي للإمتصاص الذري (SAA)

**كلمات البحث:** كيتين ، كيتوزان ، ديزا سيتيلاسيون ، تشابك ، بنتونيت ، ألجينات ،امتصاص، كريات ، جسيمات.

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| <b>FTIR</b>                         | : Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier                  |
| <b>SAA</b>                          | : Spectrométrie d'Absorption Atomique                          |
| <b><math>\eta</math></b>            | : Viscosité réduite  |
| <b><math>[\eta]</math></b>          | : Viscosité Intrinsèque  |
| <b><math>\eta_{spe}</math></b>      | : Viscosité spécifique   |
| <b>C</b>                            | : Concentration massique                                       |
| <b>DRX</b>                          | : Diffraction des Rayons X                                     |
| <b>DD</b>                           | : Degré de Désacétylation                                      |
| <b>kDa</b>                          | : Kilo Dalton  |
| <b>rpm</b>                          | : rotation par minute  |
| <b>ATG</b>                          | : Analyse Thermique Gravimétrique                              |
| <b>MEB</b>                          | : Microscope Electronique à Balayage                           |
| <b>pH</b>                           | : Potentiel d'Hydrogène  |
| <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | : Sulfate de sodium  |
| <b>MMT</b>                          | : Montmorillonite  |
| <b>PEC</b>                          | : Complexe Polyélectrolyte                                     |
| <b>Cs</b>                           | : Chitosane  |
| <b>B/A</b>                          | : Bentonite / Alginate de sodium                               |
| <b>Cs / B/A</b>                     | : microparticules de Chitosane /Bentonite / Alginate de sodium |
| <b>R</b>                            | : Rendement  |
| <b>Micro</b>                        | : Microparticule   |

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>                             | <b>01</b> |
| <b>PARTIE THÉORIQUE</b>                                       |           |
| <b>CHAPITRE I : CHITINE ET CHITOSANE</b>                      |           |
| I.1. Introduction.....  | 04        |
| I.2. Découverte de chitine et chitosane.....                  | 04        |
| I.3. Définition.....  | 04        |
| I.4. Nomenclature.....  | 05        |
| I.5. Obtention de la chitine.....                             | 06        |
| I.5.1. Déminéralisation.....                                  | 06        |
| I.5.2. Déproteinisation.....                                  | 07        |
| I.5.3. Décoloration.....                                      | 07        |
| I.6. Production du chitosane.....                             | 07        |
| I.7. Facteurs affectants la désacétylation de la chitine..... | 08        |
| I.8. Propriétés physico-chimiques.....                        | 09        |
| I.8.1. Degré de désacétylation « DD ».....                    | 09        |
| I.8.2. Viscosité et poids moléculaire.....                    | 10        |
| I.8.3. Solubilité.....  | 11        |
| I.8.4. Cristallinité.....                                     | 12        |
| I.8.5. D'autres Propriétés physico-chimiques.....             | 13        |
| <b>CHAPITRE II : AGENTS RÉTICULANTS DU CHITOSANE</b>          |           |
| II.1. Introduction.....                                       | 14        |
| II.2. Modification du chitosane.....                          | 14        |
| II.1.1. Réticulation physique.....                            | 14        |
| II.1.2. Réticulation chimique.....                            | 14        |
| II.3. Agents réticulants du chitosane.....                    | 15        |



|   |    |
|---|----|
| II.3.1. Bentonite   |    |
| II.3.1.1. Généralités.....                                      | 15 |
| II.3.1.2. Composition chimique de l'argile de Bentonite.....    | 16 |
| II.3.1.3. Interaction bentonite / chitosane.....                | 17 |
| II.3.2. Alginate de sodium                                      |    |
| II.3.2.1. Généralités .....                                     | 17 |
| II.3.2.2. Structure chimique.....                               | 18 |
| II.3.2.3. Interaction Alginate / chitosane.....                 | 19 |
| II.3.4. Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )          |    |
| II.3.4.1. Généralités .....                                     | 19 |
| II.3.4.2. Structure chimique.....                               | 20 |
| II.3.4.3. Interaction $\text{Na}_2\text{SO}_4$ / chitosane..... | 20 |

### CHAPITRE III : ADSORPTION DES MÉTAUX LOURDS

|  |    |
|--|----|
| III.1. Introduction.....                               | 21 |
| III.2. Métaux lourds.....                              | 21 |
| III.3. Adsorption.....                                 | 22 |
| III.3.1. Définition.....                               | 22 |
| III.3.2. Types d'adsorption.....                       | 23 |
| III.3.2.1. Adsorption chimique.....                    | 23 |
| III.3.2.2. Adsorption physique.....                    | 23 |
| III.3.3. Mécanisme d'adsorption des métaux lourds..... | 23 |

### PARTIE PRATIQUE

#### CHAPITRE IV : MATHÉRIELS ET MÉTHODES

|  |    |
|--|----|
| IV.1. Introduction .....                                     | 25 |
| IV.2. Extraction de la chitine et synthèse du chitosane..... | 25 |

|   |    |
|---|----|
| IV.2.1. Déminéralisation.....   | 25 |
| IV.2.2. Déproteinisation.....   | 25 |
| IV.2.3. Décoloration.....   | 26 |
| IV.2.4. Préparation du chitosane.....   | 26 |
| IV.3. Préparation des microparticules du chitosane.....                         | 26 |
| IV.4. Caractérisation des produits.....   | 27 |
| IV.4.1. Titrage potentiométrique du chitosane.....                              | 27 |
| IV.4.2. Mesure de la viscosité et détermination du poids moléculaire du Cs..... | 27 |
| IV.4.3. Test de solubilité.....   | 28 |
| IV.5. Activation de l'argile brute.....   | 28 |
| IV.6. Préparation de microbilles de bentonite/alginate.....                     | 28 |
| IV.7. Préparation de microbilles composées de Cs/B/A.....                       | 29 |
| IV.8. Étude des propriétés physico-chimiques des microbilles.....               | 29 |
| IV.8.1. Calcul de densité.....  | 29 |
| IV.8.2. Calcul de la porosité.....  | 29 |
| IV.8.3. Teneur en eau.....  | 30 |
| IV.8.4. Teneur en humidité.....   | 30 |
| IV.8.5. Étude de solubilité.....  | 31 |
| IV.8.6. Étude du gonflement.....  | 31 |
| IV.9. Adsorption.....   | 31 |
| IV.9.1. Capacité d'adsorption.....  | 32 |
| IV.9.2. Influence des paramètres sur l'absorption.....                          | 32 |
| IV.9.3. Manipulation d'adsorption.....  | 32 |
| IV.10. Expérience de désorption.....  | 33 |

**CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

|   |    |
|---|----|
| V.1. Introduction.....  | 34 |
| V.2. Rendements des réactions.....                                | 34 |
| V.3. Caractérisation des produits.....                            | 35 |
| V.3.1. Caractérisation de la chitine et de chitosane.....         | 35 |
| V.3.1.1. Par FTIR.....  | 35 |
| V.3.1.2. Par DRX.....   | 38 |
| V.3.1.3. Par ATG pour le chitosane.....                           | 39 |
| V.3.1.4. Détermination de degré désacétylation DD.....            | 40 |
| V.3.1.4.1. Par FTIR.....  | 40 |
| V.3.1.4.2. Par titrage potentiométrique.....                      | 41 |
| V.3.1.5. Mesure de la viscosité.....                              | 42 |
| V.3.2. Identification des microparticules du chitosane.....       | 43 |
| V.3.2.1. Par FTIR.....  | 43 |
| V.3.2.2. Par DRX.....   | 44 |
| V.3.2.3. Par MEB.....   | 45 |
| V.3.2.4. Par ATG.....   | 46 |
| V.3.3. Test de solubilité.....                                    | 47 |
| V.3.4. Identification de l'argile brute / activée.....            | 48 |
| V.3.4.1. Par FTIR.....  | 48 |
| V.3.4.2. Par DRX.....   | 50 |
| V.3.5. Caractérisation des microbilles de bentonite/alginate..... | 51 |
| V.3.5.1. Par FTIR.....  | 51 |
| V.3.5.2. Par DRX.....   | 52 |
| V.3.5.3. Par MEB.....   | 53 |
| V.3.6. Caractérisation des microbilles Cs/B/A.....                | 54 |

|  |           |
|--|-----------|
| V.3.6.1. FTIR.....   | 54        |
| V.3.6.2. Par DRX.....  | 55        |
| V.3.6.3. Par MEB.....  | 56        |
| V.3.7. Caractérisation physicochimiques des microbilles préparées.....       | 56        |
| V.3.7.1. Calcul de densité, et de porosité.....                              | 56        |
| V.3.7.2. Teneur en eau.....  | 57        |
| V.3.7.3. Teneur en humidité.....   | 57        |
| V.3.7.4. Test de solubilité.....   | 58        |
| V.3.7.5. Test de gonflement.....   | 58        |
| V.4. Adsorption.....   | 59        |
| V.4.1. Influence des paramètres d'absorption.....                            | 59        |
| V.4.1.1. Effet de nature de l'agent adsorbant.....                           | 59        |
| V.4.1.2. Effet du pH.....  | 60        |
| V.4.1.3. Effet de temps de contact.....                                      | 61        |
| V.4.1.4. Effet de la masse de l'adsorbant.....                               | 62        |
| V.4.1.5. Effet de concentration initiale du métal.....                       | 63        |
| V.5. Désorption.....   | 64        |
| V.6. Identification des microbilles et microparticules après adsorption..... | 65        |
| V.6.1. Microbilles B/A.....  | 65        |
| V.6.1.1. Par FTIR.....   | 65        |
| V.6.1.2. Par MEB.....  | 66        |
| V.6.2. Microbilles Cs/B/A.....   | 66        |
| V.6.2.1. Par FTIR.....   | 66        |
| V.6.2.2. Par MEB.....  | 67        |
| <b>CONCLUSION.....</b>   | <b>68</b> |

***« Ne crachez pas dans un puits – car vous devrez peut-être en boire! »***

***-- Inconnue, Russie.***

**INTRODUCTION**

**GÉNÉRALE**

La terre est souvent appelée « planète bleue » parce que près des trois quarts de sa surface sont recouverts par des océans et des mers. L'eau joue un rôle important dans la répartition des êtres vivants.

Il est donc important qu'une bonne qualité d'eau doit être disponible pour différentes activités. Cependant, cette offre est de plus en plus difficile en raison de la pollution à grande échelle causée par les activités industrielles, agricoles et domestiques. Ces activités génèrent des eaux usées qui contiennent à la fois des polluants organiques et inorganiques. Certains de ces polluants communs sont des colorants, des détergents, des insecticides, et des métaux lourds[1].

La nature des polluants des eaux usées dépend de la source de production et varie d'un endroit à un autre. Ces derniers sont souvent toxiques à cause de leurs effets néfastes sur la vie humaine et animale, s'ils se présentent au-dessus d'un certain niveau de concentration, donc un procédé de dépollution s'impose.

Un certain nombre de procédés tels que : la coagulation, l'adsorption, les procédés à membrane, la dégradation photocatalytique et des méthodes biologiques, ont généralement été utilisés pour l'élimination des polluants toxiques à partir des eaux usées [2]. Le type de processus à mettre en œuvre dépend de la nature du polluant. Cependant, le processus d'adsorption est souvent considéré comme le plus approprié, car il supprime à la fois les polluants organiques et inorganiques, il est considéré aussi comme la méthode la plus efficace et la plus économique, et le fonctionnement du procédé est pratique, utilisé avec succès.

Industriellement, Le charbon actif a sans aucun doute été l'adsorbant le plus populaire, largement utilisé tout au long du monde pour l'élimination de divers polluants [3-4]. Cependant, il est relativement coûteux, peu rentable dans le traitement de flux des déchets contaminés par des métaux lourds, ce qui a limité son application.

L'utilisation d'adsorbants constitués de polymères naturels a attiré un important intérêt, et les polysaccharides tels que le chitosane et ses dérivés ont reçu une attention particulière [5-6]. Cela est dû au fait que le chitosane est un adsorbant à faible coût, présentant plus d'efficacité par rapport au charbon actif ou à d'autres adsorbants utilisés dans le traitement biologique ou dans les eaux minérales contaminées. [7,8]

Il ya une abondance de citations dans la littérature décrivant la performance du chitosane comme adsorbant de polluants en solution, y compris les métaux, et les colorants [7, 9,10]. En raison de son caractère unique, dû à sa structure polycationique, qui est le résultat de la protonation des groupements amines en milieu acide, il s'est révélé avoir de remarquables capacités d'élimination pour les colorants anioniques tels que les colorants directs [8], et pour le même caractère, il conduit à l'adsorption des anions métalliques par échange ionique. Les propriétés de chélation du chitosane et ses dérivés envers des ions métalliques ont été étudiés et discutés par Muzzarelli et al [5, 11,12].

La chélation peut être attribuée à la présence d'un grand nombre de groupements fonctionnels (par exemple ; amine primaire, et /ou groupement hydroxyle) qui sont capables de se coordonner à différents ions métalliques. La sélectivité du chitosane est une propriété hautement souhaitable, parce que les ions de métaux alcalins et des ions de métaux alcalino-terreux (abondants mais pas dangereux) ne sont pas chélatés, tandis que les ions de métaux de transition (typiquement présents à l'état de traces et hautement toxiques) sont sélectivement chélatés [13].

Sa solubilité dans les acides faibles, et sa faible résistance mécanique sont les principaux inconvénients de l'utilisation de chitosane [14]. Plusieurs méthodes de modification chimique, telles que la réticulation chimique ; l'insertion de nouveaux groupements fonctionnels, sur la surface du chitosane avec des agents de réticulant, ont été réalisées pour améliorer ; la stabilité en milieu acide, la résistance mécanique, la taille des pores, l'hydrophilie et la biocompatibilité, afin d'améliorer sa capacité d'adsorption [15].

Le premier objectif de ce travail est de synthétiser et caractériser un nouveau agent adsorbant à base de chitosane, ce dernier est conçue par l'immobilisation des microparticules de chitosane réticulé par l'ion sulfate, par des microsphères de bentonite activée/alginate de sodium considérés comme support ; le choix de la bentonite est basé sur son efficacité d'adsorption, et surtout pour sa disponibilité et son faible coût, quand à l'alginate, elle a un grand pouvoir adsorbant mais elle est plus couteuse. La forme micro des billes du chitosane augmente la surface spécifique de contact, ce qui implique l'augmentation de la capacité d'adsorption par rapport à d'autres formes.

Le second objectif est d'utiliser cet adsorbant pour l'élimination des ions métalliques qui polluent les eaux usées plus précisément le cuivre.



Ce manuscrit regroupe deux grandes parties :

Une partie théorique consacrée à un rappel bibliographique, et qui contient trois chapitres :

- Les propriétés de la chitine et du chitosane, leurs différentes sources, différentes méthodes d'obtentions et différents domaines d'utilisation.
- Un rappel sur la modification physique et chimique du chitosane et les caractéristiques des produits utilisés pour la réticulation, l'alginate, la bentonite et l'ion sulfate.
- Un rappel sur l'adsorption, ses différents types, son mécanisme, et sur les métaux lourds, leurs propriétés et toxicités.

Une partie expérimentale est organisée en deux chapitres :

- Les méthodes et les matériels utilisés pour la réalisation de différentes expériences.
- Les résultats des expériences accompagnés d'interprétation et de discussions.

Enfin, une conclusion rassemblant les résultats pertinents de cette contribution.

---

*CHAPITRE I*

**CHITINE ET CHITOSANE**

## I.1. Introduction

Pendant longtemps, les déchets de la mer et notamment les carapaces de crevettes, n'étaient pas récupérés et étaient carrément rejetés à la mer après décorticage. Ces carapaces des arthropodes sont très résistantes à la biodégradation, ce qui engendre des problèmes de pollution.

La production de la chitine et du chitosane a permis la mise en valeur de déchets de l'industrie agroalimentaire, utilisés ultérieurement dans l'adsorption des polluants en milieux aqueux, et par là on a participé à la dépollution de la nature de ces carapaces jetées, et au même temps on a synthétisé un agent adsorbant bon marché.

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

La chitine a été découverte en 1811 par le Français Henri Braconnet [16], qui l'a isolé à partir des parois cellulaires des champignons, il appela cette substance « fungine ».

En 1823, Odier [17]. a extrait un composé similaire, à partir de la cuticule d'un insecte, en la traitant par de la potasse à chaud, il a obtenu un produit insoluble qu'il nomma Chitine (mot grec qui signifie tunique ou enveloppe). Odier comprend que les insectes et les champignons possédaient le même composant structural

En 1859, Rouget [18] remarqua que la chitine modifiée, préparée à partir de chitine traité par de la potasse à chaud, était soluble dans les solutions aqueuses acides, cette propriété a alors été utilisée pour distinguer cette nouvelle substance de la chitine.

Le nom chitosane a été introduit pour la première fois en 1894 par Hoppe-Seyler [19], mais sa découverte est attribuée à Rouget [20,21].

Les carapaces de crustacés contiennent environ 20-35% de chitine, 30-50% de carbonate de calcium et 30-40% de protéine, par rapport au poids sec selon Chu [22].

## I.3. Définition

La chitine est un polysaccharide d'origine marine, c'est l'un des polymères naturels les plus abondants dans la nature après la cellulose. Ce biopolymère est extrait essentiellement de la carapace des crustacés (principalement crevettes et crabes). Sa

structure chimique est composée d'unités de N-acétyl-D-glucosamine liées par des liaisons glycosidiques de type  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4).

Le principal dérivé de la chitine est le chitosane, obtenu par désacétylation partielle en milieu basique. Le chitosane est un aminopolysaccharide soluble en milieu acide et possède un fort potentiel en raison de son caractère polycationique qui le distingue des autres polysaccharides et polymères naturels (qui sont en général anioniques). [23] (p : 19)

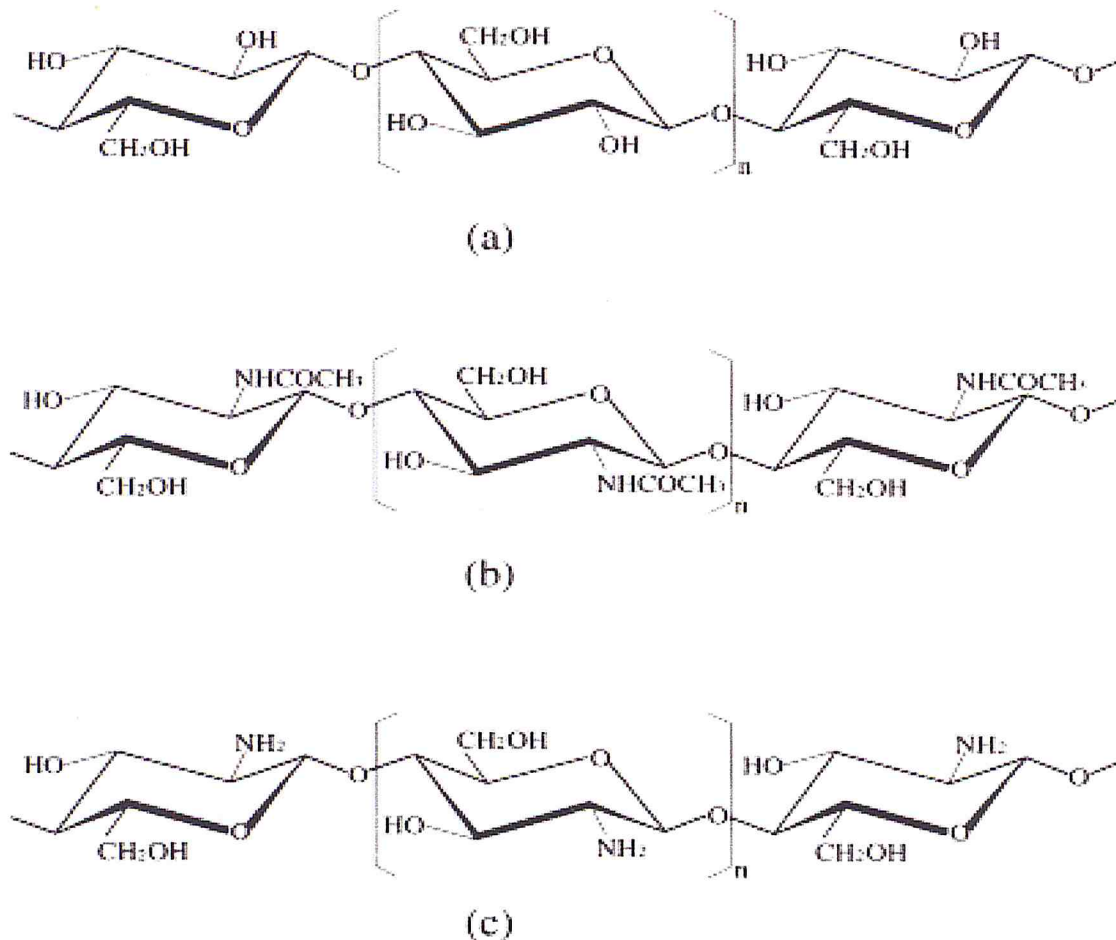
Les chaînes macromoléculaires de la chitine et du chitosane sont caractérisées par leur masse moléculaire et leur degré d'acétylation. La chitine et le chitosane suscitent un intérêt de plus en plus grand en raison de leurs nombreuses propriétés intrinsèques, et de leur large domaine d'application (domaine pharmaceutique, biomédical, cosmétique, traitement des eaux,...).

Les structures de la chitine, du chitosane et de la cellulose diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C<sub>2</sub>: hydroxyle (-OH) pour la cellulose, acétamide (-NHCOCH<sub>3</sub>) pour la chitine, et amine (-NH<sub>2</sub>) pour le chitosane (voir figure 1).

### I.4.Nomenclature

La chitine qui est un polymère linéaire, sa structure chimique est un enchaînement d'unités monomères (N - acétyl - $\beta$ - D - glucosamine) reliées par des liaisons glycosidiques (1 $\rightarrow$ 4), la nomenclature définit cette structure comme celle d'un poly [ $\beta$  - (1 $\rightarrow$ 4)- 2 - acétamido - 2 - déoxy - D - glucopyranose]. [23] (p : 26)

La structure chimique de chitosane, qui est un copolymère linéaire à arrangement aléatoire d'unités (N - acétyl - D - glucosamine) et d'unités (D - glucosamine) reliées par des liaisons glycosidique  $\beta$ - (1 $\rightarrow$ 4), sa structure chimique idéale est un enchaînement de monomère ( $\beta$ -D-glucosamine), reliées par le même type de liaison selon la figure1. [23] (p :26)



**Figure 1:** Comparaison des structures de la cellulose (a), de la chitine (b), et du chitosane (c).

## I.5. Obtention de la chitine

Selon la globalité des articles, la production de la chitine passe par trois principales étapes :

### I.5.1. Déminéralisation

La déminéralisation des carapaces de crevettes, lavés et séchés auparavant, est réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le calcaire associé. Les acides couramment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique à des concentrations de 1 à 10 mol.l<sup>-1</sup>, sachant que l'acide chlorhydrique est le plus utilisé. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à température ambiante, dans un rapport (solide : liquide) (m: v) allant de (1:10) à (1:20), pour bien immerger la poudre de carapaces.

Pendant le processus de déminéralisation, une mousse indésirable se forme, et ça est dû au dégagement de gaz de dioxyde de carbone, selon l'équation suivante : [24]



### I.5.2. Déproteïnisation

Dans la nature, la chitine se trouve en association avec les protéines (Chitinoprotéine), on les élimine par un traitement alcalin, tout en utilisant des solutions basiques, comme : NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ou CaSO<sub>3</sub> de concentrations entre 0,1 et 5 mol.l<sup>-1</sup>. Le réactif le plus utilisé est l'hydroxyde de sodium, la durée du traitement est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-100°C) avec une proportion recommandée du solide par rapport à la solution alcaline allant de (1:10) à (1:20) (m/v) pour que l'élimination des protéines soit efficace [24].

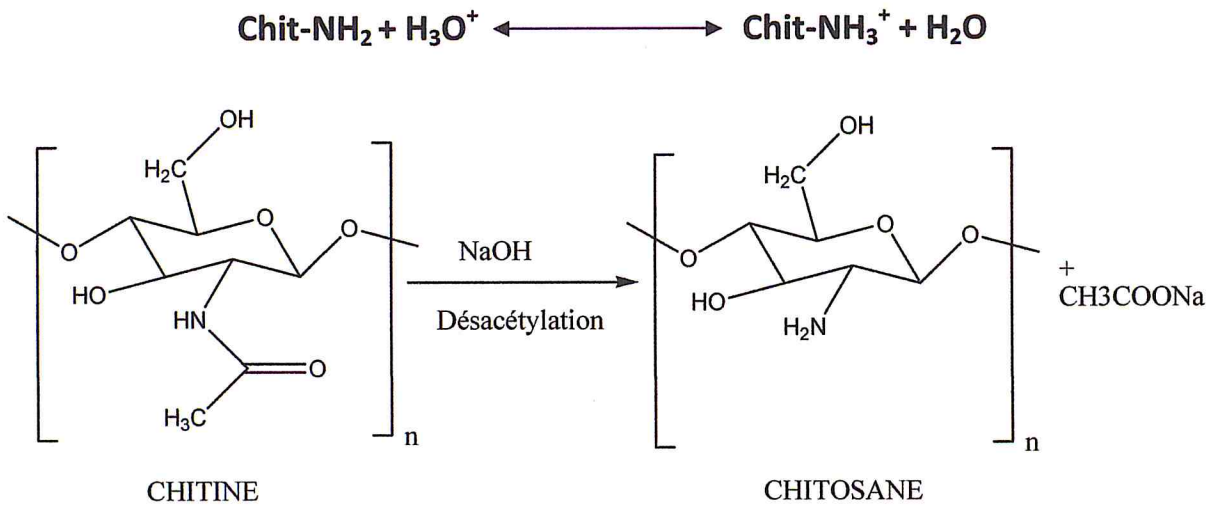
### I.5.3. Décoloration :

La décoloration est souvent réalisée par un traitement soit avec l'acétone [25], ou soit avec des agents oxydants (KMnO<sub>4</sub>, NaOCl, SO<sub>2</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ce traitement élimine les traces de pigments résiduels, comme le caroténoïde qui donne la couleur orange à la crevette [24, 26].

## I.6. Production du chitosane

Le premier défi était de produire un chitosane entièrement désacétylé avec un poids moléculaire le plus élevé possible [27]. La désacétylation est généralement effectuée par un traitement avec de l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40-50 % en masse) à une température ≥ 100 °C, pendant au moins 30 minutes pour éliminer certains ou tous les groupements acétyle de la chitine. Le milieu acide est à éviter car les liaisons glycosidiques entre les unités sont sensibles à l'hydrolyse acide. [28]

L'objectif idéal de la désacétylation est de préparer un chitosane qui est parfaitement soluble dans les acides dilués (acides acétique, lactique, citrique,...), selon la réaction suivante, et la **figure 2** :

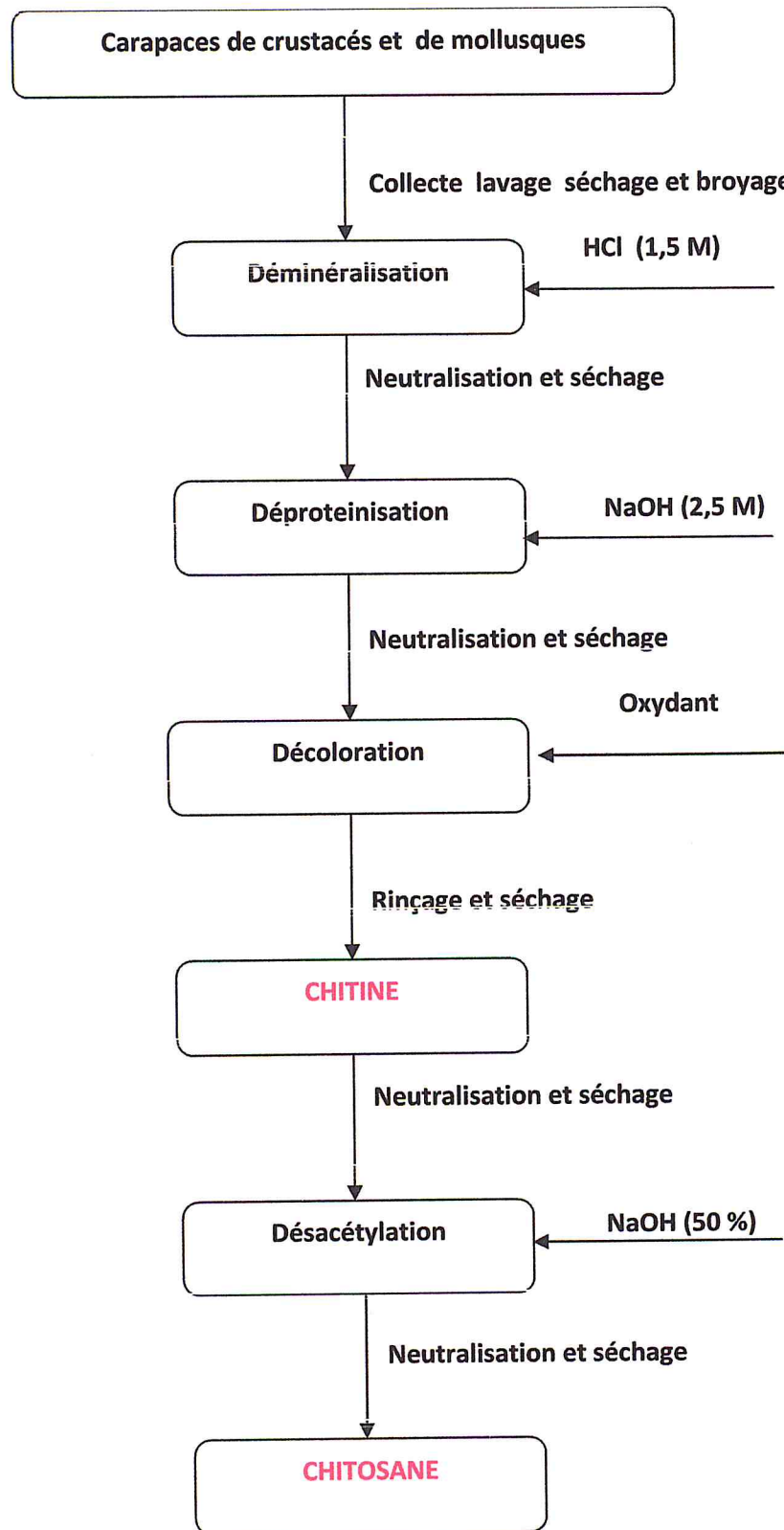


**Figure 2** : Désacétylation de la chitine.

## I.7. Facteurs affectant la désacétylation de la chitine

Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme : la température, la durée de traitement, la concentration de la solution alcaline utilisée, la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine.

L'ensemble des étapes suivies pour la synthèse de chitosane, sont résumées dans l'organigramme suivant (**figure 3**) :



**Figure 3** : L'organigramme suivi pour la synthèse du chitosane.



## I.8. Propriétés physico-chimiques

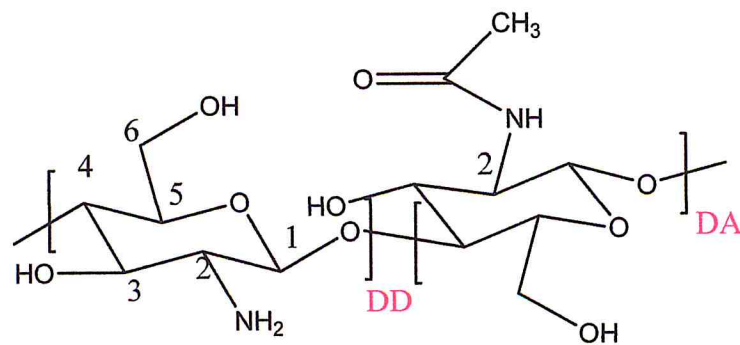
La chitine est une substance extra blanche avec une structure inélastique de poids moléculaire élevé, de stœchiométrie  $(C_8H_{13}NO_5)_n$ , elle contient 6.9% d'azote. Le chitosane est une substance moins blanche, appartenant à la famille des amines primaires de stœchiométrie  $(C_6H_{11}NO_4)_n$ , il contient 8.7% d'azote. [25]

La chitine et le chitosane sont caractérisés par le degré de désacétylation (DD), le poids moléculaire (MM), la solubilité et la cristallinité, et un caractère polyélectrolyte pour le chitosane. Ces paramètres influent sur les propriétés physico-chimiques des substances.

### I.8.1. Degré de désacétylation (DD)

Le degré de désacétylation DD est défini comme étant la fraction molaire des unités désacétylées (unité glucosamine), contrairement au degré d'acétylation DA qui est défini comme étant la fraction molaire des unités acétylées (unité acétylé glucosamine) selon la figure 4. [16]

Le DD et le DA sont reliés par l'équation suivante:  $DD \% = 100 - DA\%$  [22]



**Figure 4** : Les unités structurales répétitives du chitosane partiellement désacétylé.

En conséquence, nous appellerons chitosane tout échantillon avec un degré de désacétylation résiduels  $DD > 70\%$ , ou  $(DA) \leq 30\%$ .

La caractérisation du chitosane exige la détermination du DD et le poids moléculaire, plusieurs techniques ont été proposées tels que : le titrage potentiométrique [25], FTIR [17, 18, 25], DRX [16, 18, 25] et la technique la plus efficace est la RMN ( $^1H$  à l'état liquide et  $^{13}C$  à

l'état solide) [19, 29, 30] et la viscosimétrie [31]. Voir annexe pour les 3 premières techniques.

Pour obtenir une désacétylation totale, il conviendrait de procéder à une série de traitements successifs avec le risque de diminuer de manière dramatique la MM du polymère. [23] (p : 26)

Le DD est un paramètre important, car il influence sur : la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, et donc la viscosité des solutions. [23] (p : 27)

### 1.8.2. Viscosité et masse moléculaire (MM)

La détermination de la MM du chitosane, qui nécessite la mise en solution du polymère, peut se faire par des mesures viscosimétriques, sa valeur dépend intimement du procédé de fabrication, qui peut induire une dépolymérisation ou une dégradation lors de sa production. [23] (p : 27)

La viscosité du chitosane dépend du DD de ce polymère : Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble en milieu acide, plus la densité de charge augmente, plus les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DDA sur la viscosité du chitosane en solution [32, 33, 34].

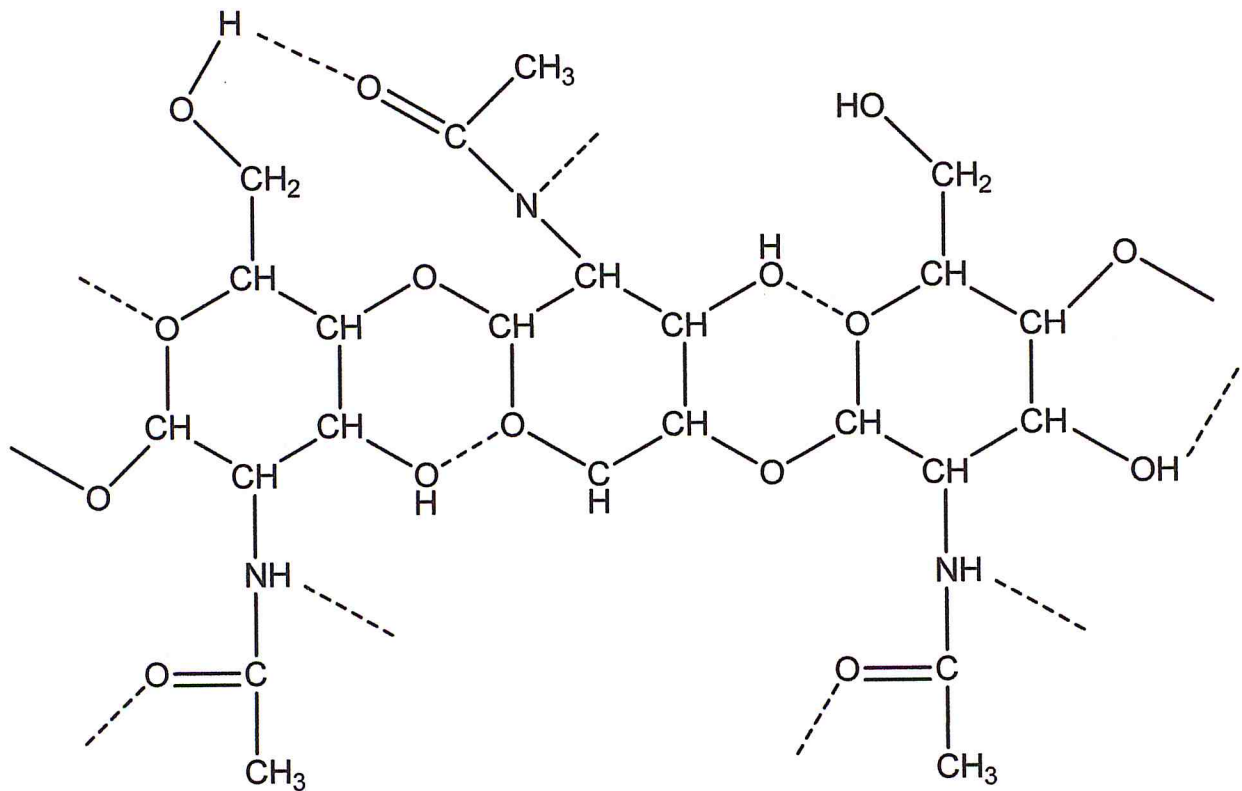
La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle croît avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction du poids moléculaire), et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). [26]

La MM dépend, en fait, du type d'application désirée : par exemple, dans le cas du chitosane destiné à des applications dans le domaine du traitement des eaux, la MM est généralement comprise entre 100 et 500 kDa. En effet, il n'est pas nécessaire d'utiliser des chitosanes avec des MM élevées pour avoir des résultats intéressants. . [23] (p : 28)

## 1.8.3. Solubilité

La chitine est une substance inerte, hautement hydrophobique : insoluble dans l'eau, les bases et plusieurs solvants organiques, les acides concentrés la dégrade, même avec une composition en groupements acétyles de 50%. [25]

La chitine a des liaisons d'hydrogènes régulières, inter et intramoléculaires, qui peuvent être formées par les groupements hydroxyles sur C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>, ces liaisons mènent à la réticulation de la chitine par elle même, et par conséquent à une très faible solubilité du produit selon la figure 5. [25]



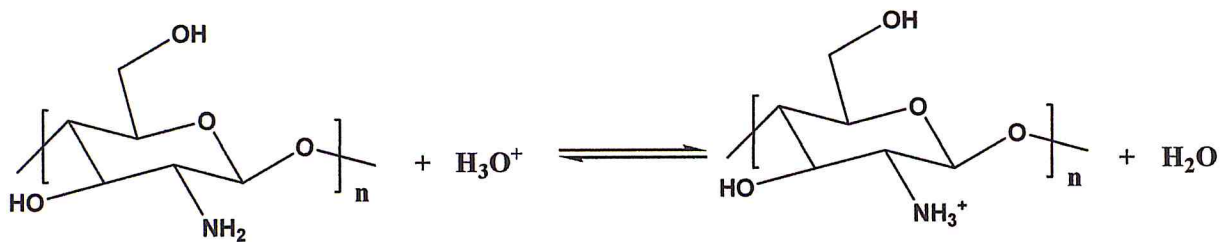
**Figure 5:** Liaisons inter et intramoléculaires dans la chitine. [35]

Par chauffage, la chitine se décompose vers 320°C sans fondre. Elle est soluble dans un mélange diméthylacétamide/chlorure de lithium. [23] (p : 29)

Étant donné que La chitine est insoluble dans l'eau et de nombreux autres solvants, on ne peut l'utiliser que sous forme de chitosane, qui est soluble dans les solutions acides

faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, citrique...). [25], par contre, il devient insoluble (il se précipite) lorsque le pH augmente à 6,0 – 6,5.

Le chitosane sous sa forme  $-NH_2$  est insoluble dans l'eau, dans les acides concentrés, les bases et les solvants organiques. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent une dissolution facile. En effet, il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupements amines suivant l'équilibre suivant (figure 6):



**Figure 6** : l'équilibre de Protonation des groupements amines.

Le chitosane est une base faible de pKa voisin de 6.3-6.7, lorsque le pH < pKa, il devient cationique et par conséquent soluble. Il se décompose par chauffage à partir de 285°C sans fondre. [23] (p : 30)

### 1.8.4. Cristallinité

La cristallinité est un paramètre important, car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, elle est généralement déterminée par des mesures de diffraction de rayons X.

La chitine se présente naturellement sous forme cristalline (complexe chitinoprotéique), son origine influe sur l'arrangement de la chaîne du polymère. Trois types de polymorphes de chitine ont été identifiés, ce sont :  $\alpha$ -chitine (carapaces de crevettes et de crabes),  $\beta$  chitine (calmars), et la  $\gamma$  chitine (cuticules abdominales de céphalopodes). Elles correspondent aux arrangements des chaînes respectivement : parallèles, antiparallèles et alternatives. [25]

Le chitosane est une substance semi-cristalline, il cristallise dans le système orthorhombique. [23] (p : 29)

## I.8.5. D'autres propriétés physico-chimiques

Le chitosane est un matériau non-poreux ayant des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques  $m^2/g$  sous des formes physiquement modifiées [36], il sera souvent conditionné sous forme de film, ou de billes, ou de particules à l'échelle micro ou nano, afin d'augmenter sa surface spécifique d'échange en procédé d'adsorption ou pour d'autres applications particulières. [37]

Le chitosane possède ainsi des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption de molécules ou de polymères, qui fait de lui un bon candidat pour des applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux usées[38]

## I.9. Application du chitosane

Le chitosane trouve des applications importantes dans différents domaines, en raison de ses nombreuses et diverses propriétés que nous venons d'énumérer, selon le **tableau 1**.

**Tableau 1** : Quelques propriétés et applications correspondantes au chitosane.

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

---

*CHAPITRE II*

**AGENTS RÉTICULANTS DU  
CHITOSANE**

### II.1. Introduction

Lorsqu'on veut utiliser le chitosane, il faut, en effet, tenir compte de ses deux caractéristiques : d'une part, le polymère n'est pas soluble qu'en milieu acide, et d'autre part il est inefficace pour interagir ou adsorber des molécules cationiques du fait de sa polycationicité. Pour pallier à ces inconvénients, de nombreux chercheurs suggèrent de le modifier.

### II.2. Modification de chitosane

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement pour améliorer : la résistance mécanique, la stabilité chimique, les propriétés d'adsorption / désorption. Parmi ces méthodes :

- Formation de mélange physique avec d'autres polymères. [39]
- Modification chimique par greffage. [40]
- Formation des réseaux de polymère interpénétré. [41]
- Méthode de réticulation physique ou chimique, qui est l'étude de ce travail. [42]

#### II.2.1. Réticulation physique

Guibal et al [43] ont indiqué qu'il serait intéressant de créer de nouveaux conditionnements de chitosane (billes, microsphères, particules, ou film,...), et de les employer au lieu de la poudre, puisque la production des billes en gel, par exemple, diminue la cristallinité résiduelle du polymère, qui augmente la porosité du matériel dû à l'augmentation de la surface spécifique du chitosane, qui accentue son pouvoir adsorbant.

#### II.2.2. Réticulation chimique

Le chitosane a trois types de groupements fonctionnels réactifs : un groupement amine primaire et deux groupements hydroxyles primaire et secondaire. Son avantage par rapport aux autres polysaccharides est que sa structure chimique autorise des modifications spécifiques sans difficultés, surtout sur le groupement amine [44]. Ces groupements fonctionnels permettent des réactions de substitutions et de modification chimiques directement sur le produit qui donnent de nombreuses matières utiles pour différents domaines d'applications.

L'augmentation de la capacité d'adsorption de chitosane après un Procédé de réticulation chimique est expliquée par l'augmentation de l'espace entre les chaînes de

## Chapitre II : Agents Réticulants du Chitosane

chitosane, qui est responsable de l'amélioration de l'accessibilité des groupements amine par les ions métalliques par abaissement de la cristallinité et par conséquent la libération des chaînes de polymère enchevêtrées. La nature flexible de la chaîne du polymère permet la complexation de la structure avec les ions métalliques. [45]

### II.3. Agents réticulants du chitosane

Il existe de diverses substances réticulantes du chitosane, pour notre travail on a utilisé trois agents, ce sont les suivants :

#### II.3.1. Bentonite

##### II.3.1.1. Généralités

La bentonite est une argile colloïdale , elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite  $(\text{Na,Ca})_{0.33} (\text{Al,Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_n$  (80 %) et d'argile ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation, qui est L'activation par un traitement avec des acides comme l'acide sulfurique, qui augmente sa porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. [46]



### II.3.1.2. Composition chimique de l'argile de Bentonite

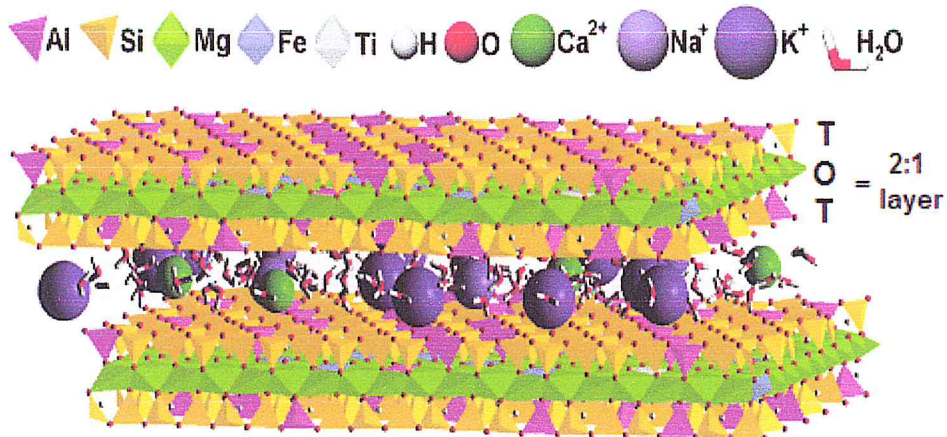
La Bentonite contient plus de 70 oligo-éléments naturels, comme quelque un montrés dans le tableau 2:

**Tableau 2** : Les oligo-éléments de la bentonite.

| oligo-éléments | Poursontage (%) |
|----------------|-----------------|
| Silice         | 61.4            |
| Aluminium      | 18.1            |
| Fer            | 3.5             |
| Sodium         | 2.3             |
| Magnésium      | 1.7             |
| Calcium        | 0.04            |
| Titane         | 0.02            |
| Potassium      | 0.01            |
| L'humidité     | 7.8             |
| pH             | 8.3 – 9.1       |

Sur le plan chimique les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium dont Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux  $\text{SiO}_4$  et d'une couche d'octaèdres alumineux  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1), dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet [47]. L'espace entre deux feuillets successifs parallèles s'appelle espace interfoliaire, ou distance inter-réticulaire d. [48]

Selon Valaskova et al [49], l'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ , ces anions occupent les sommets d'assemblage octaédrique ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédrique  $\text{O}^{2-}$ , dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables [Si (II), Al (III), Fe(III), Fe (II), Mg(II)] en position tétraédrique ou octaédrique selon la Figure 7.

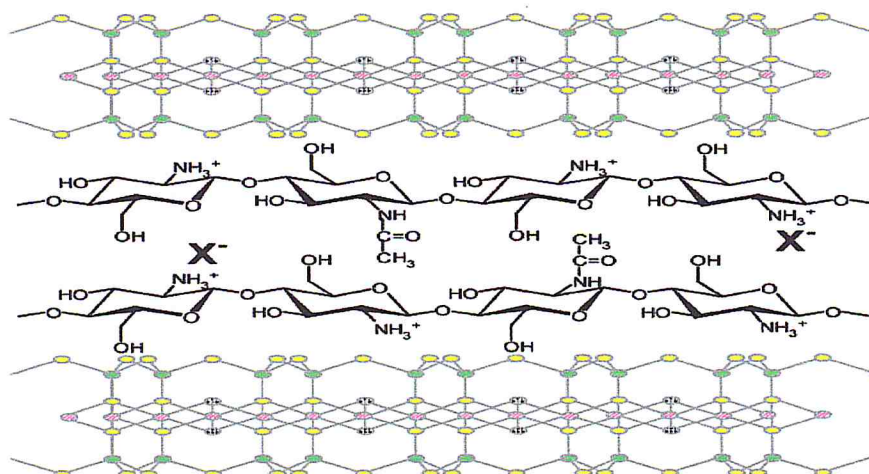


**Figure 7 :** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate de classe 2 : 1.

### II.3.1.3. Interaction bentonite / chitosane

Les interactions chitosanes / argiles peuvent varier et impliquer des mécanismes différents selon le DD du chitosane et le pH. Ainsi, en présence d'acide acétique, le chitosane acétylé s'adsorberait différemment sur la bentonite dont les propriétés de surface ont été modifiées par échange des ions  $\text{Na}^+$ . [49]

Aussi Gunister et al [48] ont étudié les interactions entre la Montmorillonite/ chitosane et ont montré que la première couche de chitosane est principalement adsorbée grâce à des interactions électrostatiques entre les groupements chitosane- $\text{NH}_3^+$  et les charges négatives du MMT. La deuxième couche d'adsorption est promue par des liaisons hydrogènes qui s'établissent entre le chitosane (amine et hydroxyle) et le substrat de l'argile selon la **Figure 8**.



**Figure 8 :** Intercalation du chitosane entre les feuillets de la bentonite.

### II.3.2. Alginate de sodium

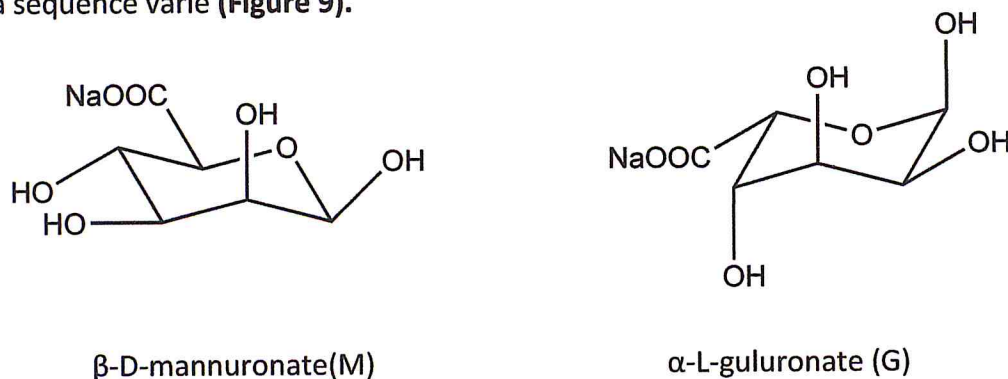
#### II.3.2.1. Généralités

L'alginate de sodium est un polysaccharide de structure linéaire, biopolymère anionique, extrait des algues brunes, c'est le polysaccharide le plus abondant dans ces organismes, constituant plus de 40% de leur poids sec, couramment utilisé dans des applications : biologique, pharmaceutique, et dans les traitements des eaux. Ce succès est dû notamment à son mode de gélification et à sa biocompatibilité, et aussi sa biodégradabilité et non toxicité, largement démontrée dans la littérature. [50]

Les molécules d'alginate fournissent à la plante, à la fois flexibilités, et forces : conditions nécessaires à sa croissance sous marine. [51]

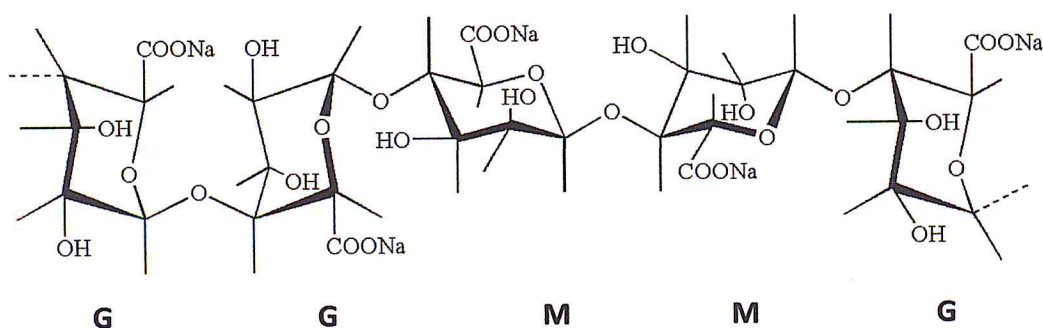
#### II.3.2.2. Structure chimique

Les alginates sont des sels d'acide alginique, constitués de deux monomères saccharidiques de base : acide  $\alpha$  - L - guluronique (G) et acide  $\beta$  - D - mannuronique (M), dont la séquence varie (Figure 9).



**Figure 9:** Monomères de la chaîne d'alginate.

Les deux monomères peuvent se lier pour former la chaîne de polymère selon la figure 10 :

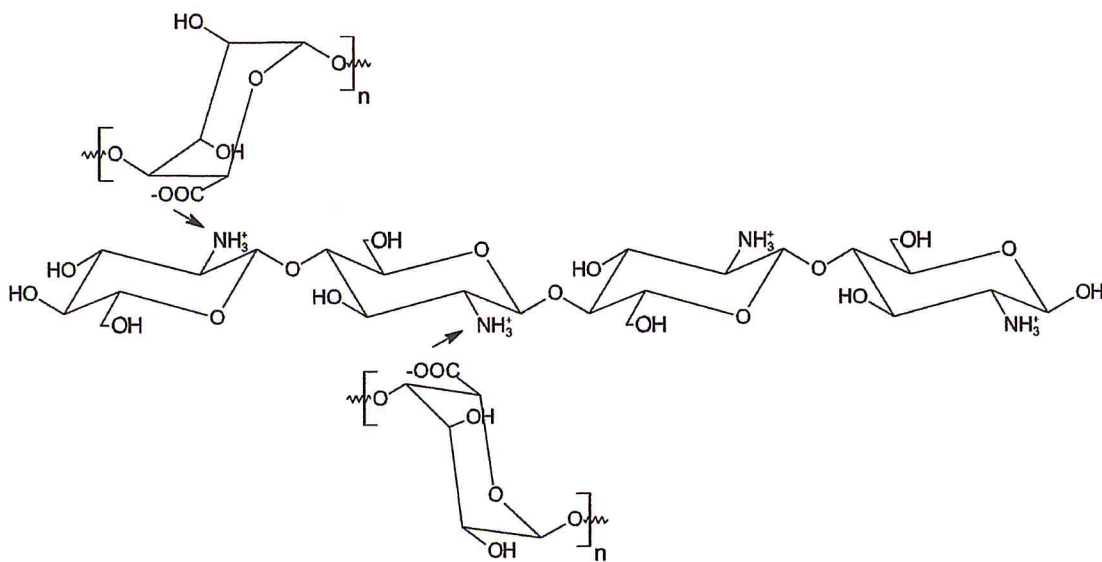


**Figure 10:** Structure chimique de l'alginate de sodium.

### II.3.2.3. Interaction alginate / chitosane

L'association de deux biopolymères de charges opposées (l'un poly anionique et l'autre polycationique) crée des complexes poly électrolytes (PEC). [52]

La formation du réseau de complexe Alginate/Chitosane s'effectue à travers des réticulations ioniques entre les fonctions carboxylates déprotonées (chargées négativement) de l'alginate de sodium et les fonctions amines primaires protonées du chitosane (chargés positivement) aboutissant à la formation d'une structure tridimensionnelle selon la **figure 11**, dont la porosité est liée à la densité d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires des deux biopolymères, afin d'obtenir une sélectivité plus élevée. [52]



**Figure 11 :** Interaction électrostatique entre l'alginate et le chitosane.

### II.3.3. Sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

#### II.3.3.1. Généralités

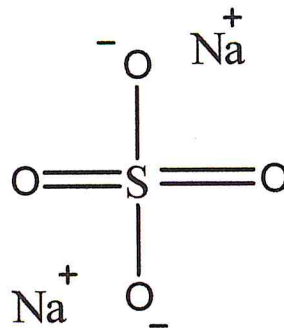
Le sulfate de sodium est un solide cristallin blanc quand il est anhydre, de formule moléculaire Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, chimiquement très stable à des températures ordinaires.

Bien qu'il soit généralement considéré comme non-toxique, il convient de le manipuler avec précaution, en effet, étant corrosif et irritant lorsqu'il est manipulé sous sa forme cristalline.

Dans notre travail, on a utilisé Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme réticulateur, pour fabriquer des microparticules de chitosane-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par le procédé d'ionique gélification.

### II.3.3.2. Structure chimique

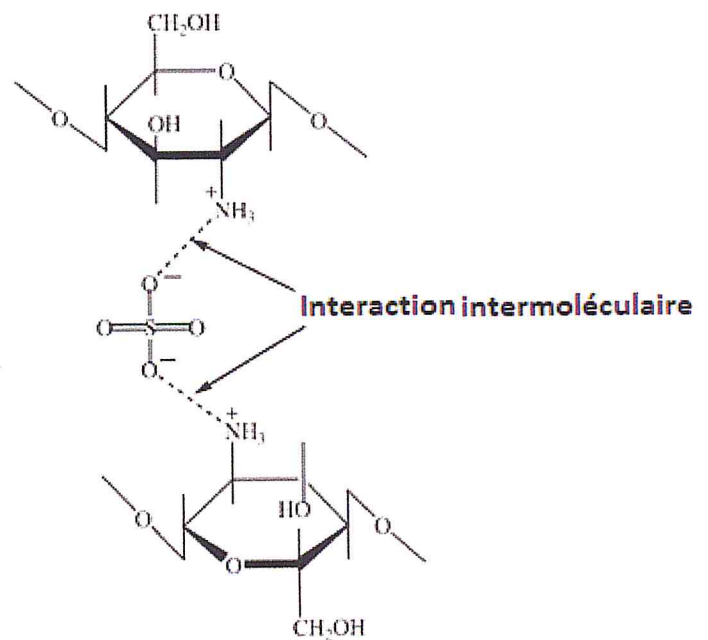
La structure chimique de sulfate de sodium est représentée selon la **Figure 14**:



**Figure 14 :** Structure chimique du sulfate de sodium.

### I.3. 3.3. Interaction $\text{Na}_2\text{SO}_4$ / chitosane

L'addition de sulfate de sodium à la solution de chitosane abouti à l'apparition de la turbidité, qui est fonction de la quantité de sulfate de sodium ajoutée, ça serait expliqué par la formation de la réaction de réticulation : l'anion divalent de sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  chargés négativement forme des interactions électrostatiques avec les groupements fonctionnels amine chargés positivement présents dans les unités glucosamine des deux brins de chitosane selon la **figure 15**. [59]



**Figure 15 :** Réticulation du chitosane avec l'ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

---

*CHAPITRE III*

**ADSORPTION DES MÉTAUX  
LOURDS**

### III.1. Introduction

La réticulation chimique du chitosane augmente sa capacité d'adsorption vis-à-vis les ions métalliques présents en solutions aqueuses, surtout dans le procédé d'adsorption liquide-solide, d'où le polymère greffé devient plus stable, et plus sélectif : à titre d'exemple, le greffage de fonctions sulfurées comme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur le chitosane, a un avantage sur l'élargissement de la plage utile de pH : ils peuvent être, en effet, utilisés pour récupérer des métaux en solutions acides [61], les dérivés sulfurés ont fait l'objet de nombreuses recherches sur l'adsorption des métaux comme le mercure. [62,63]

### III. 2. Métaux lourds

Certains métaux et plus particulièrement ceux que l'on regroupe parmi les métaux lourds constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement. Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. [64]

Parmi ces métaux, on trouve le cuivre. C'est cependant un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. La quantité de cuivre nécessaire à l'organisme d'un adulte est d'environ 3 mg/j et de 2 mg/j pour les enfants. Cet élément peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1mg/l sous forme ionique ou de complexes [65,66]. En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution. [65-67]

La teneur en cuivre de l'eau de consommation est donc réglementée pour des raisons d'ordre organoleptique. D'après les recommandations de la directive des communautés européennes, au delà de 3mg/l peuvent apparaître des saveurs astringentes, des colorations et des corrosions.

Diverses méthodes de séparation du cuivre des solutions aqueuses existent. Elles sont basées sur des phénomènes de précipitation chimique [68,69], d'échange d'ions [70,71], d'adsorption [72-74].ou biosorption. [64]

Parmi tous les traitements proposés, la biosorption est considérée comme la méthode la plus efficace et économique, elle a été utilisée avec succès pour l'élimination de cuivre en solution aqueuse. [75]

La capacité d'adsorption de plusieurs adsorbants peu coûteux, tels que les biopolymères, a été étudiée selon le **tableau 2**. L'utilisation de ces biopolymères naturels

## Chapitre III : Adsorption des Métaux Lourds

obtenus à partir des ressources renouvelables comme adsorbants a plusieurs avantages : la disponibilité, la biocompatibilité, la non toxicité et la biodégradabilité.

**Tableau 2 :** Capacités d'adsorption maximales de cuivre sur différents matériaux.

| Métal   | Adsorbants                | qm (mg /g) | Références |
|---------|---------------------------|------------|------------|
| Cu (II) | -chitosane seul           | 80.71      | [76]       |
|         | -chitosane réticulé       | 164        | [77]       |
|         | -argile                   | 9.58       | [78]       |
|         | -charbon actif granulaire | 38         | [79]       |
|         | -charbon actif            | 21.5       | [80]       |

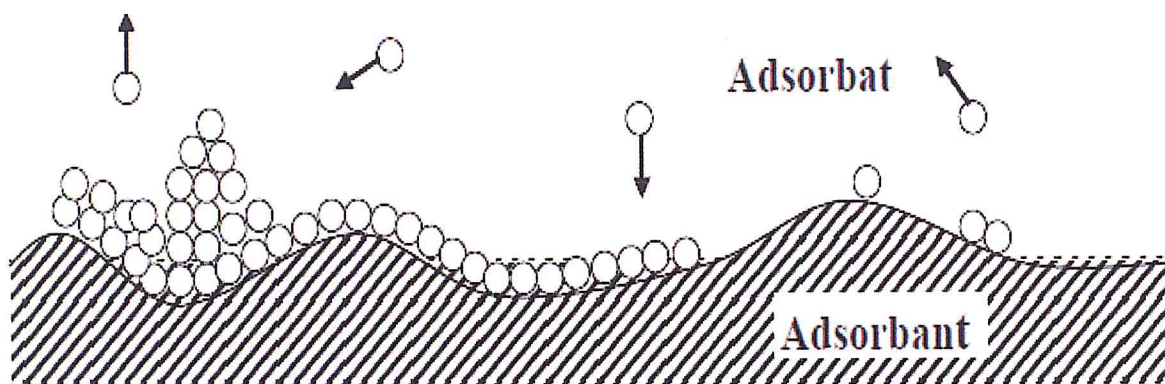
### III.3. Adsorption

#### III.3.1. Définition

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 est un phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, qui est un phénomène de profondeur.

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, la **figure 16** représente un schéma simplifié de l'adsorption. [81]





**Figure 16 :** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

### III.3.2. Types d'adsorption

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

#### III.3.2.1. 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.

#### III.3.2.2. L'adsorption physique:

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre le solide et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type « Van-der-Waals ».

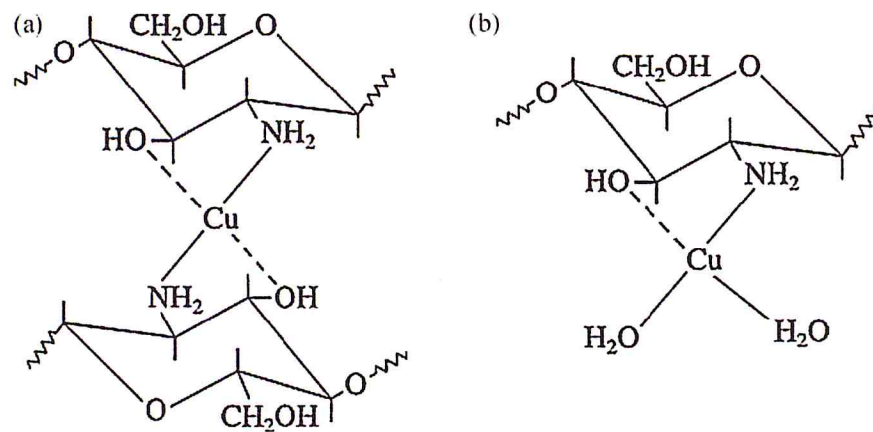
### III.3.3. Mécanisme d'adsorption des métaux :

Le chitosane contient plusieurs groupements réactifs, qui interagissent avec des ions métalliques par l'intermédiaire de divers mécanismes ; en fonction de l'ion métallique présent, du pH, et de la composition de la solution [82,83]. Les groupements amine du chitosane sont généralement reconnus comme étant les principaux sites actifs pour l'adsorption des ions métalliques, tandis que les groupements hydroxyles (en particulier en position C-3) peuvent contribuer à l'adsorption aussi [83].

Le mécanisme possible d'adsorption est la fixation des ions métalliques par chélation comprennent le chitosane, l'ion échange / attraction électrostatique et la formation de complexes ternaires.

## Chapitre III : Adsorption des Métaux Lourds

La chélation est le mécanisme le plus indiquée pour décrire l'adsorption d'ions de métaux de transition par le chitosane. Pendant la chélation, les atomes d'azote dans les groupes amine du chitosane peuvent créer des liaisons covalentes datives avec les ions de cuivre. Certains groupes hydroxyles peuvent aussi libérer des protons et de participer à la coordination. La protonation et la chélation des groupements amine sont en compétition au cours de l'adsorption dans une solution aqueuse ( $\text{pH} < 6,5$ ). La chélation d'ions métalliques par le chitosane est soit classé comme le «modèle de pont» ou le «modèle de pendentif," selon le motif de liaison, comme le montre la **figure 17**.



**Figure 17:** Formation de chélates de chitosane avec des ions cuivre (a) «modèle de pont» (b) «modèle de pendentif" [28].

**RÉFÉRENCES**

---

**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références Bibliographiques

---

- [1] Nemerow N.L, Liquid waste of industry. California: Addison Wesley Publishing Company ; (1971).
- [2] Pontius F.W, Water quality and treatment. 4th Ed. New York: McGraw-Hill, Inc. (1990).
- [3] Mohan D, Pittman J.r CU : Activated carbons and lowcost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J Hazard Mater* 137 (2006) 762–811.
- [4] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Gómez-Serrano V, Álvarez PM, Alvim-Ferraz M.C.M, Dias J.M : Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *J Hazard Mater* 187 (2011) 1–23.
- [5] Muzzarelli R.A.A : Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: an interdisciplinary review. *Carbohydr Polym* 84 (2011) 54–63.
- [6] Reddy D.H.K, Lee S-M : Synthesis and characterization of a chitosan ligand for the removal of copper from aqueous media. *J Appl Polym Sci* 130 (2013) 4542–50.
- [7] Bhatnagar A, Sillanpää M : Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — a short review. *Adv Colloid Interface* 152 (2009) 26–38.
- [8] Crini G, Badot P-M : 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.
- [9] Miretzky P, Cirelli A.F : Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: a review. *J Fluor Chem* 132 (2011) 231–40. arsenic from aqueous solutions—a mini review. *Carbohydr Res* 356 (2012) 86–92.
- [10] Julinová M, Slavík R : Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review. *J Environ Manage* 94 (2012) 13–24.
- [11] Muzzarelli R.A.A, Tanfani F, Emanuelli M, Mariotti S.N (carboxymethylidene)chitosans and N-(carboxymethyl)chitosans: novel chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate. *Carbohydr Res* 107 (1982) 199–214.
- [12] Muzzarelli R.A.A, Rocchetti R : The use of chitosan columns for the removal of mercury from waters. *J Chromatogr A* 96 (1974) 115–21.

## Références Bibliographiques

---

- [13] Muzzarelli R.A.A, Rocchetti R : The determination of molybdenum in sea water by hot graphite atomic absorption spectrometry after concentration on paminobenzylcellulose or chitosan. *Anal Chim Acta* 64 (1973) 371–9.
- [14] Guibal E : Interactions of metal-ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 43–74.
- [15] Sun S, Wan L, Wang A : Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl chitosan resin with Pb (II) as template ions, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 930–937.
- [16] Braconnot H : Sur la nature des champignons. *Ann Chim Phys* 79 (1811) 265.
- [17] Odier A : Mémoire sur la composition chimique des parties cornées des insectes. *Mem Soc Hist Nat Paris* 1 (1823) 29.
- [18] Rouget C : Des substances amylicées dans le tissu des animaux, spécialement les articles (chitine). *Compte Rendus* 48 (1859).
- [19] Hoppe-Seyler F : Uber chitin und zellulose. *Ber Deut Chem Gesell* 27 (1894) 3329.
- [20] Blackwell J : Chitin in *Biopolymers*. Walton AG, Blackwell J, eds. New York : Academic Press (1973) 474.
- [21] Muzzarelli R.A.A : Chitin in ; *The polysaccharides*. Aspinall GO, ed. London : Academic Press 3 (1985) 417.
- [22] Chu K.H: Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* B90 (2002) 77-95.
- [23] Crini G, Badot P et Guibal E: Chitine et chitosane Du biopolymère à l'application, ISBN 978-2-84867-197-0 (2007).
- [24] Suyatma N.E : Développement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la comptabilisation . Thèse de doctorat, Université de Reims-Champagne Ardenne école doctorale, science exactes et biologie (2006).
- [25] Mekahlia S : le complexe chitosane-cuivre (II): synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne, Mémoire de magister, université de Saad Dahleb de Blida (2007).

## Références Bibliographiques

---

- [26] Keddou M : Elaboration, caractérisation et application de membranes de polymères à base de chitosane, Mémoire magister, Université de M'Hammed Bougarra, Boumerdes (2008).
- [27] Domard A: A perspective on 30 years research on chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymers* 84 (2011) 696–703.
- [28] Lian M.P : Formation et caractérisation physico-chimique des complexes ADN/chitosane pour la thérapie génique, Thèse de doctorat, Université de Montréal (2010).
- [29] Kasaai M.R: Determination of the degree of N-acetylation for chitin and chitosan by various NMR spectroscopy techniques: A review. *Carbohydrate Polymers* 79 (2010) 801–810.
- [30] Tolaimatea A, Desbrières J, Rhazia M and Alaguic A: Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer* 44 (2003) 7939–7952.
- [31] Bastos D.S, Barreto B.N, Souza H.K.S, Bastos M, Helena M, Rocha-Leão M, Andrade C.T and Gonçalves M.P: Characterization of a chitosan sample extracted from Brazilian shrimps and its application to obtaining soluble complexes with a commercial whey protein isolate. *Food Hydrocolloids* 24 (2010) 709-718.
- [32] Anthonsen M.W, Varum K.M, Smidsrod : Solution properties of chitosans : conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation, *Carbohydrate Polymers*, 22 (1993) 193-201.
- [33] Pa J.H, Yu T.L : *Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (2001) 985-991.
- [34] Rinaudo M, Pavlov G, Desbrières J: *Influence of acetic concentration on the solubilization of chitosan*, *Polymer*, 40 (1999) 7029-7032.
- [35] Pillai C.K.S, Paul W and Sharma C.P: Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 641–678.
- [36] Rauch F, Dornish M : chitosan in : An introduction to biomaterials. Guelcher SA, Hollinger JO, eds. CRC press 14 (2006) 249.
- [37] Brugnerotto J , Desbrières J, Heux L , Mazeau K et Rinaudo M: Overview on structural characterization of chitosan molecules in relation with their behavior in solution. *Macromol. Symp.*, 168 (2001) 1-20.

## Références Bibliographiques

---

- [38] Gérente C, Lee V.K.C, Le Cloirec P, McKay G : Critical Rev Environ Sci Technol 37 (2007) 41.
- [39] Chuang W.Y, young T.H, Yao C.H et Chiu W.Y : properties of the poly (vinyl alcohol) / chitosan blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro, Biomaterials 20 (1999) 1479-1487.
- [40] Yang J.M, Huang M.J, Yeh T.S : Preparation of poly (acrylic acid) modified polyurethane membrane for biomaterial by UV radiation without degassing, J. Biomed. Mater. Res. 45 (1999) 133-139.
- [41] Peniche C, Arguelles-Monal W, Davidenko N, Sastre R, Gallardo A, Roman J.S : Self-curing membranes of chitosan /PAA IPNs obtained by radical polymerization : preparation, characterization and inter polymer complexation, Biomaterials 20 (1999) 1869-1878.
- [42] Yeom C.K, Lee K.H : pervaporation separation of water – acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde, J.Membr. Sci. 109 (1996) 257-265.
- [43] Guibal E, Carrick P.M and Tobin J.M: Comparison of the adsorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions. Sep Sci Technol 38 (2003) 3049–73.
- [44] Rinaudo M : Chitin and Chitosan : Properties and applications. Prog Polym Sci 31 (2006) 603-632.
- [45] Inoue K, Yoshizuka K, Ohto K : Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan, Anal. Chim. Acta 388 (1999) 209–218.
- [46] Bouras O : Propriétés absorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Pour l’obtention du grade de Docteur, Université de Limoges (2003).
- [47] Benguella B : Valorisation des argiles algériennes application à l’adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat. Université de Tlemcen (2009).
- [48] Gunister E, Pestreli D, Unlu C.H, Atici O, Gungor N : Carbohydr. Polym. 67 (2007) 358–365.
- [49] Valaskova M, Martynkova G.S: Earth and planetary sciences « Geology and geophysics » clay minerals in nature 10 (2012) 5727-51237.
- [50] Wang L, Shelton R.M, Cooper P.R, Lawson M, Triffitt J.T and Barralet J.E : Evaluation of sodium alginate for bone cell tissue engineering. Biomaterials 24(20) (2003) 3475-3481.

## Références Bibliographiques

---

- [51] Ararem F : Synthèse et caractérisation de biopolymères application par piégeage de colorants, Mémoire de magister, université d'Oran Sénia (2010).
- [52] Chiou M.S, Li H.Y : Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50 (2003) 1095-105.
- [53] Mi F.L, Shyu S.S, Lee S.T, Wong T.B : Kinetic study of chitosan-, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 37 (1999) 1551–1564.
- [54] Mi F.L, Sung W, Shyu S.S, Su C.C, Peng C.K : Synthesis and characterization of biodegradable TPP/genipin co-crosslinked chitosan gel beads, *Polymer* 44 (2003) 6521–6530.
- [55] Aral C, Akbug'a : Alternative approach to the preparation of chitosan beads. *Int. J. Pharm* 168 (1998) 9-15.
- [56] Mi F.L, Shyu S.S, Lee S.T, Wong T.B : Kinetic study of chitosan-tripolyphosphate complex reaction and acid-resistive properties of the chitosan-tripolyphosphate gel beads prepared by in-liquid curing method. *J. Polym. Sci: Polym. Phys* 37 (1999) 1551-1564.
- [57] Shu X.Z, Zhu K.J : Chitosan/gelatin microspheres prepared by modified emulsification and ionotropic gelation. *J. Microencapsulation* 18 (2001) 237-245.
- [58] Puttipipatkachorn S, Nunthanid J, Yamamoto K, Peck G.E : Drug physical state and drug-polymer interaction on drug release from chitosan matrix films. *J. Control. Release* 75 (2001) 143-153.
- [59] Mayyas M.A, Al-Remawi , Properties of Chitosan Nanoparticles Formed Using Sulfate Anions as Crosslinking Bridges. *College of Pharmacy, Taif University, Saudi Arabia* 9(7) (2012) 1091-1100.
- [60] Schwarzenbach G, Ackermann H, Ruckstuhl : *Helv Chim Acta* 32 (1949) 1175.
- [61] Kondo K, Nakagawa S, Matsumoto M, Yamashita T, Furukawa I.J : *Chem Eng* 30 (1997) 846.
- [62] Guibal E, Vincent T, Navarro Mendoza R.J : *Appl Polym Sci* 75 (2000) 119.
- [63] Guibal E, Sweeney N.V.O, Vincent T, Tobin J.M : *React Funct Polym* 50 (2002) 149.
- [64] Benguelle B, Benaissa H : Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies. *Wat. Res* 36 (2002) 2463-2474.



## Références Bibliographiques

---

- [65] Rodier J : L'analyse de l'eau ; eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8ème édition, Ed . Dunod, Paris (1996).
- [66] Potelon J.L, Zysman K : Le guide des analyses de l'eau potable, Edition La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France (1998).
- [67] Kemmer F.N : Manuel de l'eau, Edition Technique et documentation, Lavoisier, Paris (1984).
- [68] D.N.H.W : Water treatment principles applications, Guidelines for Canadian drinking water quality (1993).
- [69] Tchoganoglous G, Burton F.L, Stensel H.D : Wastewater Engineering. Treatment and reuse. Fourth Edition, Edition McGraw-Hill (2003).
- [70] Rajec P, Matel L, Orechovsda J, Sucha J, Novak I : Sorption of radionuclides on inorganic sorbents. J. Radioanal. Nucl. Chem, Articles, 2008, 2 (1996) 477-486.
- [71] U.S.D.I: U.S. Department of the interior Mercury and cadmium, Fact sheet, bureau of reclamation, technical service center, Denver, U.S.A (2001).
- [72] Cousin S : Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3 ème cycle, Université Paris V, France (1980).
- [73] Ulmanu M, Maranon E, Fernandez Y, Castrillon L, Anger H, Dumitriu D : Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents, Water, Air, and Soil Pollution 142 (2003) 357-373.
- [74] Djeribi R, Hamdaoui O : Elimination du cuivre (II) présent dans les effluents aqueux par la sciure de bois et la brique broyée, Colloque international – Terre et Eau, 4 – 5 et 6 Décembre, Annaba, Algérie (2004).
- [75] Baroni P.P, Vieira R.S, Meneghetti E, da Silva M.G.C, Beppu M.M : Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosane membranes, J. Hazard. Master (2007).
- [76] Ngah W.S.W, Endud C.S, Mayanar R : Removal of copper (II) ions from aqueous onto chitosan and crosslinked chitosan beads, React. Funct. Polym 50 (2002) 181-190.
- [77] Lee S.T, Mi F.L, Shen Y.J, Shyu S.S : Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. Polymer 42 (2001) 1879-92.

## Références Bibliographiques

---

- [78] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Sarzanini C, Mentasti E : Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite effect of pH and organic substances. *Water Res* 37 (2003) 1619-27.
- [79] Monser L, Adkoum N : Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Sep Purif Technol* 26 (2002) 137-46.
- [80] Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-Garcia M.A, Moreno-Castilla C : Bioadsorption of Pb(II) Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solution. *Carbon* 41 (2003) 323-30.
- [81] Bougdah N : Etude de l'adsorption micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université de Skikda (2007).
- [82] Gerente C, Lee V.K.C, Cloirec P.L, McKay G : Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption – *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol* 37 (2007) 41–127.
- [83] Guibal E : Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Purif. Technol* 38 (2004) 43–74.
- [84] Inoue K, Baba Y, Yoshizuka K : Adsorption of metal ions on chitosan and crosslinked copper(II)-complexed chitosan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 2915–2921.
- [85] Tanfani F, Emanuelli M, Gentile S, Muzzarelli R.A.A : The chelation of cupric ions by chitosan membranes, *J. Appl. Biochem.* 2 (1980) 380–389.
- [86] Kamin' ski W, Modrzejewska Z : Application of chitosan membranes in separation of heavy metal ions, *Sep. Sci. Technol* 32 (1997) 2659–2668.
- [87] Ogawa K, Yui T : Crystallinity of partially N-acetylated chitosans, *Biosci. Biotechnol. Biochem* 57 (1993) 1466–1469.
- [88] Monteiro Jr O.A.C, Airoidi C, Some thermodynamic data on copper–chitin and copper–chitosan biopolymer interactions, *J. Colloid Interface Sci* 212 (1999) 212–219.

---

*CHAPITRE IV*

**MATÉRIELS ET MÉTHODES**

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'aspect technique de cette étude et les différents méthodes et dispositifs expérimentaux utilisés. Une première partie sera consacrée aux différentes expériences suivies pour la synthèse de la chitine et du chitosane, et la modification de ce dernier pour la synthèse de différents agents adsorbants, une deuxième partie sera réservée à l'application de ce dernier dans l'adsorption de l'ion métallique cuivre en solution aqueuse.

### IV.2. Extraction de la chitine et synthèse du chitosane

On a utilisé 44g de la partie abdominale des carapaces des crevettes, et 60g de la partie tête et queue. Pour préparer la chitine et le chitosane, ces carapaces ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau de robinet, puis séchées à l'air libre pendant trois jours pour être enfin moulues à l'aide d'un mixeur domestique.

#### IV.2.1. Déminéralisation

Dans un bêcher de 1l, on ajoute lentement la poudre des carapaces de crevettes dans une solution 1,5 M d'HCl dans un rapport (m : v) (1 :10), sous une agitation constante à température ambiante pendant 6 h. [1, 2]

Le produit obtenu est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude sur un verre fritté de porosité 3 jusqu'à pH neutre pour éliminer HCl en excès, puis séché dans l'étuve à 40°C jusqu'à un poids constant.

Il est à signaler la formation d'une mousse indésirable qui est certainement due au dégagement de gaz dioxyde de carbone, provenant de la réaction entre l'acide utilisé et le carbonate de calcium présent dans les carapaces selon l'équation suivante :



#### IV.2.2. Déproteinisation

On met de la poudre déminéralisée sèche dans un bêcher au bain-marie avec une solution de NaOH 2,5 M dans une proportion (m : v) (1 :10) pour que l'élimination des

protéines soit efficace, sous une agitation constante, à une température comprise entre 75°C et 80°C pendant 6 h.

Le produit obtenu est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à pH neutre afin d'éliminer totalement NaOH restant, ensuite il est séché dans l'étuve à 40°C jusqu'à un poids constant.

### IV.2.3. Décoloration

La chitine obtenue est légèrement rose, de ce fait un traitement de blanchiment est exigé ; elle est lavée plusieurs fois avec de l'acétone puis avec de l'eau distillée. La chitine résultante est parfaitement blanche.

Afin de conserver la chitine, il faut la déshydrater en la lavant 3 fois avec du méthanol.

### IV.2.4. Préparation du chitosane

Dans un ballon de 500 ml, on met la chitine avec une solution de soude à 50% en masse dans un rapport (m : v) (1 : 30), sous agitation magnétique constante, le produit est chauffé à reflux pendant 3 h à une température de 100°C.

Le chitosane obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude jusqu'à pH neutre afin d'éliminer rapidement NaOH en excès, ensuite il est déshydraté par un lavage avec du méthanol, puis séché dans l'étuve à 80°C pendant une nuit jusqu'à une masse constante, pour être finalement pesé et caractérisé.

### IV.3. Préparation des microparticules de chitosane

Les microparticules de chitosane ont été préparées par la méthode d'ionique gélification de la solution de chitosane avec l'ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ; 0,25% de chitosane a été dissous dans 2% (v / v) d'une solution aqueuse d'acide acétique. Ensuite, on a ajouté 12 ml de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 20% goutte à goutte dans 25 ml de solution de chitosane, des microparticules colloïdales de chitosane ont été formées spontanément sous agitation douce à température ambiante. 30 minutes plus tard, elles ont été centrifugées à 4500 rpm pendant 15 min.

Ensuite, le surnageant a été jeté et le dépôt a été redispersé dans de l'eau distillée par sonication pour effectuer 2 lavages. [3]

### IV.4. Caractérisation des produits

Les produits ont été identifiés par : FTIR réalisée dans le but de détecter les transformations chimiques au niveau des groupements, DRX pour montrer leur état de cristallinité, Les diffractogrammes des produits ont été enregistrés dans le domaine de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  et  $50^\circ$ , MEB pour déterminer la morphologie, la géométrie et encore la texture des échantillons qui ont été observées par microscope électronique à balayage. et l'ATG ; pour déterminer la température de dégradation des produits, d'où la masse varie en fonction de la température.

Le DD du chitosane est déterminé par la méthode de FTIR et confirmé par titrage potentiométrique, son poids moléculaire est déterminé par la méthode viscosimétrique.

#### IV.4.1. Titrage potentiométrique du chitosane

La détermination potentiométrique du degré de désacétylation a été faite suivant une méthode de titrage acido-basique. [4, 5]

0.2g de chitosane sec a été dissout dans 20ml d'acide chlorhydrique 0.1M ajouté à 25ml d'eau distillée. Après 30 min d'agitation continue, une deuxième 25ml d'eau a été ajoutée. Quand le chitosane a été complètement dissous, la solution obtenue est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium 0.1M. Le degré de désacétylation (DD) de chitosane a été calculé à partir d'une équation 2 en annexes.

#### IV.4.2. Mesure de la viscosité et détermination du poids moléculaire du Cs

Pour préparer une solution de chitosane de concentration massique 0.04 g/dl, on fait dissoudre 0.02g de chitosane dans 50ml d'un bon solvant (2% de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  / 0.2M de NaCl) on laisse agiter pendant 3h à température ambiante. Après la dissolution, on fait une filtration sous vide pour enlever la petite quantité de chitosane restant en suspension.

La solution ainsi préparée est de concentration 0.04g/dl, on la verse dans le cristalliseur de l'appareil viscosimètre, et on lit directement la valeur de la viscosité réduite,

puis on mesure la viscosité réduite du chitosane à différentes concentrations : 0.03, 0.02, et 0.01 g/dl en faisant chaque fois une dilution de la solution précédente, pour pouvoir tracer la droite  $\eta_{\text{spe}} / c = f(c)$ , et déduire la valeur de la viscosité intrinsèque. Le poids moléculaire viscosimétrique moyen a été déterminé en appliquant la loi de Marc-Houwink. [6] (équation 3 en annexes).

### IV.4.3. Test de solubilité

Le chitosane, les microparticules obtenues sont testés pour leur solubilité dans les milieux : acide, basique, et neutre.

Selon Ngah et Fatinathan [7], le test de solubilité a été réalisé dans 5% (v/v) de l'acide acétique, 0.1M de NaOH, et de l'eau distillée, on pèse environ 0.05g de produit ajouté à 50ml de ces trois solutions séparément, et elles sont laissées sous agitation pendant 24h.

### IV.5. Activation de l'argile brute

Pour activer la bentonite brute, on a procédé à la méthode de Chang et Juang [8], où on a utilisé 15g d'argile brute tamisée avec une solution d'acide sulfurique 2M dans un rapport (m : v) (1 : 5), le mélange est chauffé à reflux à 80°C pendant 2h. Le produit obtenu est filtré et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la neutralisation, puis séché à l'étuve à 60°C.

De plus selon Eloussaief et Benzina [9], la capacité d'adsorption de l'argile naturelle est faible en la comparant avec celle de l'argile activée.

### IV.6. Préparation de microbilles de bentonite/alginate

On disperse 0.9 g de bentonite activée dans 20ml de l'eau distillée pendant 1h, au même temps on met 0,25g d'alginate de sodium avec 10ml d'eau sous agitation pendant 1h aussi. Au bout de ce temps, la solution d'alginate est versée goutte à goutte sur la suspension de bentonite, en agitant pendant une autre heure. Le mélange préparé est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une micropipette à une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 3%, les microbilles formées sont laissées pendant 3h dans cette solution. La conservation se fait dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 1%. [10]

### IV.7. Préparation de microbilles composées de Cs/B/A

On mélange 0.45g de microparticules de chitosane en gel dans 2 ml d'eau distillée avec 1g de gel microbilles B/A, et on agite pendant 30 min. On met le mélange sous sonication pendant 30 min. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 3% à partir d'une micropipette de 1 ml. On conserve les microbilles formées dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 1%. [11]

### IV.9. Étude des propriétés physico-chimiques des microbilles

On a fait la comparaison entre les propriétés physico-chimiques des microbilles de Cs/B/A et des microbilles de B/A seules.

#### IV.9.1. Calcul de densité

Pour mesurer la densité, on prend une éprouvette, on la remplit à un certain volume d'eau, on jette une quantité pesée des microbilles dans l'éprouvette, et on note le déplacement de volume de l'eau. [12]

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

m : masse des microbilles (g).

$\Delta V$  : déplacement du volume avant et après l'ajout des microbilles (ml).

#### IV.9.2. Calcul de la porosité

La porosité des microbilles a été calculée à partir de la densité et la masse de ces microbilles avant et après le séchage suivant la méthode de Zhao et al [13], en utilisant l'équation suivante :

$$\text{porosité} = \left[ \frac{(W_W - W_D) / \rho_W}{W_D / \rho_{Ch} + (W_W - W_D) / \rho_W} \right]$$

$W_W$ : masse des microsphères humides (g).

$W_D$ : masse des microsphères sèches (g).



$\rho_{Ch}$  : densité du chitosane.

$\rho_w$  : densité de l'eau (1.0 g/cm<sup>3</sup>).

### IV.9.3. Teneur en eau

La quantité d'eau contenue dans les microbilles est déterminée par la différence en masse des microbilles avant et après séchage. [14]

3 g de microbilles (chitosane réticulé et bentonite/alginate) à l'état humide sont mises dans l'étuve à 80°C pendant 24 h. Les microbilles obtenues après le séchage sont pesés afin de déterminer la fraction de masse de l'eau contenue dans ces microbilles.

Cette fraction est calculée à partir de la relation suivante :

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

$m_o$  : masse des billes humides (g).

$m_t$  : masse des billes sèches (g).

### IV.9.4. Teneur en humidité

Les microbilles sèches qui ont été pesées et mises dans l'étuve à 80°C, puis laissées à l'air libre (en contact avec l'humidité), pendant 2 jours, et finalement pesées encore une fois pour déterminer la quantité d'humidité absorbée par les microbilles selon l'équation suivante.[15]

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

T : teneur en humidité (%).

$m_o$  : masse des microbilles (g) après exposition à l'humidité.

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

### IV.9.5. Étude de solubilité

Selon Ngah et Fatinathan [7], le test de solubilité a été réalisé dans 5% (v/v) de l'acide acétique, 0.1M de NaOH, et de l'eau distillée, on pèse environ 0.05g de microbilles qui sont rajoutées à 50 ml à ces trois solutions séparément et laissées sous agitation pendant 24h.

### IV.9.6. Étude du gonflement

Etant donné que les microbilles sont destinées à des applications où elles sont en contact avec l'eau, en solutions acides et alcalines, l'étude du comportement du gonflement de ces microbilles présente une grande importance. Pour cela on a procédé à la méthode de Ngah et Fatinathan [7] avec une petite modification.

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

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

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

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

$m_0$ : masse initiale des microbilles (g).

### IV.10. Adsorption

Pour visualiser l'efficacité et la capacité de notre nouvel agent (microbilles Cs/B/A) comme adsorbant des métaux lourds en solution aqueuse tel que le cuivre, on a procédé aux expériences suivantes :

### IV.11. Expérience de désorption

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

Une solution de 15 ml contenant 20 ppm de cuivre est mélangée avec 0.06 g de microbilles à pH=6. Après 30min de contact on filtre la solution et on mesure la concentration adsorbée par S.A.A, puis on met les microbilles qui ont pris un reflet de couleur bleue dans une solution de l'éthanol pendant 24h, afin de reprendre leur couleur initiale. [16]

Le pourcentage de désorption est calculé par la relation suivante :

$$\text{Désorption (\%)} = \frac{\text{Quantité désorbée de métal}}{\text{Quantité adsorbée de métal}} * 100$$

---

## *CHAPITRE V*

# **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

### V.1. Introduction

Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette recherche, ainsi les interprétations et les discussions portant sur ces résultats.

### V.2. Rendements des réactions

Les rendements de la chitine et du chitosane obtenus sont présentés ci-dessous :

**Tableau 4** : Rendements de la synthèse de la chitine et du chitosane obtenus.

| Crevette             | Masse initiale | Chitine |               | Chitosane |               |
|----------------------|----------------|---------|---------------|-----------|---------------|
|                      |                | masse   | Rendement     | Masse     | Rendement     |
| Partie abdominale    | 44g            | 10g     | <b>22,72%</b> | 6.5g      | <b>65%</b>    |
| Partie tête et queue | 60g            | 9g      | <b>15%</b>    | 5g        | <b>55,55%</b> |

D'après ce tableau, on remarque que La partie abdominale est riche en chitine et chitosane par rapport à la partie tête et queue.

Ces résultats sont acceptables, d'après Chu [17] qui mentionne que les carapaces des crustacées contiennent entre 14% et 35% de chitine.

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

**Tableau 5** : Rendement de l'activation de la bentonite.

| Masse initiale de bentonite | Masse obtenue | Rendement de l'activation |
|-----------------------------|---------------|---------------------------|
| 15 g                        | 11,42 g       | <b>76,13 %</b>            |

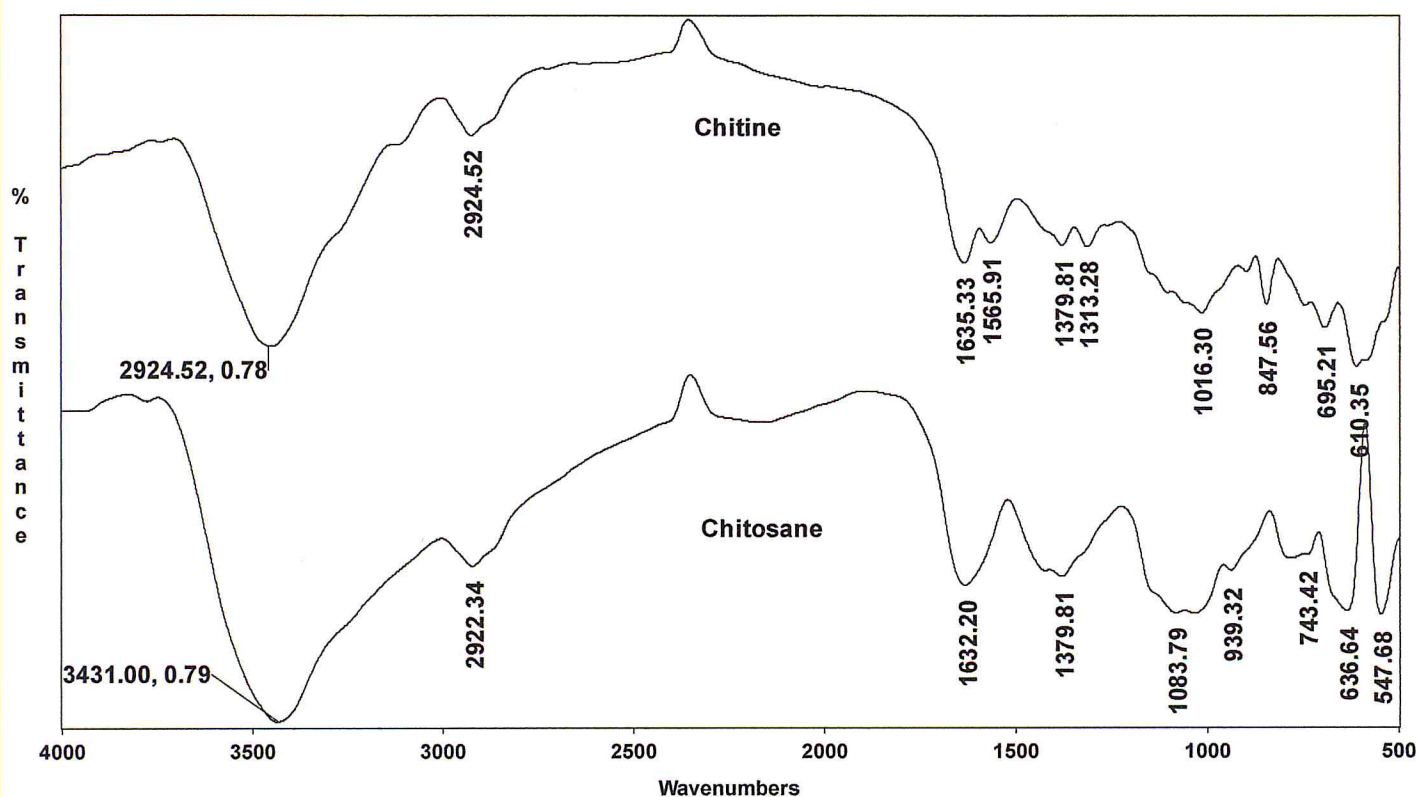
Le rendement de l'argile après l'activation est de l'ordre de **76,13 %**.

## V.3. Caractérisation des produits

### V.3.1. Caractérisation de la chitine et de chitosane

#### V.3.1.1. Par FTIR

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour la chitine et le chitosane sont représentés dans la (figure 18), et les principales bandes de ces spectres sont montrées dans le (tableau 6).



**Figure 18** : Spectres FTIR: chitine, et chitosane.

**Tableau 6** : Les principales bandes du spectre FTIR de la chitine et du chitosane.

| Bandes d'absorption $\text{cm}^{-1}$ |           | Attribution  |
|--------------------------------------|-----------|--|
| Chitine                              | Chitosane |  |
| 2924,52                              | 3431,00   | Vibration d'élongation de la liaison N-H et O-H.<br><b>[2,6]</b>   |
| 2924,52                              | 2922,34   | Vibration d'élongation symétrique des liaisons C-H dans les groupements $\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$ .   |
| 1635,33                              | 1632,20   | Vibration de déformation de C=O. (Amide I)<br><b>[18,19]</b>   |
| 1565,91                              | -         | Vibration de déformation de la liaison N-H. (Amide II)<br><b>[18, 19,20]</b>   |
| 1379,81                              | 1379,81   | Vibration de déformation symétrique de la liaison C-H dans les groupements $\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3$ .  |
| 1313,28                              | -         | Vibration de valence de la liaison C-N.  |
| 1016,30                              | 1083,79   | Vibration de valence de la liaison C-O-C.  |
| 847,56                               | 939,32    | Liaison glucosidique $\beta$ (1→4) et la vibration de déformation de CH.   |
| 593                                  | 581       | La vibration de déformation des groupements amines, ça prouve que ni le cycle glucopyranosique ni les groupements amines n'ont été détruits.<br><b>[2,6]</b> |

Les principales différences entre les deux spectres sont :

Dans le spectre de la chitine la bande à  $1635.33\text{ cm}^{-1}$  qui représente le contenu en groupement acétyle est plus intense par rapport à celle du chitosane à  $1632.20\text{ cm}^{-1}$  qui représente la fraction désacétylée.

Dans le spectre de chitosane, on remarque l'absence de la bande amide II à  $1565.91\text{ cm}^{-1}$ , et qui est représentée par un épaulement (son intensité diminue) ce qui indique une bonne désacétylation, qui est confirmée par le calcul de la valeur de DD qui est de l'ordre de 89.42%.

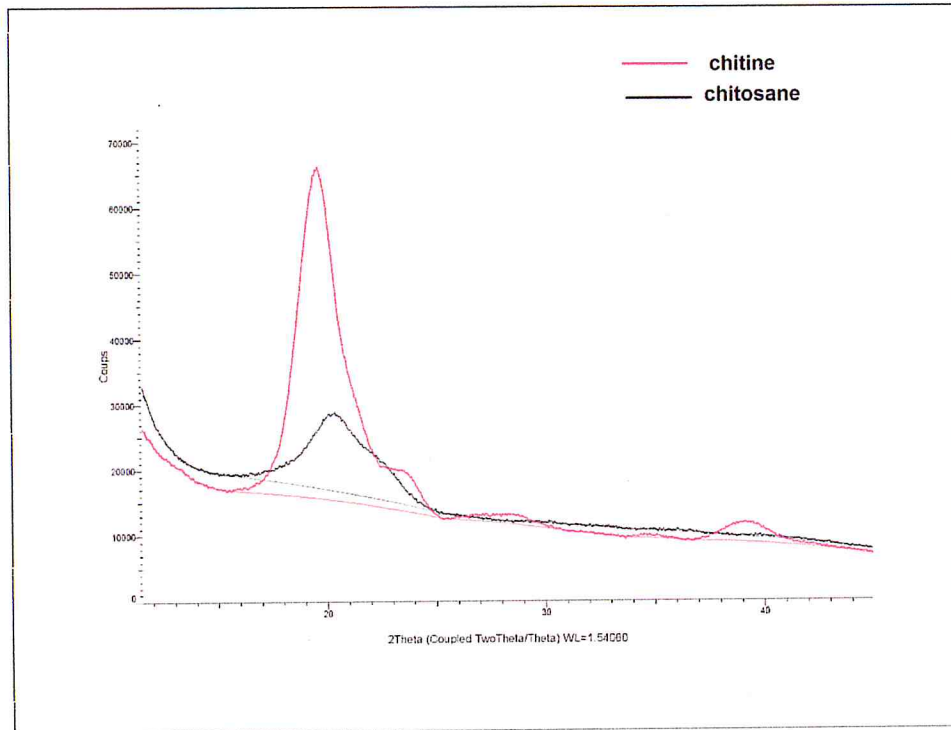
La présence des bandes caractéristiques du polysaccharide sont celles à  $1083,79$ ,  $1016,30$ ,  $939,32$  et  $847,56\text{ cm}^{-1}$  indiquent la nature polysaccharidique de ces deux polymères.

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



### V.3.1.2. Par DRX

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



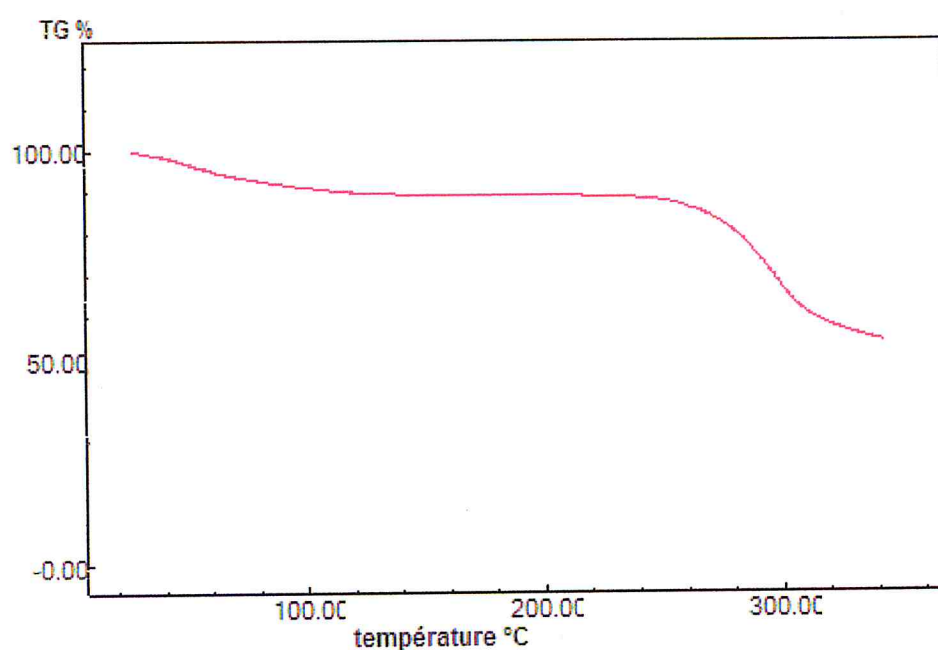
**Figure 19:** Diffractogrammes de la chitine et du chitosane.

Il y a un changement remarquable dans le diffractogramme de la chitine après la désacétylation. Dans le cas de la chitine on observe un pic intense de réflexion autour de  $2\theta = 19^\circ$  dans le rang de  $2\theta = 10$  à  $40^\circ$ . Ce pic est aussi observé dans le diffractogramme du chitosane, mais il est plus large et moins intense, en plus il est légèrement déplacé vers les angles les plus élevés, ce qui explique la valeur élevée de degré de désacétylation (89,42%).

Par ailleurs, le diffractogramme du chitosane montre que la cristallinité de la chitine est réduite après le traitement de la désacétylation, de plus la diminution de l'intensité de réflexion du pic indique la diminution de la chaîne de polymère avec une structure moins ordonnée. Ces observations sont en accord avec ceux publiés dans la littérature. [2,21-23]

### V.3.1.3. Par ATG pour le chitosane :

La (figure 20) représente la courbe thermogravimétrique (TG) concernant la dégradation thermique du chitosane. Les caractéristiques thermiques de chitosane sont présentées aussi dans le tableau 7, où  $T_{Onset}$  est la température à laquelle la dégradation commence dans chaque étape,  $T_{Endset}$  est la température à laquelle la dégradation est terminée dans chaque étape,  $T_{Peak}$  est la température au cours de laquelle le taux de dégradation est maximal et  $W_{loss} \%$  est la perte de masse en pourcentage.



**Figure 20:** Courbe de l'ATG du chitosane.

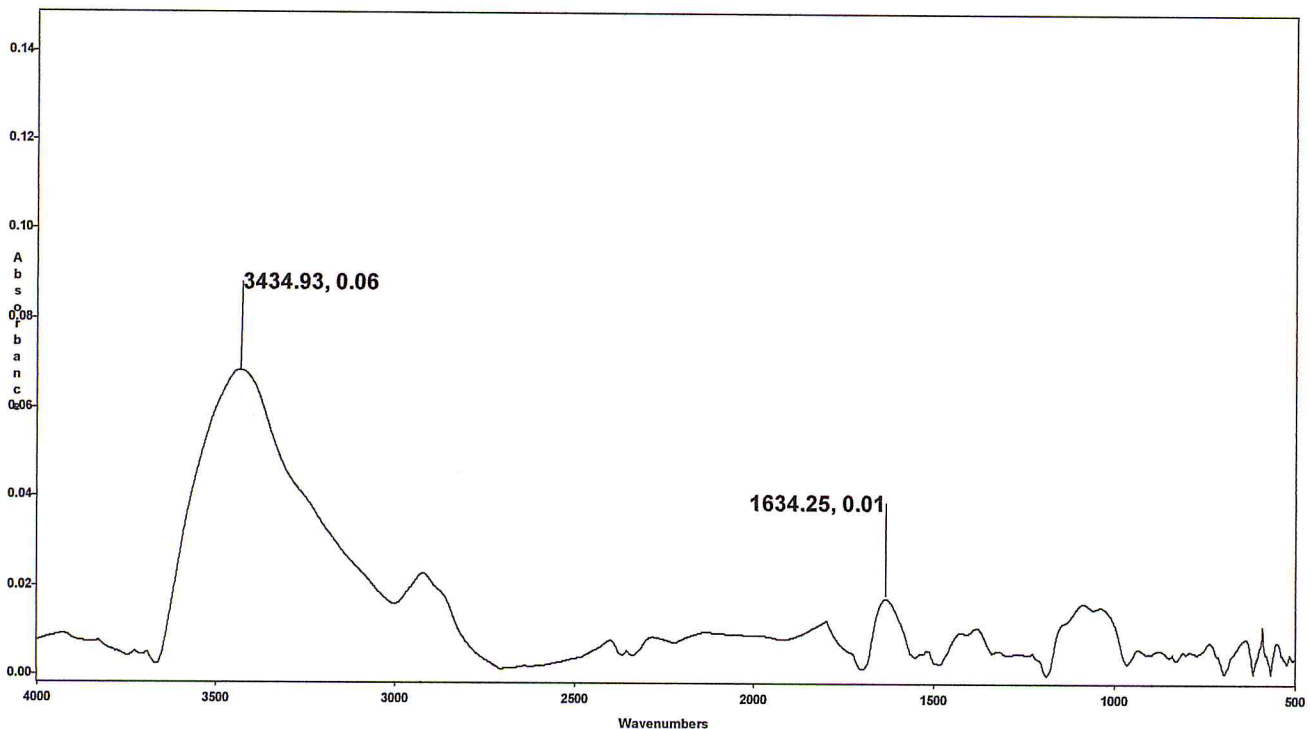
**Tableau 7 :** Caractéristiques thermogravimétriques du chitosane.

| Echantillon      | Etape | $T_{Onset}$ (°C) | $T_{peak}$ (°C) | $T_{Endset}$ (°C) | $W_{loss} \%$ |
|------------------|-------|------------------|-----------------|-------------------|---------------|
| <b>Chitosane</b> | I     | 32,54            | 59,52           | 89,62             | 10,58         |
|                  | II    | 276,76           | 292,89          | 312,55            | 34,12         |

D'après le thermogramme et les données du tableau, on peut en conclure que la dégradation du chitosane se fait en une seule réaction, mais en deux étapes de perte de masse : La première étape correspond à un processus de déshumidification, et la deuxième étape est une décomposition du polymère. La température de dégradation du chitosane obtenu est à 295,56°C, elle est au voisinage de celle mentionnée dans la littérature 285°C. [24, 25]

### V.3.1.4. Détermination de degré de désacétylation DD

#### V.3.1.4.1. Par FTIR



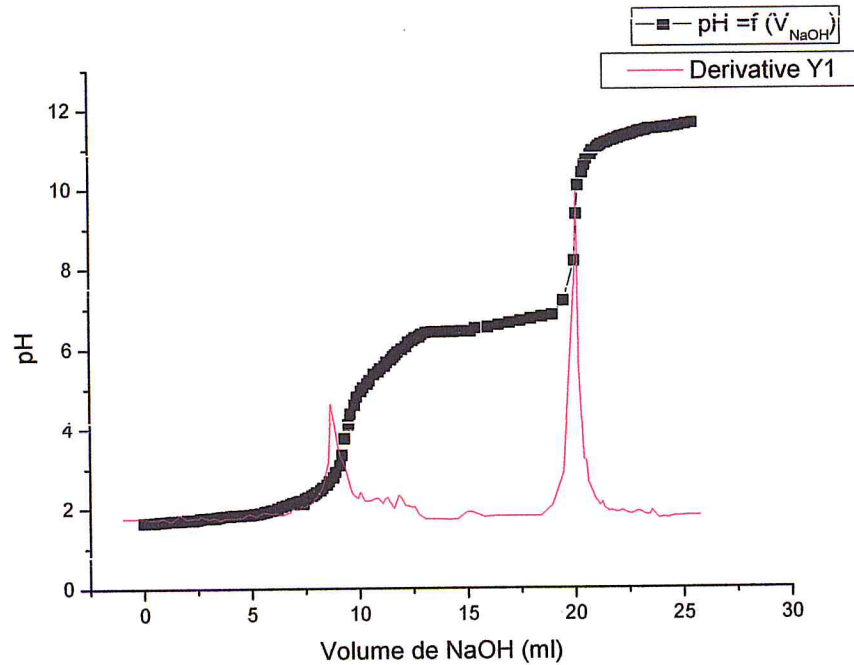
**Figure 21:** Spectre FTIR d'absorbance du chitosane.

La détermination de DD de chitosane par FTIR est basée sur la comparaison entre l'absorbance d'une bande qui est proportionnelle à la désacétylation (bande de mesure) avec l'absorbance d'une autre bande qui est indépendante de la désacétylation (bande de référence). On calcule le DD à partir de l'équation 1 en annexes. [2,6]

Le DD de chitosane obtenu par FTIR est de l'ordre de **87,30 %**, d'où le DA est égal à **12,70%** (DA = 100% - DD% =12,70 %).

### V.3.1.4.2. Par titrage potentiométrique

On calcule le degré de désacétylation par l'équation de Tolimate, Czechowska-Biskupet [4, 5] (équation 2 en annexes)



**Figure 22:** Courbe du dosage potentiométrique.

En utilisant cette méthode, une courbe avec deux points d'inflexion est obtenue (Figure 22). La différence des volumes de NaOH de ces deux points ( $V_1$ ,  $V_2$ ) correspond à la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour protoner les groupements amines du chitosane, et permet de calculer son degré désacétylation en appliquant l'équation 2 en annexes.

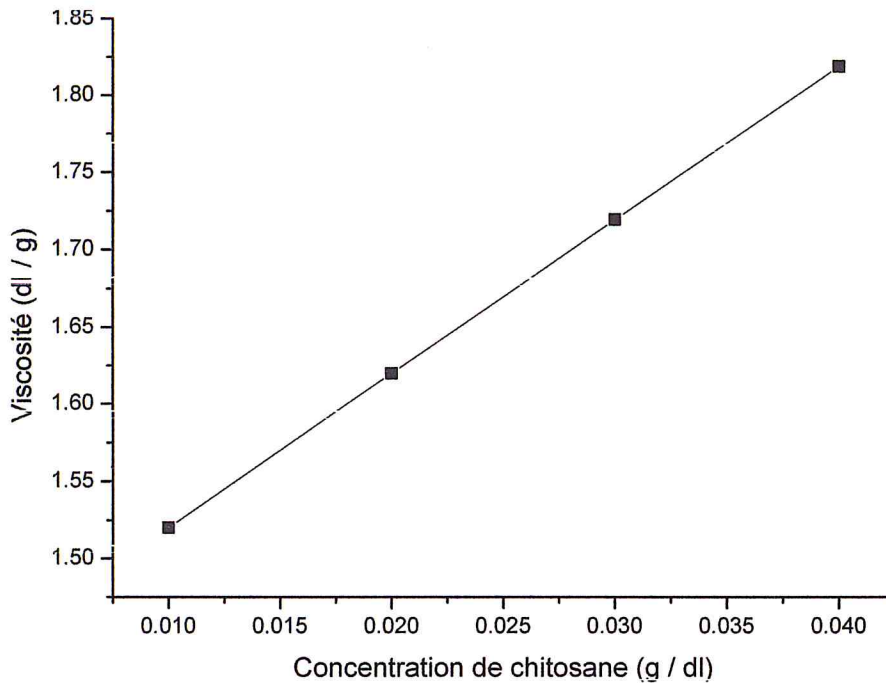
La détermination de la première dérivée, aide à la lecture précise de  $V_1$  et  $V_2$

Les volumes obtenus :  $V_1 = 9,26$  ml et  $V_2 = 20,07$ ml

Le DD calculé est de l'ordre **89,42%**, ce résultat est proche à celui de DD trouvée par FTIR **87,30 %** du chitosane à partir de la partie abdominale de la crevette.

### V.3.1.5. Mesure de la viscosité

Le poids moléculaire viscosimétrique moyen a été calculé en utilisant l'équation de Marc-Houwink (équation 3 en annexe) [6]. A partir de la droite  $\eta_{spe} / c = f(c)$  (figure 23).

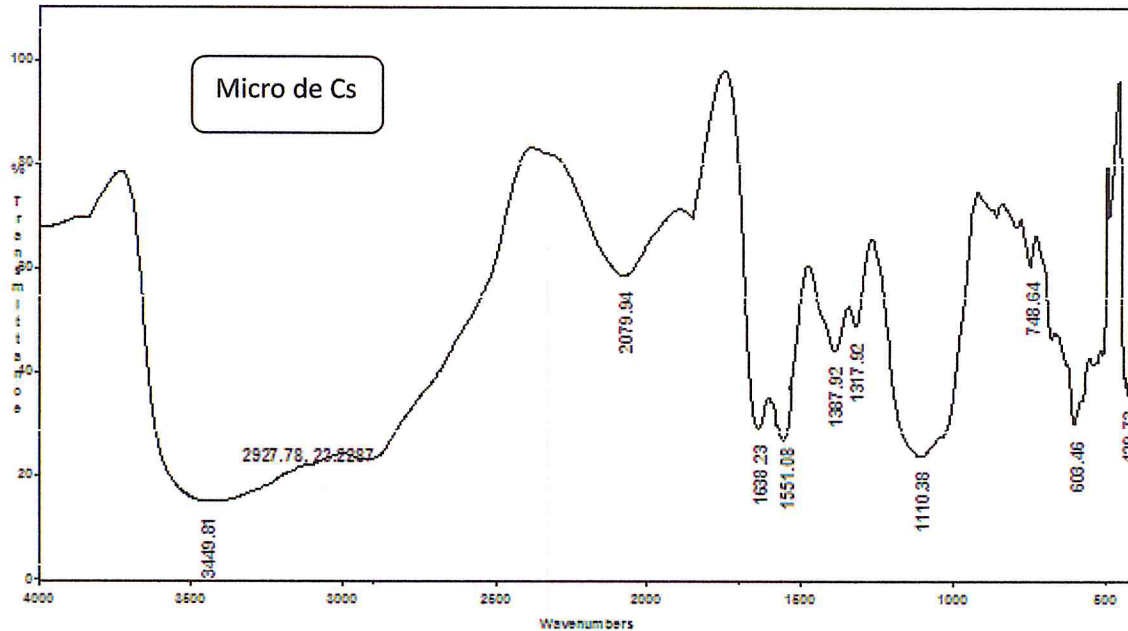


**Figure 23:** Variation de la viscosité en fonction de la concentration.

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  est l'extrapolation à  $C=0$ , elle est égale à 1,49dl/g d'après la droite de la figure ci-dessus, soit 149ml/g d'où le poids moléculaire viscosimétrique moyen calculée est de 192970,43 g/mol soit environ **192,97 kDa**. C'est un chitosane (low) avec un faible poids moléculaire, ça va nous aider à fabriquer des particules de Cs à l'échelle micro, sans procéder à une dépolymérisation.

### V.3.2. Identification des microparticules du chitosane

#### V.3.2.1. Par FTIR



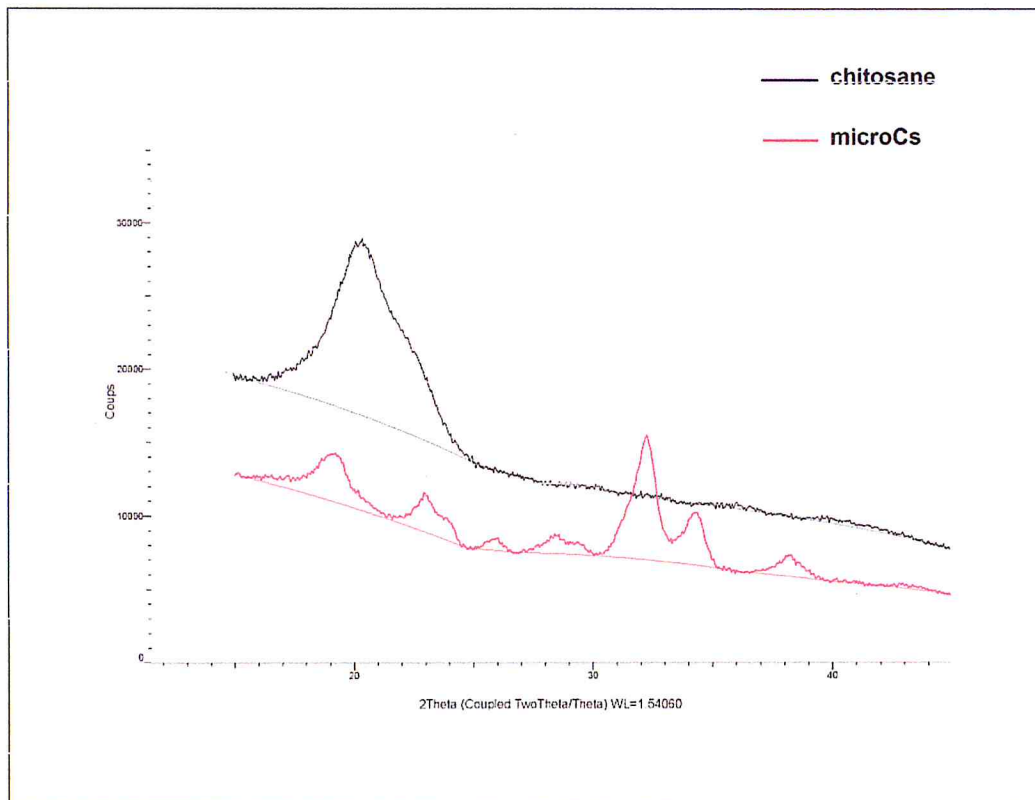
**Figure 24:** Spectre FTIR des microparticules de Cs.

Le changement observé dans le spectre FTIR du chitosane, réside dans le déplacement et l'élargissement de la bande à  $3449\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation des groupements NH et OH incluant des liaisons hydrogène. Ce changement est expliqué par l'amélioration de ces derniers dû à l'interaction entre les ions sulfate et les ions ( $\text{NH}_3^+$ ) du chitosane. Des observations similaires ont été signalées par Granja et al. [26]

La présence des deux bandes d'élongation et de vibration du groupement S=O à 603 et  $1110\text{ cm}^{-1}$  de l'ion sulfate, est aussi le déplacement et l'augmentation de l'intensité de la bande à  $1551\text{ cm}^{-1}$  confirme et implique la réticulation du chitosane avec les ions sulfates. [3, 27]

### V.3.2.2. Par DRX

Les études de diffraction des rayons X ont été réalisées pour comparer la structure de chitosane avec celle de ses microparticules. Les diffractogrammes sont présentés sur la (Figure 25) ont été enregistré dans le domaine de  $2\theta$  entre 10 et  $40^\circ$ .

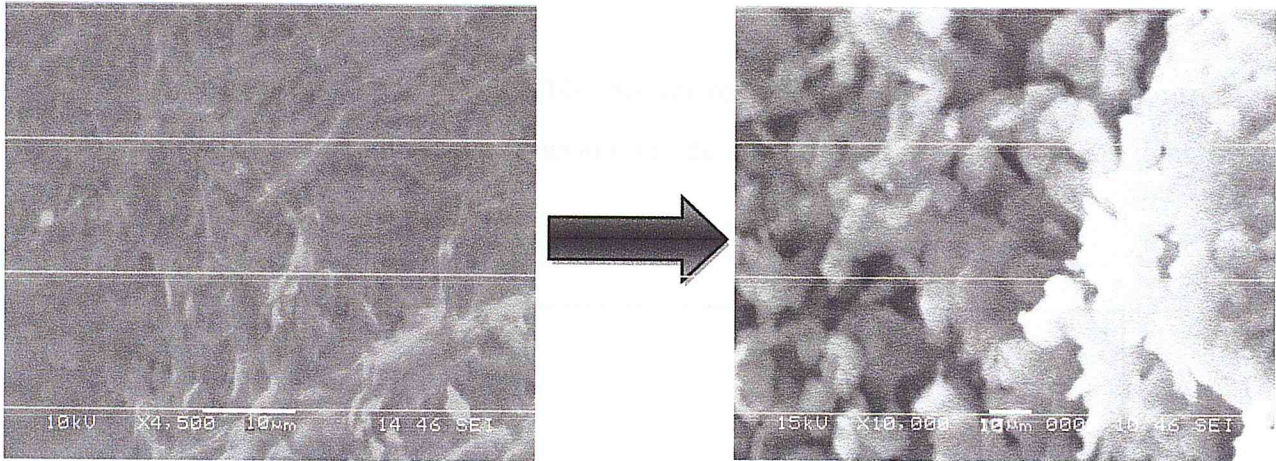


**Figure 25:** Diffractogramme de Cs seul et de ses microparticules.

La diminution du pic de chitosane et l'apparition de nouveaux pics moins intenses dans le diffractogramme des microparticules indiquent la diminution de la cristallinité du chitosane par la diminution de la chaîne du polymère, et l'augmentation d'espace entre les chaînes, pour une bonne accessibilité des groupements  $\text{NH}_3^+$ .

Ce changement est dû à des modifications dans la structure cristalline de chitosane produites par des interactions chimiques entre les ions sulfates et les ions ammoniums du chitosane, ce qui indique la présence des ions sulfates entre les brins des microparticules de Cs. [28]

### V.3.2.3. Par MEB



**Figures 26:** Images MEB de Cs seul de ses microparticules.

On remarque d'après les images de MEB illustrées, la formation des particules à l'échelle de 10  $\mu\text{m}$ , elles sont caractérisées par des agrégats de différentes tailles et de formes irrégulières (figure 26), alors la chitosane seul ne présentait aucune anomalie. [29]



### V.3.3. Test de solubilité

La solubilité est testée pour les produits obtenus : Cs, et ses micros.

**Tableau 9** : Solubilité du Cs et ses particules micro.

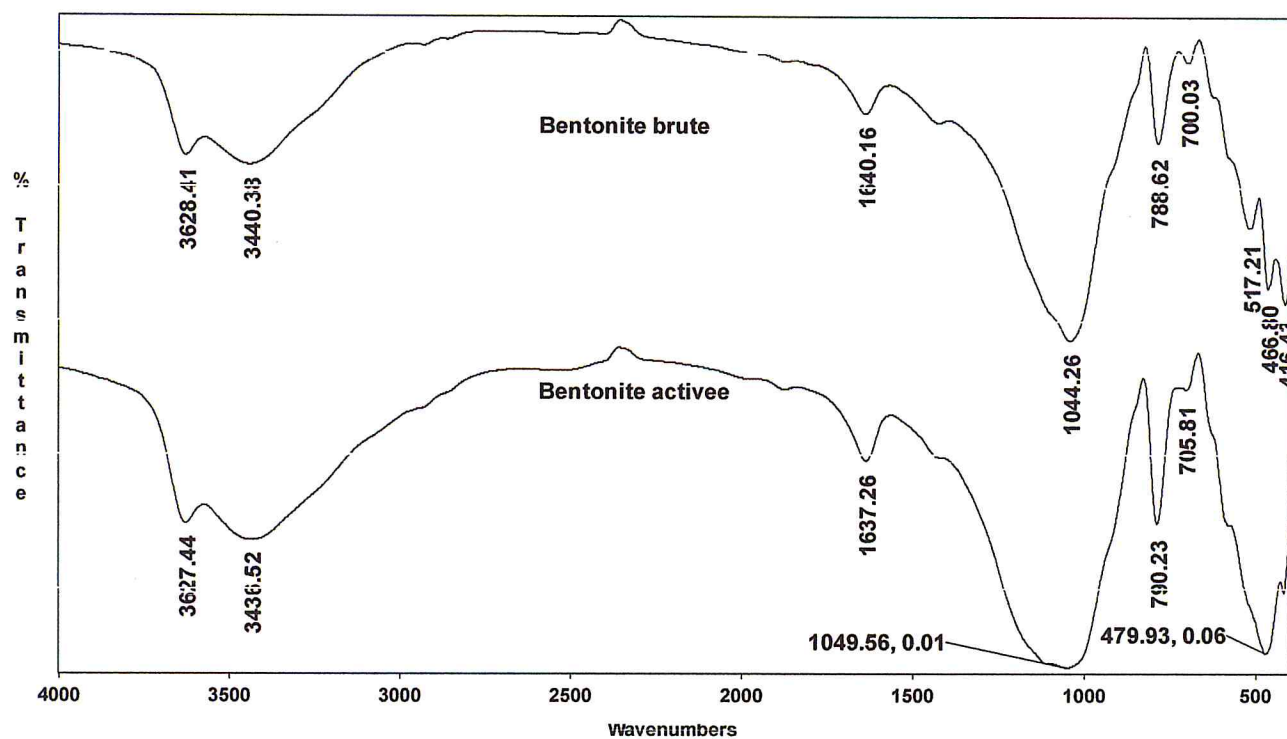
| Produit \ Solution | AcOH (5%)               | H <sub>2</sub> O | NaOH (0.1N) |
|--------------------|-------------------------|------------------|-------------|
| Chitosane          | Soluble                 | insoluble        | insoluble   |
| Micro de Cs        | Partiellement insoluble | insoluble        | insoluble   |

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que le chitosane est soluble en milieu acide, et insoluble dans les milieux : neutre et basique. Par contre, sa réticulation le rend partiellement insoluble en milieu acide, ce qui lui confère une plus grande gamme de pH, et peut être donc utilisé comme adsorbant pour l'élimination des métaux à différents pH.

## V.3.4. Identification de l'argile brute / activée

### V.3.4.1. Par FTIR

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



**Figure 31** : Spectres FTIR de l'argile brute et activée.

## Chapitre V : Résultats et Discussions

**Tableau 10** : Les principales bandes du spectre FTIR de la bentonite brute et activée.

| Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> ) |                   | Attribution  |
|---|-------------------|--|
| Argile brute                            | Argile activé     |  |
| 3628,41-3440,38                         | 3627,44 - 3436,52 | Vibrations de déformation la liaison (-OH) dans les molécules d'eau absorbées entre les feuillets de la structure argileuse [30, 31].          |
| 1640,16                                 | 1637,26           | la vibration de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons d'eau adsorbées |
| 1044,26                                 | 1049,56           | Vibration d'élongation asymétrique du Si-O-Si perturbée par la présence des ions d'Al, Mg ou de Fe dans la couche octaédrique. [30-32]         |
| 788,62-700,03                           | 790,23-705,81     | Les bandes caractéristique des composés, telle que le quartz (SiO <sub>2</sub> ). [31]   |
| 517,21                                  | -                 | Al <sup>3+</sup> est coordonné d'une manière octaédrique dans la structure argileuse (Si-O-Al). [30-32]  |
| 466,80                                  | 479,93            | Vibration de déformation de Si-O-Mg en position octaédrique, elles peuvent être également dues à la vibration du pont Si-O-Si. [30,32]         |

La bande observée à 466.80cm<sup>-1</sup> se déplace légèrement vers les plus grandes longueurs d'ondes à 479.93 cm<sup>-1</sup> et apparaît plus intense après activation de l'argile.

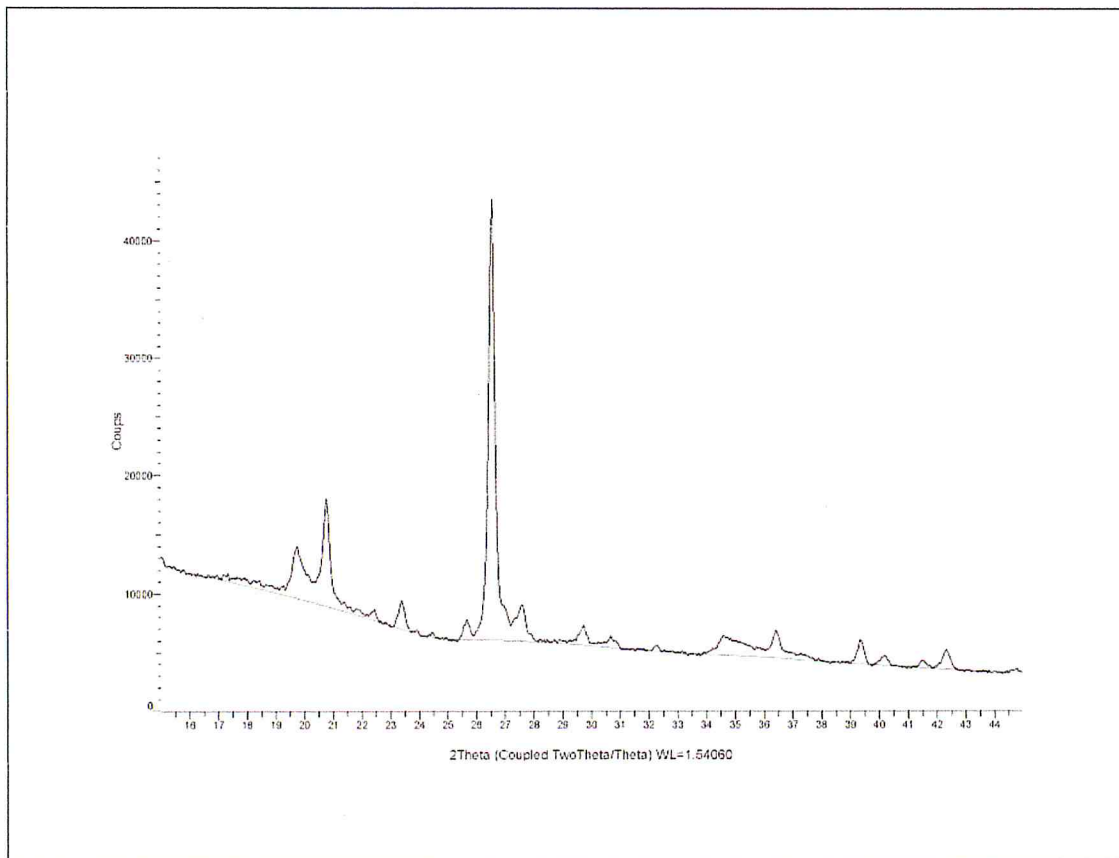
La bande caractéristique du quartz (SiO<sub>2</sub>), qui apparaît à 788.62 cm<sup>-1</sup> dans l'échantillon brute se déplace légèrement vers les plus grandes longueurs d'ondes à 790.23 cm<sup>-1</sup> est devient aussi plus intense après l'activation.

La bande qui apparaît au voisinage de  $1044.26\text{ cm}^{-1}$  se déplace légèrement vers les plus grandes longueurs d'ondes à  $1049.56\text{ cm}^{-1}$  après l'activation, et devient plus large.

La bande caractéristique des groupements OH observée à  $1640.16\text{ cm}^{-1}$  se déplace légèrement vers les plus faibles longueurs d'ondes à  $1637.26\text{ cm}^{-1}$  après l'activation, est devient légèrement plus intense après l'activation.

### V.3.4.2. Par DRX

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

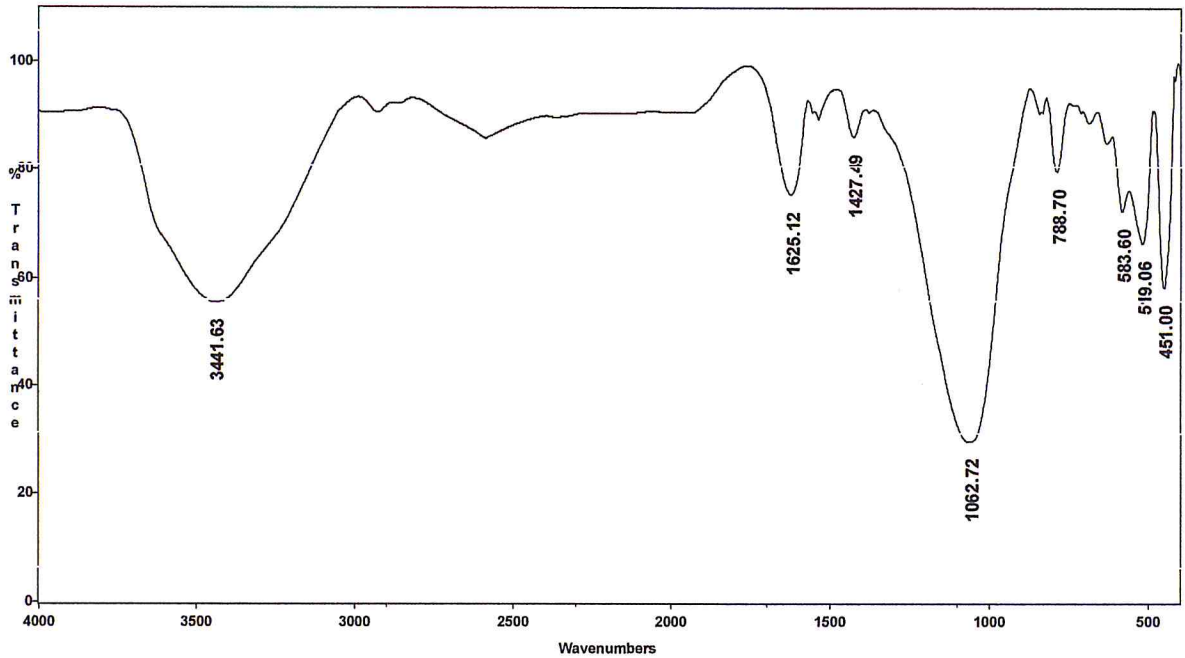


**Figure 32** : Diffractogramme de la bentonite à l'état activée.

Le diffractogramme de la bentonite activée (**figure 32**) indique la présence des pics caractéristique de La montmorillonite à ( $2\theta$  :  $19^\circ$ ,  $23^\circ$ ) et le quartz à ( $2\theta$  :  $21^\circ$ , et  $26.5^\circ$ ), ces derniers pics sont la phase principale de la bentonite. [33]

### V.3.5. Caractérisation des microbilles de bentonite/alginate

#### V.3.5.1. Par FTIR



**Figure 33 :** Spectre FTIR des microbilles B/A.

Le spectre FTIR des microbilles bentonite/alginate représenté sur la (figure33) est caractérisé par l'apparition des bandes caractéristiques de la bentonite et d'alginate, les principales bandes sont :

Dans le domaine des grandes énergies, on observe une bande large intense à  $3434\text{cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation de la liaison O-H présente dans la bentonite et l'alginate. On observe aussi des bandes à 1622, 1537 et  $1427\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des ions carboxylates de la molécule d'alginate. Les bandes à 1060 et  $787\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation de la liaison Si-O confirme l'existence de la bentonite pour ce composé.

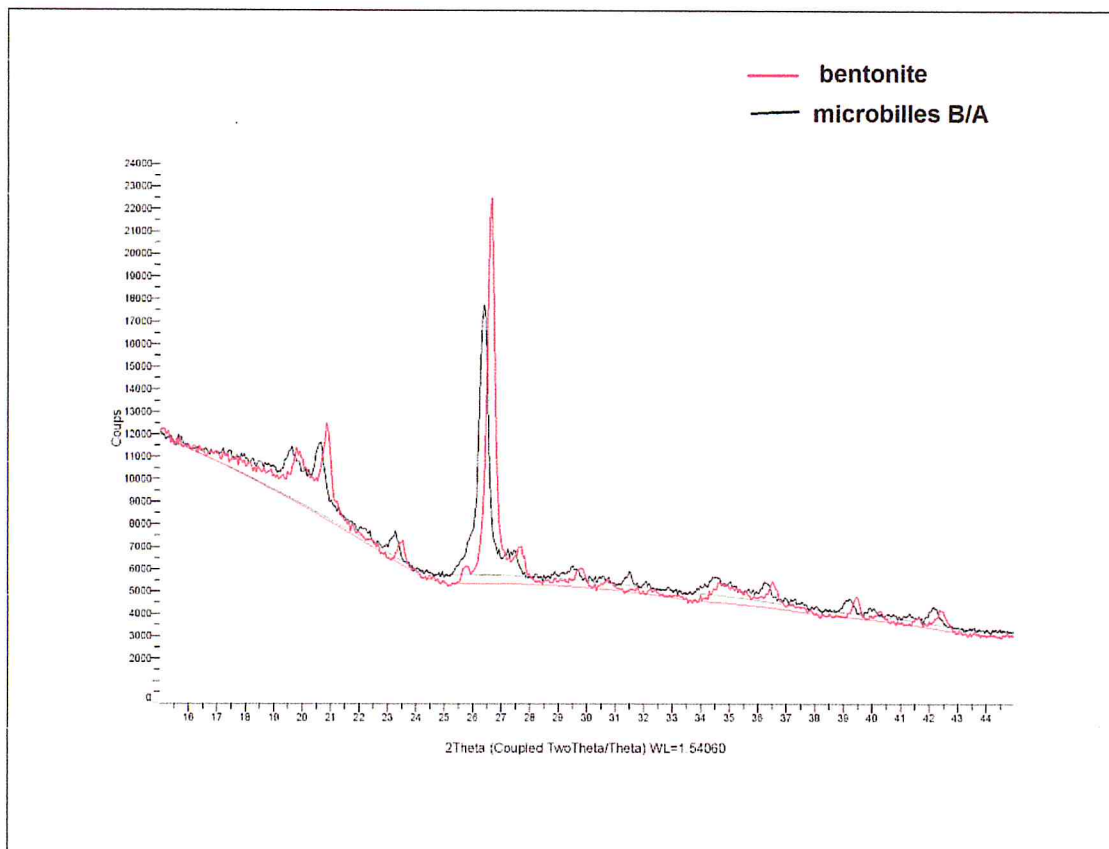
Le spectre FTIR des microbilles B/A montre aussi un décalage et une diminution d'intensité des bandes à 1622, 1537 et  $1427\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux carboxylates [34]. La variation est expliquée dans la bande d'IR de  $\text{COO}^-$  par la formation des liaisons

d'hydrogène intermoléculaire entre les groupements de Si-OH sur la surface de bentonite, et les groupements carboxyliques de l'alginate. Ceci est confirmé par la disparition de la bande à  $3627\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du composé, qui est attribué à la vibration d'élongation des liaisons OH du groupe Si-OH.

D'après ces résultats, Le modèle structural possible du composé de microbilles B/A peut contenir des liaisons hydrogène électrostatiques et intermoléculaires formées entre l'alginate et la bentonite, qui ont provoqué les nombreux points de contact, pour créer un réseau tridimensionnel. Les chaînes d'alginate pourraient également servir de pont entre les couches voisines de silicate quand un contenu plus élevé de bentonite a été incorporé.

### V.3.5.2. Par DRX

La (figure 34) présente une comparaison de diffractogrammes de la bentonite et le mélange bentonite/alginate.

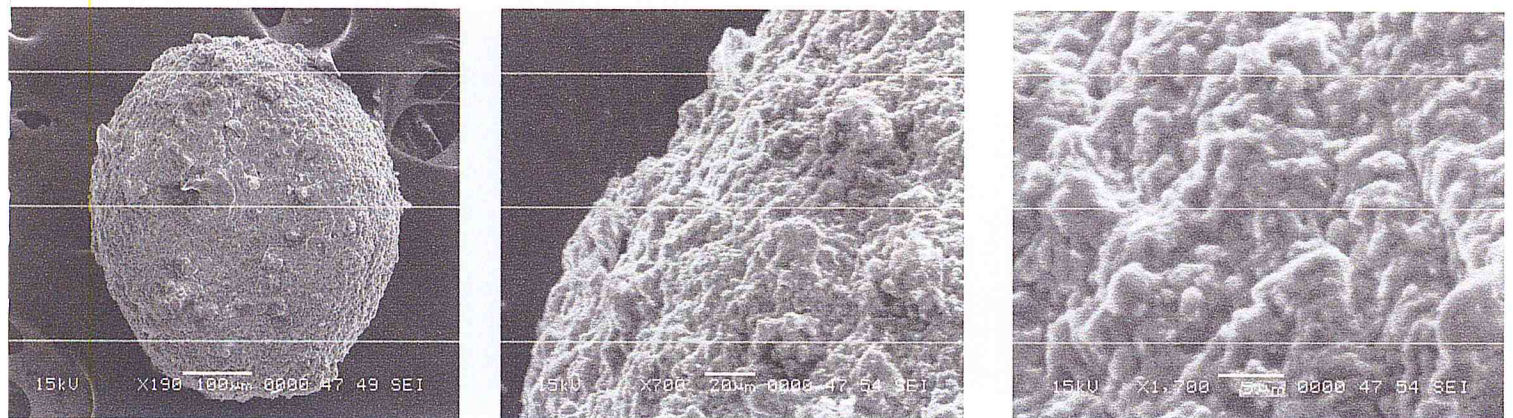


**Figure 34 :** Diffractogrammes de bentonite activée, et des microbilles B/A.

Le diffractogramme des microbilles B/A présente les mêmes pics que celle de bentonite activée, mais elles sont décalées et moins intense. Selon la littérature [34] le décalage des pics d'un angle plus élevé de diffraction vers un angle inférieur peut être attribué à l'augmentation de l'espacement intercalaire pendant la formation de l'hybride d'argile-alginate, indiquant l'intercalation réussie de l'alginate dans l'espace interfoliaire de la bentonite.

### V.3.5.3. Par MEB

Les photographies obtenues par MEB (**Figure 35**) montrent la morphologie de la surface des microbilles B/A.

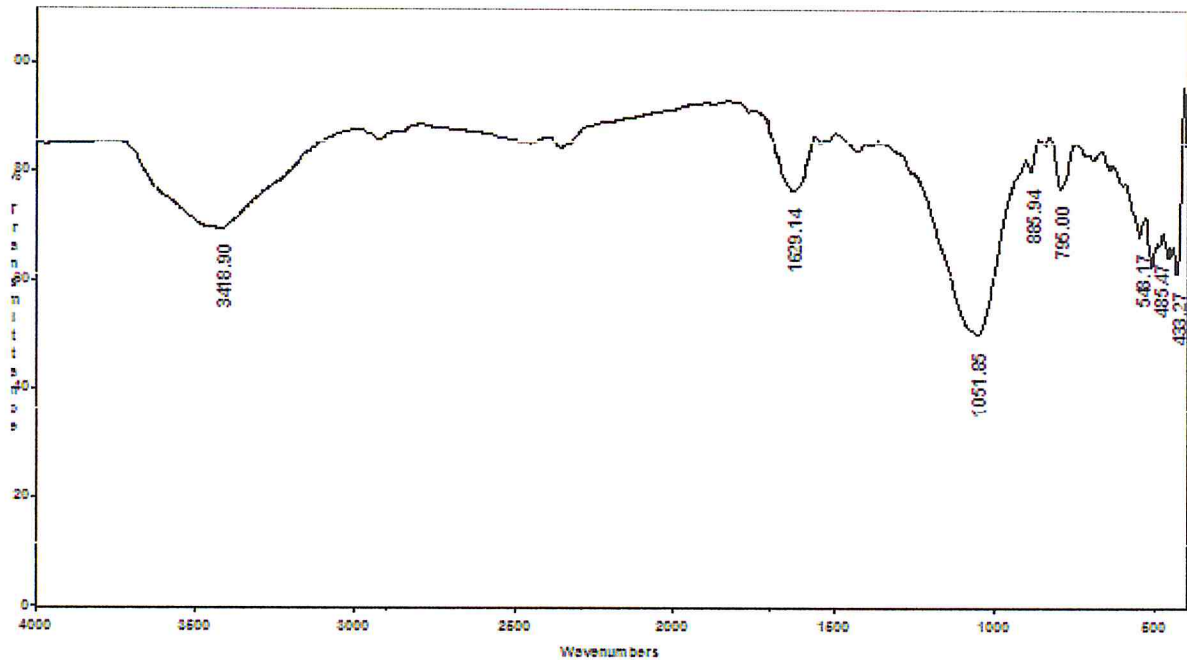


**Figures 35 :** Images MEB des microbilles B/A.

On peut remarquer que les microbilles B/A comportent une multitude de cavités et sont bosselées, les images montrent aussi qu'elles sont sphériques avec un diamètre environ de 300  $\mu\text{m}$ . [26]

### V.3.6. Caractérisation des microbilles Cs/B/A

#### V.3.6.1. Par FTIR



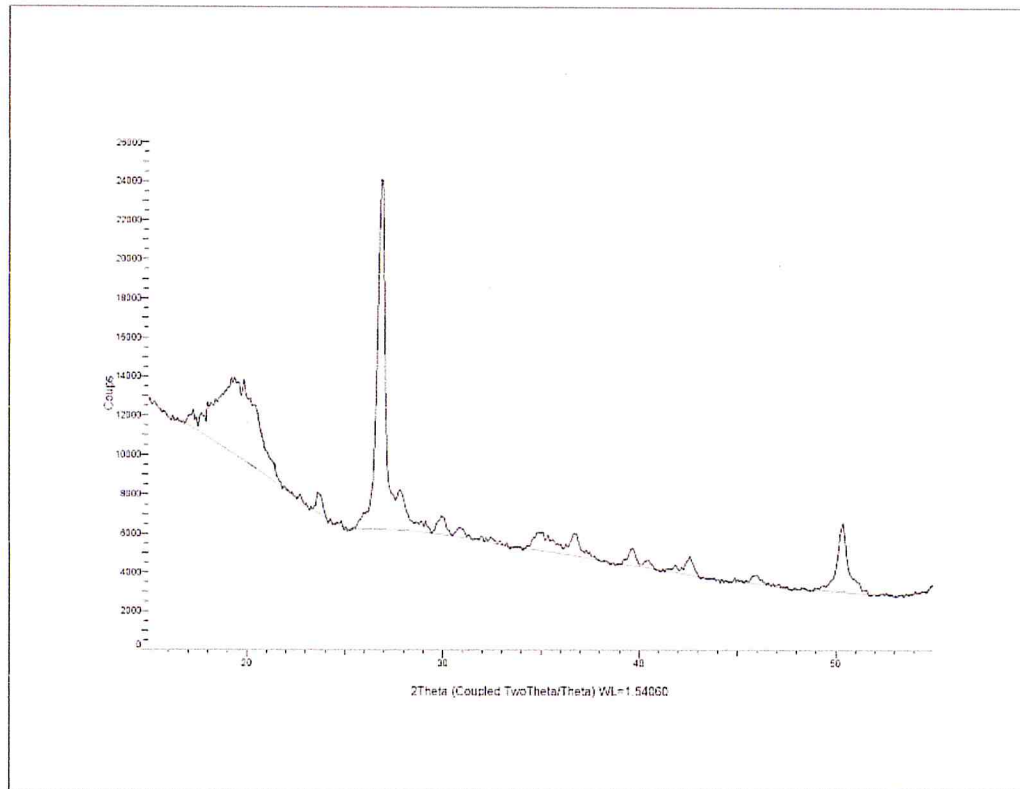
**Figure 36:** Spectre FTIR des microbilles du Cs/B/A.

Le spectre FTIR des microbilles Cs/B/A représenté sur la (figure 36) montre la présence des bandes larges caractéristiques du mélange. On observe l'apparition d'une bande large des groupements OH à  $3418\text{ cm}^{-1}$ , et une autre bande large à  $1629\text{ cm}^{-1}$  avec l'apparition des différentes bandes dans la région de  $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  dû a la présence des différents groupements :  $\text{COO}^-$  d'alginate, des OH de la bentonite, et  $\text{NH}_3^+$  et C=O des micros de Cs. L'apparition des bandes larges de la bentonite et d'alginate empêchent l'observation des bandes caractéristiques des micros de Cs.



### V.3.6.2. Par DRX

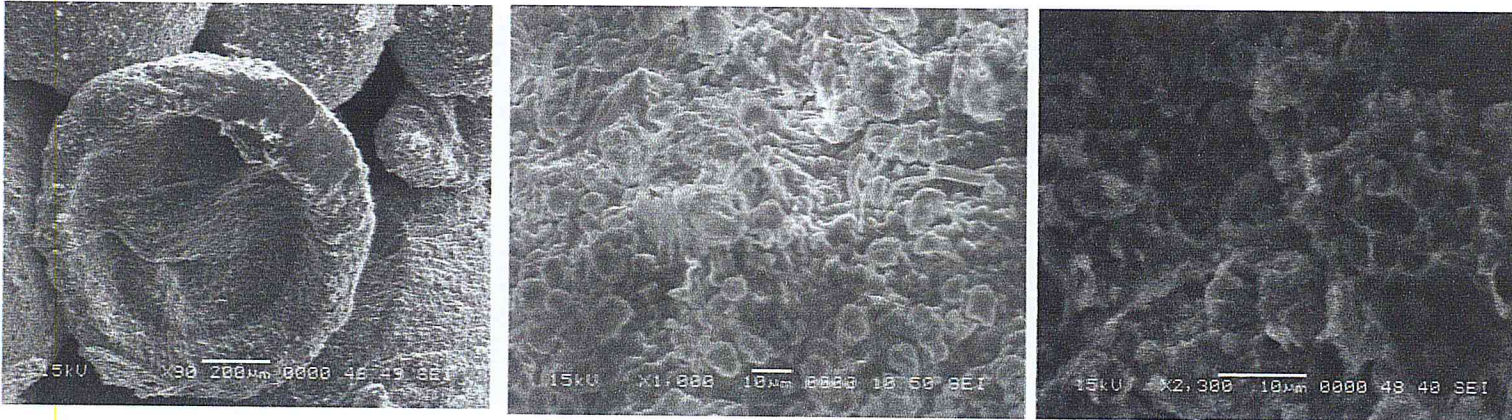
Le diffractogramme des microbilles Cs/B/A représenté sur la (figure 37) montre l'existence à la fois des pics caractéristiques de la bentonite et des micros de Cs.



**Figure 36 :** Diffractogramme des microbilles Cs/B/A.

Le pic à  $2\theta : 19^\circ$  est celui des micros de Cs, par ailleurs les autres pics correspondent à la bentonite. L'absence de changements sur l'intensité et le déplacement des angles de diffraction des pics indique que la combinaison des micros de Cs avec l'hydrogel bentonite/alginate n'a pas changé la structure cristalline ni des micros de Cs, ni de B/A. [27]

### V.3.6.4. Par MEB



**Figures 38 :** Images MEB des microbilles Cs/B/A.

Le photographie représenté sur (figure 38) montre que les microbilles Cs/B/A ne sont pas totalement sphériques, en effet elles ont une forme de coquillage avec une partie se retroussant à l'intérieur de la microbille.

La surface de ces microbilles comporte des particules dispersées dans certaines zones et des cavités. Leur diamètre est de l'ordre de 400 µm. Elles sont plus grandes que celle des microbilles B/A. La taille de la microbille dépend de la taille des gouttelettes. [28]

### V.3.7. Caractérisation physicochimiques des microbilles préparées

On a étudié les propriétés physico-chimiques des microbilles B/A et Cs /B/A.

#### V.3.7.1. Calcul de densité, et de porosité

**Tableau 11 :** densité et porosité des microbilles.

| Adsorbant | Densité (g / cm <sup>3</sup> ) | Porosité (%) |
|-----------|--------------------------------|--------------|
| Cs /B /A  | 1,8                            | 94,83        |
| B /A      | 2                              | 86,75        |

Suivant les indications du tableau 11, la densité des microbilles Cs /B /A est moins élevée que celle des microbilles B /A, et ça est due à la présence de chitosane. La porosité des microbilles B /A augmente de 86,75 à 94.83% après l'addition de chitosane. [14]

### V.3.7.2. Teneur en eau

**Tableau 12:** Teneur en eau des microbilles.

| Adsorbant | humides (g) | sèches (g) | Teneur en eau |
|-----------|-------------|------------|---------------|
| Cs /B/A   | 3 g         | 0,4054 g   | 86,48%        |
| B/A       | 3 g         | 0,1571 g   | 94,76%        |

Généralement après la réticulation du chitosane la teneur en eau diminue clairement [12]. Comme le montre le tableau 12, la teneur en eau diminue remarquablement après l'addition de chitosane.

### V.3.7.3. Teneur en humidité

**Tableau 13 :** Teneur en humidité des microbilles.

| Adsorbant          | Teneur en humidité |
|--------------------|--------------------|
| microbilles Cs/B/A | 4,04%              |
| microbilles B/A    | 15,58%             |

Après la production des microbilles, ces dernières sont conservées à l'air libre pendant plusieurs jours, celles qui ont une teneur faible en humidité se comportent comme de bons agents adsorbants, car avec la teneur élevée en humidité de l'air, les sites d'adsorption des microbilles seront occupés [14]

D'après le tableau 13, On constate que la teneur en humidité des microbilles Cs/B/A est nettement inférieure à celles des microbilles B/A. Ceci est du à la présence des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire l'argile activée.

### V.3.7.4. Test de solubilité

**Tableau 14** : Solubilité des microbilles.

| adsorbant | 5%(v/v) acide acétique | Eau distillée | 0.1M NaOH             |
|-----------|------------------------|---------------|-----------------------|
| Cs/B/A    | insoluble              | insoluble     | partiellement soluble |
| B/A       | insoluble              | insoluble     | partiellement soluble |

D'après les remarques citées dans le tableau ci-dessus, les microbilles Cs/B/A sont insolubles dans le milieu acide, alors que le Cs seul était soluble dedans, par là on peut l'utiliser comme adsorbant dans des milieux acides, ces microbilles sont partiellement soluble dans le milieu basique, c'est à cause de la présence de l'alginate qui est soluble dans ce milieu.

### V.3.7.5. Test de gonflement

**Tableau 15** : Pourcentage de gonflement des microbilles.

| adsorbant | Eau distillée | AcOH (5%) |
|-----------|---------------|-----------|
| Cs/B/A    | 46%           | 43%       |
| B/A       | 65%           | 50%       |

Selon Nghah et al [7], Les microbilles qui ont un pourcentage élevé de gonflement ne sont pas de très bons adsorbants, ils sont fragiles. Cependant, dans cette étude, le pourcentage de gonflement était faible pour les microbilles Cs/B/A par rapport aux microbilles B/A, et ceci a prouvé que le degré de réticulation était meilleur et suffisant pour empêcher la dissolution de ces microbilles dans le milieu acide.

Ça montre aussi que la réaction d'intercalation de l'alginate entre les feuillets de la bentonite et l'encapsulation de ce mélange par le chitosane augmente la stabilité chimique de ces microbilles dans le milieu acide. Ainsi il réduit le nombre des groupements amines libres qui peuvent être protoner et causer la dissolution de ces microbilles. [8]

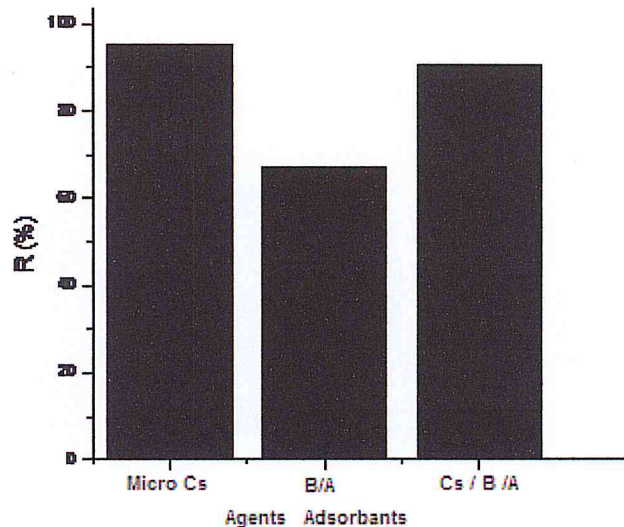
### V.5. Adsorption

#### V.5.1. Influence des paramètres d'absorption

La quantité de métal qui peut être éliminée d'une solution dépend de plusieurs variables tels que: la nature de l'agent adsorbant, le pH, le temps de contact, la masse de l'adsorbant, et la concentration initiale de métal.

##### V.5.1.1. Effet de nature de l'agent adsorbant

Chaque agent adsorbant à une capacité d'adsorption spécifique, selon ses propriétés propre ou modifiée par l'ajout d'une substance stabilisante en solution, pour le rendre plus résistant et efficace.

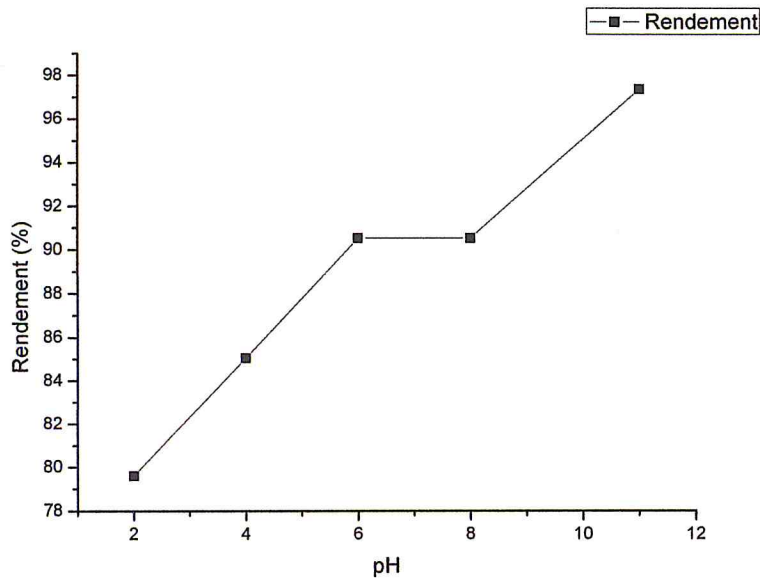


**Figure 39** : Effet d'agent adsorbant sur l'adsorption.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les microbilles B/A ont une faible capacité d'adsorption par rapport aux autres agents. L'agent adsorbant le plus efficace, qui a une capacité élevée c'est bien les microparticules de Cs, mais leur utilisation est délicate, car elles sont sous forme de gel et n'on pas de billes, difficile à manipuler, leur régénération et récupération nécessite une centrifugation après la manipulation de désorption, pour une utilisation dans un autre cycle d'adsorption, d'où on se contente par l'utilisation de microbilles Cs/B/A , qui ont une capacité mois élevée, mais elles sont plus pratique, récupérable par une simple filtration. On applique nos effets sur ce dernier agent.

### V.5.1.2. Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus entier d'adsorption, et en particulier sur la capacité d'adsorption, influençant non seulement sur la charge extérieure de l'adsorbant, mais aussi sur le degré d'ionisation du matériel en solution impliquant la dissociation des groupements fonctionnels de l'adsorbant.



**Figure 40** : Effet du pH.

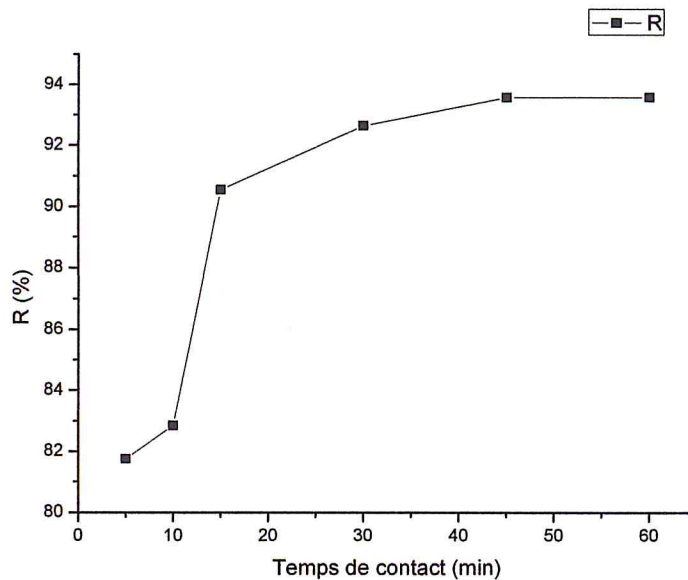
D'après la figure ci-dessus, on constate que l'adsorption dépend du pH de milieu. On a une meilleure adsorption au voisinage du pH neutre (pH=6-8).

A pH très acide la quantité des  $H^+$  augmente, ce qui engendre une compétition entre les ions  $H^+$  et les molécules du cation métallique  $Cu(II)$  dans l'adsorption [7, 35] d'où la faible capacité d'adsorption remarquée.

On remarque encore, une extrême capacité d'adsorption au voisinage de pH = 11, cela est dû non pas à l'adsorption, mais à l'élimination du cuivre du milieu par la formation du composé d'hydroxyde de cuivre  $Cu(OH)_2$  avec l'excès des ions hydroxydes du milieu.

### V.5.1.3. Effet de temps de contact :

Cet effet est étudié afin de savoir le temps d'équilibre de l'adsorption auquel le processus devient constant. Le temps de contact est un autre variable important dans le processus d'adsorption, il détermine sa cinétique. Cependant, dans la pratique, il est nécessaire d'optimiser le temps de contact, en vu de l'efficacité de l'adsorption.

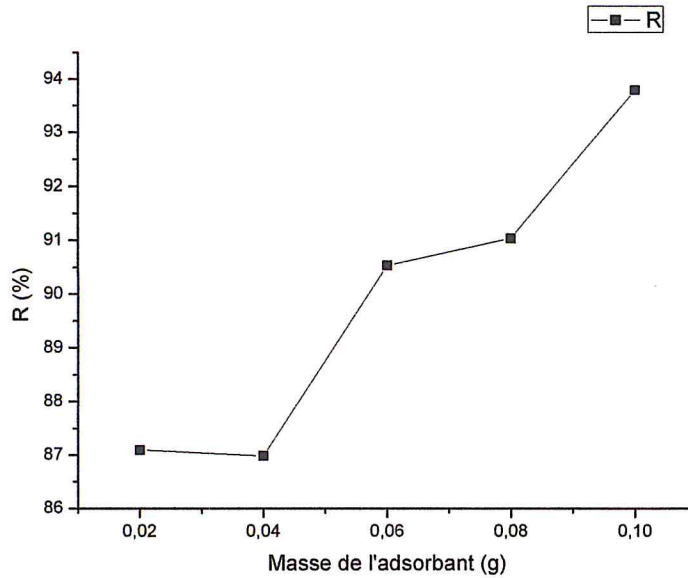


**Figure 41** : Effet de temps de contact.

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

D'après la figure ci-dessus, on constate que l'équilibre est atteint après 30min. On peut noter que le processus d'adsorption atteint l'équilibre rapidement. Un autre résultat est aussi observé par Gandhi et al [36] où ils ont utilisé des billes de chitosane seul, leur équilibre est atteint au bout de 4h, Zhao et al [13] dans leur travail aussi sur les billes du chitosane seul, ils ont trouvé que d'équilibre est atteint après 2h. Alors on peut dire que sa réticulation augmente n'on seulement sa capacité d'adsorption, mais aussi elle améliore sa cinétique.

### V.5.1.4. Effet de la masse de l'adsorbant :



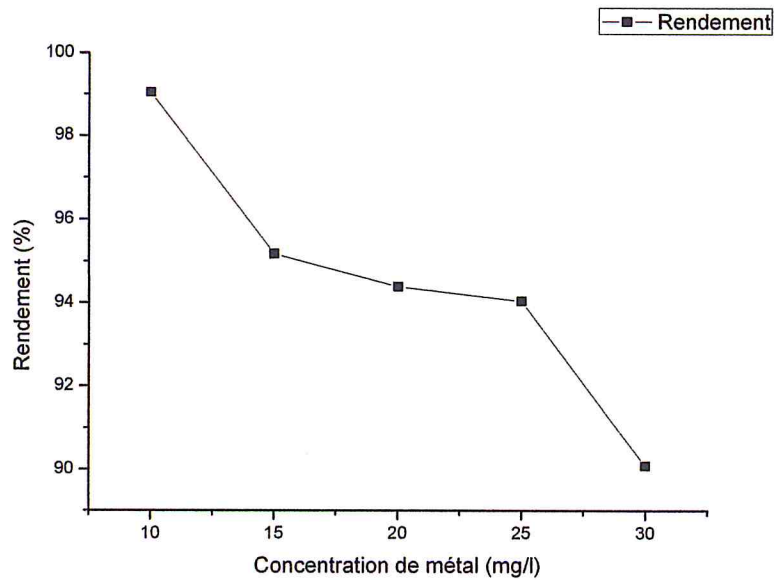
**Figure 42** : Effet de masse de l'adsorbant.

La quantité de l'adsorbant utilisé a été variée de 0.02 à 0.1 g selon la méthode de Wang et al [37] tandis que les autres paramètres tels que le pH (6), la concentration initiale du métal (20 ppm), et le temps (30min) sont maintenus constants.

Selon la figure ci-dessus, on constate qu'il y a une augmentation du rendement de l'adsorption avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Ceci est prévisible car l'augmentation de la masse de l'adsorbant, ajoute le nombre de sites libres d'adsorption disponibles pour l'interaction adsorbant-adsorbant.



### V.5.1.5. Effet de concentration initiale du métal

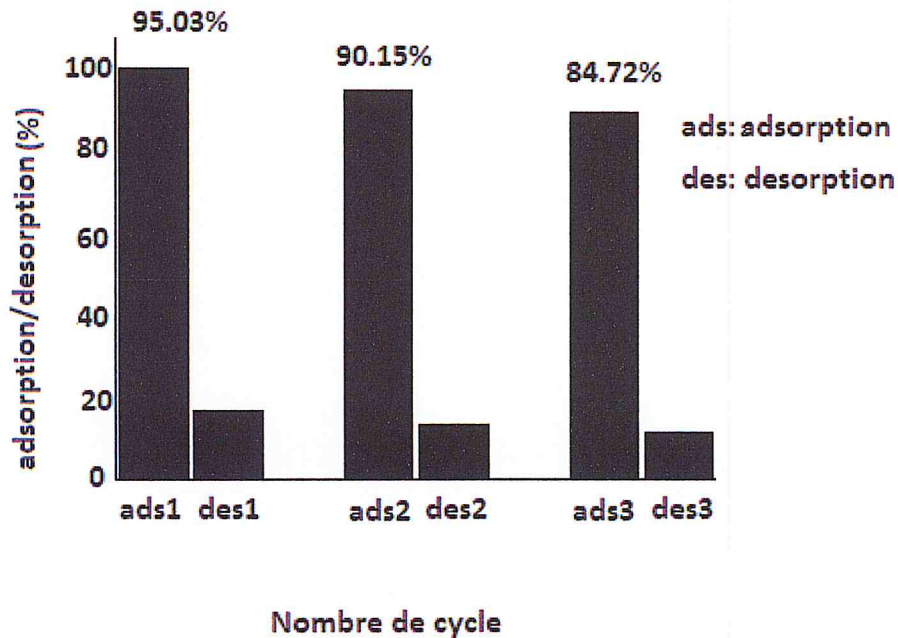


**Figure 43** : Effet de concentration initiale du métal.

Le rendement d'adsorption du métal sur les microbilles Cs/B/A diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du métal en solution [38]. Dans la plupart des cas, aux basses concentrations, l'adsorption est très efficace et atteint l'équilibre très rapidement.

### V.6. Désorption

Pour vérifier l'efficacité de ce composé (microbilles Cs/B/A) d'un point de vue économique et de rentabilité, et pour comprendre l'interaction entre le métal et l'adsorbant, des tests de désorption ont été effectués. Le traitement des eaux sera rentable économiquement si l'adsorbant peut être récupéré et utilisé à plusieurs cycles. [16]



**Figure 44:** Nombres de cycles d'adsorption/désorption du Cs/B/A.

Le composé régénéré a été employé pour trois cycles consécutifs d'adsorption-désorption, les résultats sont affichés dans la (figure44). On peut noter que la capacité d'adsorption lors de la réutilisation du composé régénéré diminue progressivement (de 95,03% dans le premier cycle à 84,72% dans le troisième cycle).

Les études de désorption peuvent aider à comprendre le mécanisme d'adsorption. En générale l'étape de désorption se fait soit en milieu acide selon Chatterjee et al [14], milieu basique selon Hu et al [39] ou neutre [37] or ce n'est pas le cas pour notre produit, car sa désorption peut se passer dans l'éthanol [37] et avec moins de rendement dans le NaCl [39].

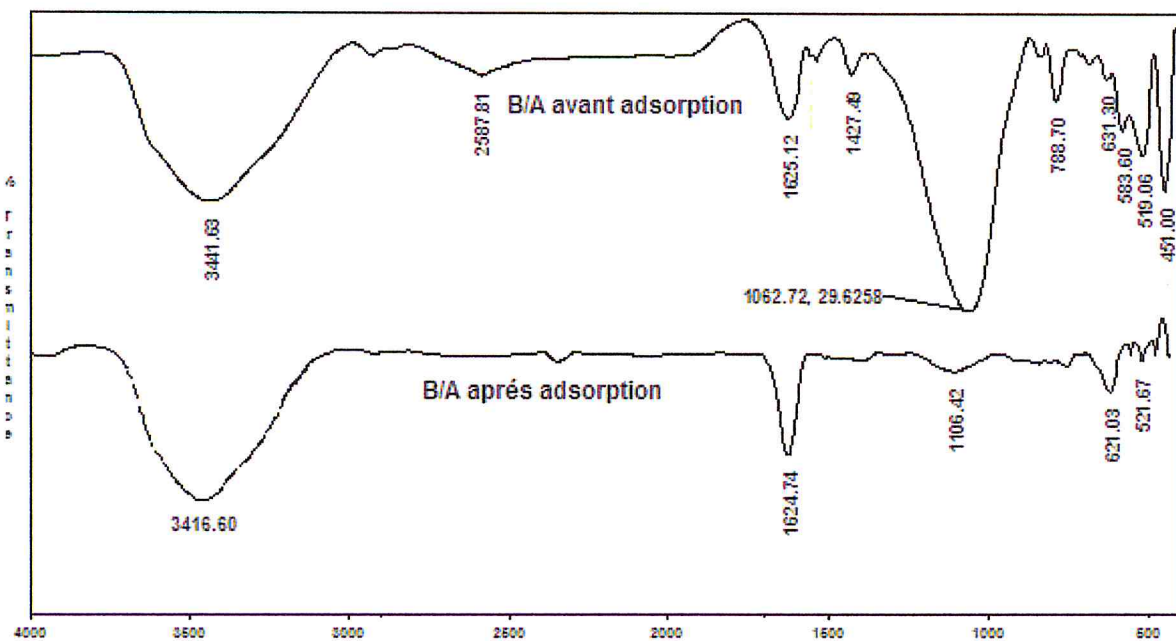
Si le métal adsorbé peut être régénérer par l'eau, on peut dire que les liaisons qui se forment entre le métal et l'adsorbant sont faibles de type de Van-der-Waals. [39]

### V.7. Identification des microbilles après adsorption

#### V.7.1. Microbilles B/A

##### V.7.1.1. Par FTIR

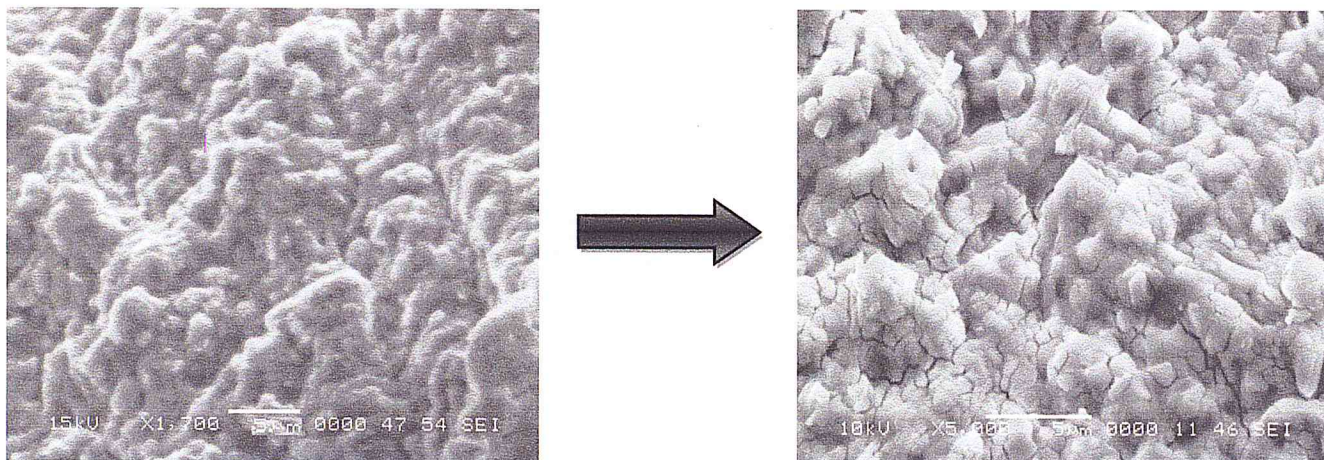
Les spectres FTIR des billes B/A avant et après adsorption sont représentés sur la figure au dessous.



**Figure 45 :** Spectres FTIR des microbilles B/A avant et après adsorption.

La disparition des bandes à 1537 et 1427  $\text{cm}^{-1}$  des ions carboxylates de l'alginate indiquent la coordination de l'ion métallique avec ces derniers. Ce résultat est justifié par l'échange ionique entre les ions Cu(II) et Ca(II), par conséquent le cuivre est engagé par des molécules d'alginate, qu'elles ont été intercalé à l'intérieure des feuilles de la bentonite. La diminution observable de la bande à 1106  $\text{cm}^{-1}$  des liaisons Si-O de la bentonite indiquent que l'ion métallique est attaché aussi sur la surface de la bentonite.

### V.7.1.2. Par MEB

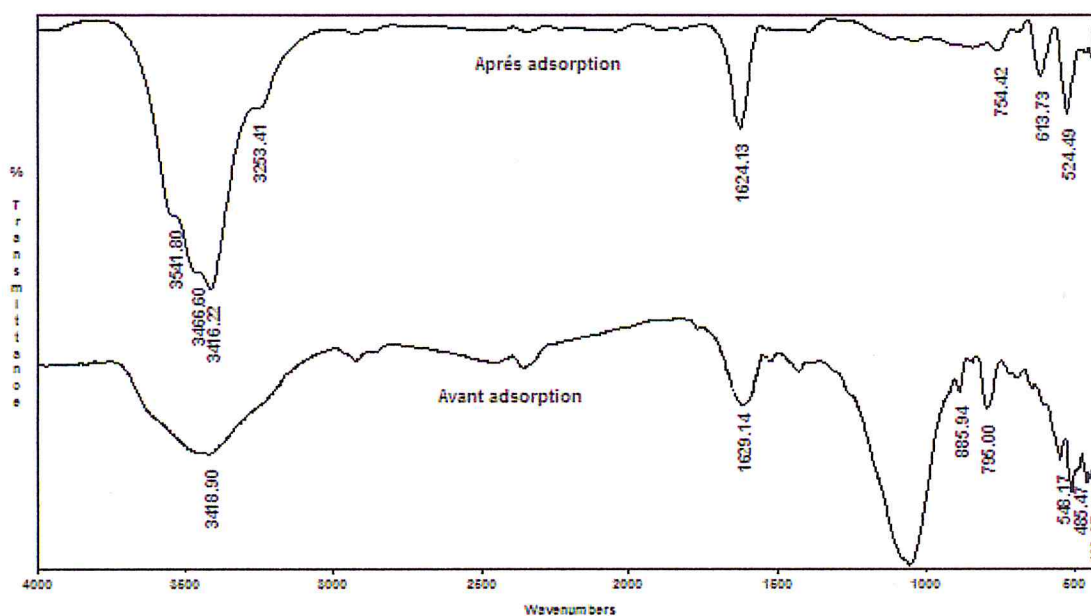


**Figures 46:** Images de MEB des microbilles B/A avant et après adsorption.

Dans la figure 46, les cristaux de cuivre sont bien visibles. Ils ont une forme polygonale et se trouvent à proximité des uns aux autres. Ils sont rattachés à la surface de la microbille.

### V.7.2. Microbilles Cs/B/A

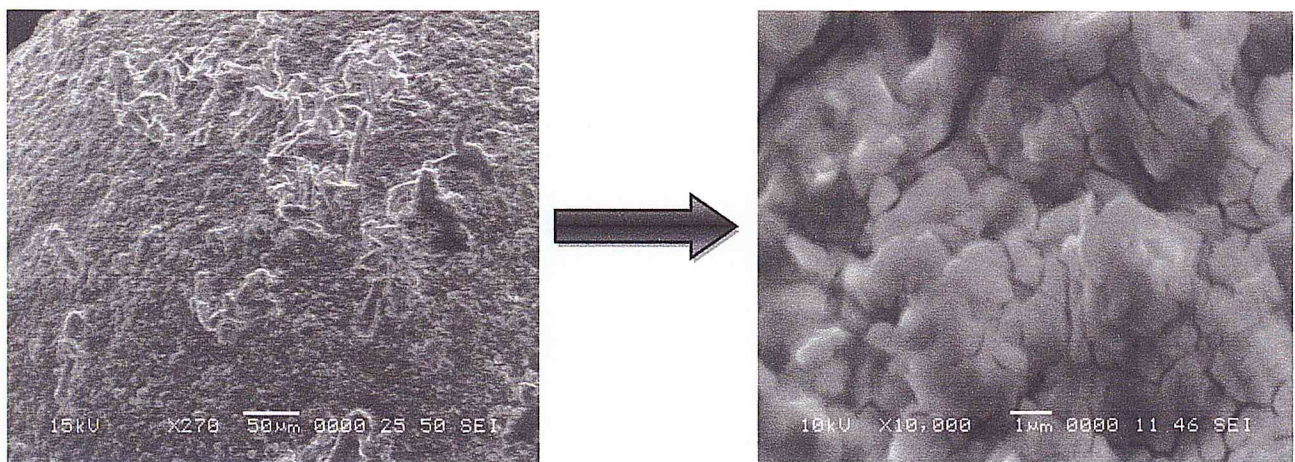
#### V.7.2.1. Par FTIR



**Figure 47 :** Spectres FTIR des microbilles Cs/B/A avant et après adsorption.

Par comparaison des spectres des microbilles Cs /B/A après et avant adsorption, on remarque le léger déplacement et l'augmentation de la bande à  $1629\text{ cm}^{-1}$  avec l'apparition des bandes à  $3541, 3466$  et  $3253\text{ cm}^{-1}$ , ceci est expliqué par la coordination de l'ion métallique avec les groupements N-H, O-H des microparticules de chitosane. La disparition des bandes à  $1545, 1429\text{ cm}^{-1}$  des ions carboxylates de l'alginate et la bande à  $1051\text{ cm}^{-1}$  des vibrations de la liaison Si-O de la bentonite confirme la coordination de l'ion métallique avec l'alginate et la bentonite aussi. [41, 42]

### V.7.2.2. Par MEB



**Figures 48:** Images de MEB des microbilles Cs/B/A avant et après adsorption.

Les figures 48 montre la présence des cristaux sur la surface des microbilles, ces cristaux sont en fait du cuivre adsorbé sur la surface des microbilles Cs/B/A.



---

## ***CONCLUSION***

---

Ce travail a pour but de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crustacées) pour aboutir au biopolymère le chitosane bon marché. Ce dernier qui est extrait de la chitine a été mélangé à une argile activée, la bentonite sodique, et l'alginate de sodium, en fabriquant des microbilles, pour les utiliser comme supports naturels dans l'adsorption du métal.

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

Le chitosane est un aminopolysaccharide obtenu par la désacétylation de la chitine avec un degré de désacétylation appréciable **89.43%** et une masse molaire moyenne de **192.97 kDa**, a montré une grande efficacité dans l'élimination des métaux, et peut être utilisé comme adsorbant dans les procédés de purification de l'eau, car il possède une forte capacité à se lier à une large gamme de composé.

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

L'amélioration des propriétés physico-chimiques des microbilles du chitosane, après la réaction de réticulation a été démontré par les tests de solubilité, de gonflement et de teneur en eau et en humidité, et cela était confirmé par : FTIR, DRX, MEB, ATG.

Les expériences d'adsorption du cuivre ont montré l'importance de plusieurs paramètres tels que : la nature de l'agent adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du métal, la masse de l'adsorbant, et la désorption.

A partir des résultats que nous avons obtenu, nous pouvons préconiser que le mélange chitosane/bentonite/alginate présente une plus grande aptitude à fixer des molécules qui jouent le rôle de polluants dans l'eau comme les métaux lourds, par rapport au chitosane seul, et à la bentonite seule, ceci est probablement dû à l'existence d'un effet de synergie entre les deux biosorbants.

**RÉFÉRENCES  
EXPÉRIMENTALES**



## Références Expérimentales

---

- [1] Mohammed M.H, Williams P.A., Tverezovskaya O : Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan. *Food Hydrocolloids* 31 (2013) 166-171.
- [2] Mekahlia S : Le complexe chitosane-cuivre (II): synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne Mémoire de Magister, Université Saad Dahleb de Blida (2007).
- [3] Kanako S, Nagaoka S, Horikawa M, Shirosaki T, Matsuda S, Ihara H : Chitosan sub-micron particles prepared using sulfate ion salt as bacteriostatic materials in neutral pH condition 2 (2011) 347-352.
- [4] Tolimate A, Desbrieres J, Rhazi M, Alagui A, Vincendon M, Vottero P : On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer* 41 (2000) 2463–2469.
- [5] Czechowska-Biskup R, Ulański P, Rosiak J.M, Kumor A, Kozak-Michałowska I, Lorenc J, Meler J : Examination of plant fat-and cholesterol binding by chitosan of various molecular weight–preliminary data; in H. Struszczyk (ed), *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, vol. X, Lodz (2004) 121-130.
- [6] Chabet Dis S : 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. Mémoire de Master, Université Saad Dahleb de Blida (2011).
- [7] Ngah W.S.W and Fatinathan S: 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.
- [8] Chang M, Juang R: Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 18–25.
- [9] Eloussaief M, Benzina M: Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 753–757.
- [10] Benli B, Boylu F, Can M.F: Rheological, Electrokinetic, and morphological characterization of alginate-bentonite Biocomposites (2011).
- [11] Yu K, Ho J, McCandlish E, Buckley B, Patel R, Li Z, C.Shapley N : Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purifications 425 (2013) 31-41.

## Références Expérimentales

---

- [12] Cestari A.R, Vieira E.F.S, Dos Santos A.G.P, Mota J.A, V.P de Almeida : Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 80–386.
- [13] Zhao F, Yu B, Yue Z, Wang T, Wen X, Liu Z and Zhao C: Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 67–73.
- [14] Chatterjee S, Lee M.W and Wooa S.H: Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology* 101 (2010) 1800–1806.
- [15] Osifo P.O, Webster A, van der Merwe H and Neomagus H.W.J.P: The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads. *Bioresource Technology* 99 (2008) 7377-7382.
- [16] Cybelle Morales F, Wan-Chi T, Shioh-Shyung T : Copper, nickel and lead adsorption from aqueous solution using chitosan-immobilized on bentonite in a ternary system 22(6) (2012) 345-355.
- [17] Chu K.H: Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* B90 (2002) 77-95.
- [18] Assaad E: Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec à Montréal (2006).
- [19] Sobahi T.R.A, Abdelaal M.Y and Makki M.S.I: Chemical modification of chitosan for metal ion removal. *Arabian Journal of Chemistry* (2011).
- [20] Lavall R.L, Assis O.B.G and Campana-Filho S.P:  $\beta$ -Chitin from the pens of *Loligo* sp: Extraction and characterization. *Bioresource Technology* 98 (2007) 2465–2472.
- [21] Abdou E.S, Nagy K.S.A and Elsabeeb M.Z: Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource Technology* 99 (2008) 1359–1367.
- [22] AlSagheer F.A, Al-Sughayer M.A, Muslim S and Elsabe M.Z: Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydrate Polymers* 77 (2009) 410–419.

## Références Expérimentales

---

- [23] Zhang Y, Xue C, Xue Y, Gaoa R and Zhang X: Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydrate Research* 340 (2005) 1914–1917.
- [24] Crini G, Badot P et Guibal E: *Chitine et chitosane Du biopolymère à l'application*, ISDN 978-2-84867-197-0, (2007).
- [25] Lami A.Nnamonu, Rurus Sha' Ato, Ikenna Onyido: Alginate Reinforced Chitosan and Starch Beads in Slow Release Formulation of Imazaquin Herbicide-Preparation and Characterization 3 (2012) 566-574.
- [26] Granja P.L, Silva A.I.N, Borges J.P, Barrias C.C and Amaral I.F: Preparation and characterization of injectable Chitosan-hydroxyapatite microspheres. *Key Eng. Mat.*, 254-256: 573-576. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM 573 (2004) 254-256.
- [27] Mayyas M.A, Al-Remawi : Properties of Chitosan Nanoparticles Formed Using Sulfate Anions as Crosslinking Bridges. *College of Pharmacy, Taif University, Saudi Arabia* 9(7) (2012) 1091-1100.
- [28] Vijay Kumar Malesu, Debasish Sahoo and P.L Nayak: Chitosan-sodium alginate nanocomposites blended with cloisite 30B as a novel drug delivery system for anticancer drug curcumin (2011) 0976-4550.
- [29] Perge L, Bobitzer M, Quignard F: Microparticules composite lipide-silice pour la liberation prolongée d'un principe actif dans l'estomac (2010) 18-22.
- [30] Wafa J: Décoloration des huiles végétales sur des argiles, études de la stabilité physicochimique des huiles décolorées. Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme d'études approfondies en chimie organique. Université de SFAX (2002).
- [31] Bouras O : Propriétés adsorbants d'argiles pontés organophiles: synthèse et caractérisation Pour l'obtention du grade de docteur, université de Limoges (2003).
- [32] Tyagi B, Chudasama C.D and Jasra R.V: Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta A* 64 (2006) 273-276.

## Références Expérimentales

---

[33] Jiang X, Chen and Zhong W: A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate polymers* 54 (2003) 457-463.

[34] Randelovic M.S, Purenovic M.M, Matovic B.Z: Structural, textural and adsorption characteristics of bentonite-based composite 195 (2014) 67-74.

[35] Dai J, Yang H, Yan H, Shangguan Y, Zheng Q and Cheng: Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: Chitosan hydrogel beads after the removal of copper (II). *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 970–977.

[36] Gandhi M.R, Kousalya G.N, Viswanathan N and Meenakshi S: Sorption behaviour of copper on chemically modified chitosan beads from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 1082–1087.

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

[38] Chiou M.S, Ho P.Y and Li H.Y: Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments* 60 (2004) 69-84.

[39] Hu Z.G, Zhang J, Chan W.L, Szeto Y.S: The adsorption of acid dye onto chitosan nanoparticles. *Polymer* 47 (2006) 5831-7.

[40] Lima I.S, Ribeiro E.S, Airoidi C: The use of chemically modified chitosan with succinic anhydride in the methylene blue adsorption. *Quim Nova* 29 (2006) 501-6.

[41] Silverstein M, Basher G.C and Marill T.C: *Identification spectromètre des composés organiques*, le Boeck et Lacier 5<sup>ème</sup> ED. Paris (1998).

[42] Granesh K.C, Mongolla P, Basha A, Joseph J, Sarma V.U and Kamal A : Decolorization and biotransformation of triphenylmethane dye, methyl violet, by aspergillus sp. Isolated from Ladakh, India. *Journal Microbiology Biotechnology* 21(3) (2011) 267-273.

***ANNEXES***

### I. Appareillage

Pour accomplir cette étude, on a utilisé les appareils suivants :

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

-La mesure de la viscosité est réalisée à l'aide d'un viscosimètre de type « AND VIBRO VISCOMETER SV-10 » avec une capacité qui allant de 0.3 à 10.000 mPa.s.

-Les diffractogrammes des produits ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X de marque « BRUKER D2 PHASER » muni d'un logiciel « X Powder ».

-Les courbes de l'analyse thermique gravimétrique des produits ont été faites grâce à un appareil de modèle « TGA-50 SHIMADZU THERMOGRAVIMATER ANALYZER ».

-La mesure du pH des solutions a été faite à l'aide d'un pH-mètre de type « OHAUS Starter 2C » muni d'une électrode sensible.

-La dispersion des microparticules en solution a été faite à l'aide d'un appareil sonicateur de marque « FALC »

-La mesure de la teneur en métal adsorbé est mesurée par le spectrophotomètre d'absorption atomique de type PYE AM901, de marque PHILIPS.

-Tous les graphes ont été tracés à l'aide d'un logiciel « Origin 8 » d'Originlab.

-Toutes les structures moléculaires illustrées ont été dessinées à l'aide d'un logiciel ChemOffice 2004.

-Les carapaces de crevettes proviennent du port de Bou Haroun, Wilaya de Tipaza. L'argile naturelle « bentonite brute » utilisée provient d'un gisement du pays du Maroc.

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

## II. Méthodes de caractérisation des échantillons

La masse molaire MM et le degré de déacétylation DD des chaînes de chitosane sont les principales caractéristiques, qui déterminent sa conformation en solution et par là même influencent à la formation de gel, Leur détermination est donc nécessaire.

### II.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

#### II.2.1.Principe

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

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

#### II.2.2. Détermination du degré désacétylation

##### II.2.2.1.Par FTIR

Pour déterminer le DD du chitosane par FTIR, on utilise l'équation suivante : [23]

$$DD = 87.8 - [3(A_{1655} / A_{3450})] \quad \text{Eq.1}$$

- $A_{1655}$  = L'absorbance de la bande amide I à  $1634.25\text{cm}^{-1}$ .
- $A_{3450}$  = L'absorbance de la bande hydroxyle à  $3434.93\text{cm}^{-1}$ .

##### II.2.2.2. Par Dosage potentiométrique

On détermine le DD du chitosane par la méthode du titrage potentiométrique, qui a été calculé à partir de la formule de Czechowska-Biskup qui est la suivante : [3,4]

$$DD \% = 2.03 \cdot \frac{V_2 - V_1}{m + 0.0042 \cdot (V_2 - V_1)} \quad \text{Eq.2}$$

Avec:

- $m$  : masse du chitosane (g).
- $V_1$  et  $V_2$  : volumes de NaOH ajoutés correspondants aux deux points d'inflexion (ml).
- 2.03 : coefficient résultant du poids moléculaire de l'unité de monomère de chitosane.
- 0.0042 : coefficient résultant de la différence entre le poids moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

### II. 3. Détermination de la masse molaire par viscosimétrie

Cette méthode consiste à déterminer la viscosité intrinsèque de la solution diluée de polymère qui est liée à la masse molaire moyenne viscosimétrique du chitosane par l'équation de Mark-Houwink : [5]

$$[\eta] = k \cdot M^a \quad \text{Eq.3}$$

D'où :  $M$  est la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère

$k$  et  $a$  sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement  $1,81 \cdot 10^{-3}$  ml/g et 0,93, pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M / NaCl 0,2M à 20°C.

### II. 4. Spectroscopie d'Absorption Atomique (S.A.A)

#### II.4.1. Définition

C'est une technique d'analyse qui sert à déterminer la concentration de certains métaux dans des solutions comme : Cu, Fe, Al, Co, Ni.

#### II.4.2. Principe

Cette technique est fondée sur l'étude qualitative et quantitative

1-Excitation par absorption de longueur d'onde.



2- Désexcitation par réémission de longueur d'onde sous forme de lumière ou de chaleur.

### ii.4.3. Loi d'adsorption [8]

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \quad \text{Eq.4}$$

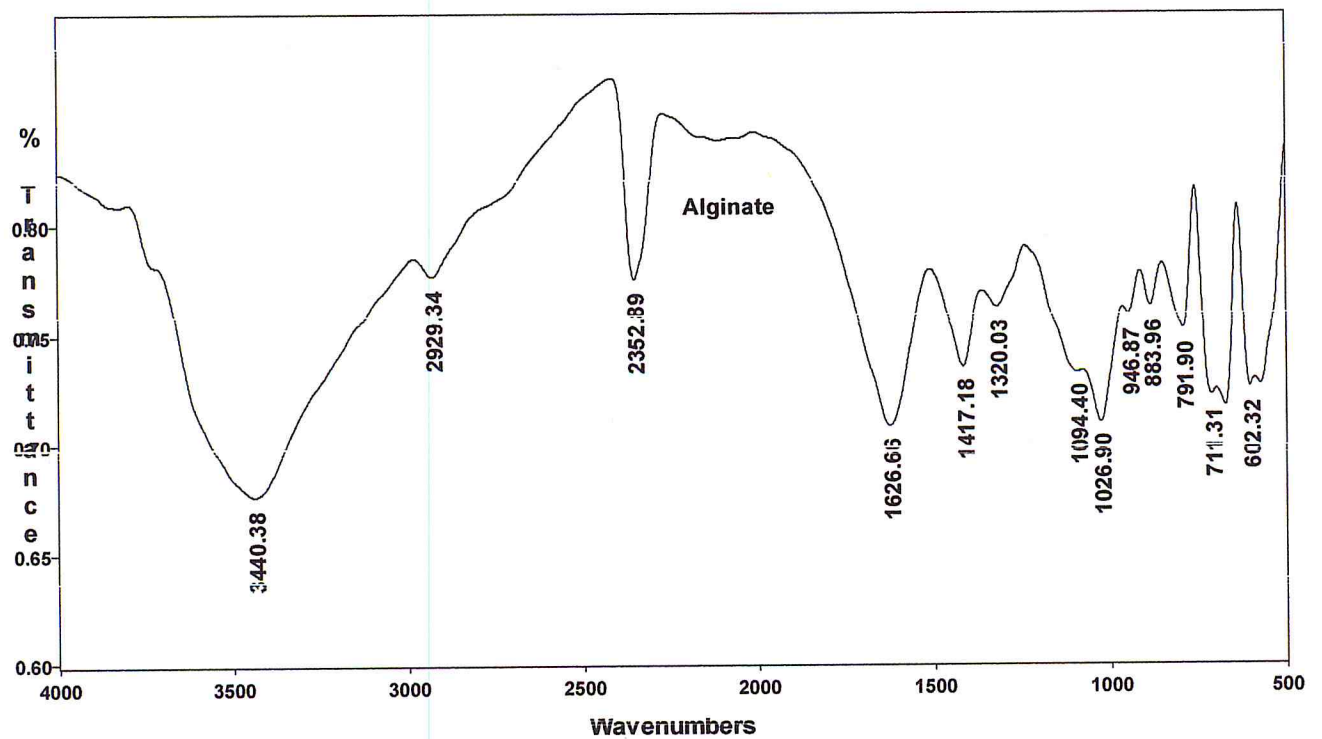
$$R \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad \text{Eq.5}$$

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

$V$  : volume de la solution (l).

$W$  : masse de l'adsorbant utilisé (g).

### ii.5. Spectre FTIR témoin



**Figure 1** : Spectre FTIR d'alginate de sodium.