

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Génie de l'environnement

Projet de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : MASTER

FILIERE : Sciences et Génie de l'environnement.

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement.

Thème

**Evaluations des performances de deux bio supports à base du Chitosane
et de la fibre d'Alfa naturelle fonctionnalisée pour l'élimination d'un
polluant organique (bleu de méthylène)**

Préparé par :

**BOULAARES NASSIMA
NOUIOUA CHOUBEILA**

Soutenu le : 23/06/2024.

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	Grade	Qualité	Etablissement
Bahloul Ahmed	MCA	Président	Univ-BBA
Dr. DILMI ABDELKADER	MCA	Encadreur	Univ-BBA
Karce Housseem	MCB	Examineur	Univ-BBA



Remercîments

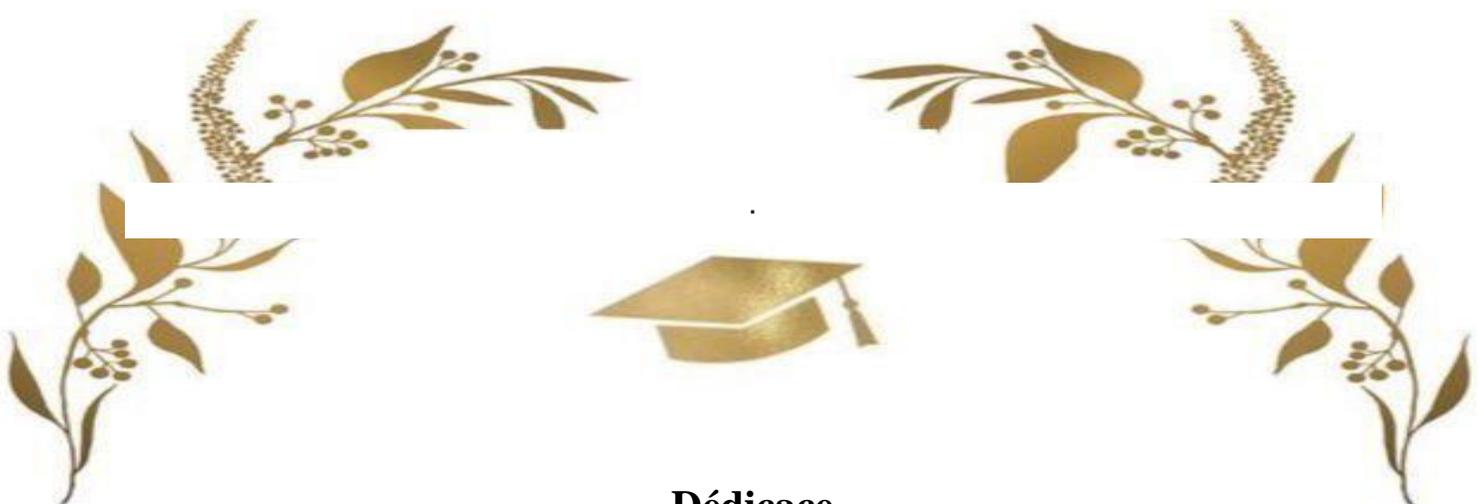
Nous tenons à remercier, tout d'abord, le bon Dieu.

Nous tenons à remercier très sincèrement notre directeur de recherche

M. Dilmi Abdelkader

pour son aide immense.

*Nous tenons à remercier les membres du jury qui nous ont fait l'honneur
d'examiner ce travail Nous adressons nos vifs remerciements, à tous ceux
qui ont de près ou de loin contribué à l'accomplissement de ce travail.*



Dédicace

Je voudrais dédier ce travail en guise d'expression de respect et d'appréciation à:
deux personnes chères qui ont partagé mes joies et mes peines, ont toujours été à mes côtés et qui
ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui:

ma mère et mon père.

Je dédie également cet ouvrage à une personne proche de mon cœur qui partage tous mes
moments de joie et de tristesse, et qui fut mon plus grand exemple de patience, ma sœur Ahlam.

À mes frères et sœurs: Muhammad, Ahlam et Nadia.

À mon collègue choubeila



Nassima



Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

A celui qui m'a indiqué la bonne voie, et qui a attendu avec patience ce

Jour-là, à celui qui m'a initié à la vie, qui m'a appris la modestie:

Mon père

A cette source de tendresse, qui a sacrifié sa vie pour parfaire mon

éducation et qui me comble de bonheur:

Ma mère

Mes chers sœurs et frères qui

m'a beaucoup soutenu durant toutes mes études

A toute ma famille



Choubeila

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استخلاص مادتين ممتزتين طبيعيتين هما الكيتين من قشور الجميري ومن ثم تحويله كيميائيا إلى كيتوزان ومن ناحية أخرى ألياف ألفا الطبيعية المرسرة والمغلة بواسطة أنهيدريد المالك. بمجرد تشكيلها وتمييزها، تم استخدام الممتزات الطبيعية كمواد ماصة. تم تنفيذ عملية الامتزاز على دفعات عند درجة الوسط باستخدام أزرق الميثيلين (صبغة كاتيونية) كمادة ملوثة وتم تقييم فعالية المادتين الملوثتين من خلال دراسة تأثير بعض العوامل (زمن التلامس، كتلة المادة المازة، التركيز الأولي للصبغة ودرجة الحرارة) وأظهر أن هذه المواد بالإضافة إلى الممتزات المعتمدة على ألياف ألفا الطبيعية المرسرية والوظيفية تتمتع بقدرة امتصاص ملحوظة مقارنة بالكيتوزان. أظهرت النمذجة الحركية أن معدل امتزاز MB على المادة المازة ANMF يحكمه نموذج حركي من الدرجة الثانية الزائفة.

الكلمات المفتاحية: الشيتوزان، ألياف ألفا الطبيعية، الامتزاز، أزرق الميثيلين، النمذجة.

Résumé:

Ce travail avait pour objectif l'extraction de deux bios supports à savoir la chitine à partir des carapaces de crevettes puis sa transformation par voie chimique en chitosane et d'autre part de la fibre d'Alfa naturelle mercerisée et fonctionnalisée par l'anhydride maléique. Une fois formées et caractérisées, les deux adsorbants naturels ont été utilisés comme adsorbants. Le processus d'adsorption a été réalisé en mode batch à température ambiante en utilisant comme polluant le bleu de méthylène (un colorant cationique). L'efficacité des deux bioadsorbants a été évaluée par l'étude des effets de quelques paramètres (temps de contact, pH, masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant et température) a montré que l'adsorbant à base de la fibre d'Alfa naturelle mercerisée et fonctionnalisée a un pouvoir adsorbant remarquable par rapport au Chitosane. La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que la vitesse d'adsorption du BM sur l'adsorbant ANMF est régie par un modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Mots clés: Chitosane, fibre d'Alfa naturelle, adsorption, bleu de méthylène, modélisation.

Abstract:

This work aimed to extract two biosupports, namely chitin from shrimp shells then its chemical transformation into chitosan and on the other hand natural alfa fiber mercerized and functionalized by maleic anhydride. Once formed and characterized, the two natural adsorbents were used as adsorbents. The adsorption process was carried out in batch mode at room temperature using methylene blue (a cationic dye) as a pollutant. The effectiveness of the two adsorbents was evaluated by studying the effects of some parameters (contact time, pH, mass of the adsorbent, the initial concentration of dye and temperature) and showed that these as well as the adsorbent based on mercerized and functionalized natural Alfa fiber have a remarkable adsorbent power compared to Chitosan. Kinetic modeling showed that the adsorption rate of MB on the ANMF adsorbent is governed by a pseudo-second order kinetic model.

Key words: Chitosan, natural Alfa fiber, adsorption, methylene blue, modelin.

Table des matières

.Table des matières

Titre	Page
Remercîments	I.
Dédicace	II.
Dédicace	III.
Résumé	IV.
Table des matières	V.
Liste de figures	VI.
Liste de tableaux	VII.
Introduction générale	1

Partie Théorique

Chapitre I : Phénomène d'adsorption

I.1. <u>Historique</u>	4
I.2. <u>Définition de l'adsorption:</u>	4
I.3. <u>NATURE DE L'ADSORPTION:</u>	4
I.3.1 Physisorption:	4
I.3.2. Chimisorption:	5
I.4 Domaine d'application de l'adsorption:	5
I.5 Mécanisme d'adsorption:	6
I-6 Facteurs influençant l'adsorption:	7
I-6-1 Surface spécifique:	7
I-6-2 Nature de l'adsorbant:	7
I-6-3 pH:	8
I-6-4 Polarité:	8
I-6-5 Température:	8
I-7 <u>Isothermes d'adsorption</u>	8
I-8 <u>Classification des isothermes d'adsorption:</u>	9
I-8-1 Classification de l'UPAC	9
I-8-2 CLASSIFICATION DE GILLES:	10

Table des matières

I-9 Modèle d'isotherme d'adsorption:	11
I-9 -1 Isotherme de languimir:	11
I-9 -2 Isotherme Freundlich:	12
I-10 Modélisation de la cinétique:	12
I-10 -1 premier ordre:	13
I-10 -2 second ordre	13
I-10 -3Modèle de la diffusion intraparticulaire	13
I-11 GENERALITE SUR L'ADSORBAT (COLORANT):	14
I-13 Utilisation et application des colorants *	14
I-14 Toxicité des colorants	15
I-15 Bleu de méthylène	15

Chapitre II: Adsorbants et biosorbants

Introduction	17
A. Chitosane	18
II.2. Historique	18
II.3 La chitine	18
II.4 Chitosane	19
II.5. Sources de chitosane	20
II.6. Structure du chitosane	20
II.7.Propriétés du chitosane	21
II.7.1 LE DEGRE DE DESACETYLATION (DD)	21
II.7.2. Solubilité	22
II.7.3. le poids moléculaire du chitosane (pm)	22
II.7.4 Viscosité	22
II.7.5 LA CRISTALINITE	23
II.7.6 Polyélectrolytes en milieu acide	23
II.8 Autres propriétés physico-chimiques	23
II.11 Principales applications du chitosane	24
II.12 Applications du chitosane dans le traitement des eaux	25

Table des matières

II.13 Les avantages et inconvénients de l'utilisation du chitosane	25
II.13.1 Les avantages	25
II.13.2 Les inconvénients	26
B-Fibre d'un alfa	27
II. Les fibres végétales	27
II.1. Définition de la fibre végétale:	27
II. 2Classification des fibres végétales	27
II. 4Structure fibre végétale:	28
II.5.Définition de la fibre alfa	28
II.6. Structure d'alfa	29
II.6.1 Structure physique	29
II.6.2. La composition chimique	29
II.7 La cellulose	29

Partie pratique

Chapitre III: Partie expérimentale

III. Procédures expérimentales et méthodes d'analyses	34
III.1. Produits utilisés	34
III.2. Procédé d'extraction du Chitosane à partir des carapaces de crevettes	35
III.2.1. Prétraitement des carapaces de crevette	35
III.2.2. EXTRACTION DU CHITOSANE A PARTIR DES CARAPACES	37
III2.2.1. Première étape : Déprotéinisation	37
III2.2.2. Deuxième étape : Déminéralisation	38
III2.2.3. Décoloration et blanchiment de la poudre	39
III.2.2.4. Troisième étape : Désacétylation	40
III.2.2.5. OBSERVATIONS IMPORTANTES	40
III.3.Traitement des fibres d'alfa naturel	41
III.3.1.Présentation des fibres	41
II.3.2. Prétraitement des fibres d'alfa naturel	41
III.3.3. Traitement alcalin (ou Mercerisation)	42

Table des matières

III.3.3.4 Fonctionnalisation du bio polymère	43
III.3.3.4.A. Fonctionnalisation par Anhydride Maléique	44
III.5.Méthode d'analyse	45
III.5.1.Spectroscopie infrarouge(IR)	45
III.5.2.Spectroscopie UV-Visible	45
III.6.Méthode expérimentale	47
III.6.1.Détermination du point isoélectrique des bioadsorbants utilisées	47
III.6.2. Détermination du degré de desacetylation (DD) du Chitosane	48
III.7. Détermination de la longueur d'onde maximale de bleu de méthylène	49
III.8. Préparation de solution mère le bleu de méthylène	49
III.11. Etude des paramètres gouvernant l'adsorption	51
III.11.1. Effet de la masse d'adsorbant	51
III.11.2. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	51
III.11.3.L'effet de la concentration de l'adsorbat (BM)	51
III.11.4.L'effet de pH	52
III.11.5.L'effet de la température	52
III.12. ETUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGE (FTIR) DE NOS ADSORBANTS	52

Chapitre IV: Résultat et discussion

VI.CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE (FTIR)	53
IV.1. Spectre IR de Chitine et du Chitosane	53
IV.1. Spectre IR de Chitine :	53
IV.2. Spectre IR de Chitosane:	54
IV.1.1.Interprétation de spectre IR d'alfa naturelle mercerisée (ANM) et de la Fibre d'Alfa Naturel Mercerisée et fonctionnalisée (ANMF)	55
IV.1.2.Interprétation de spectre IR d'alfa fonctionnalisée :	56
IV.2.Determination du degré de désacétylation (DD) :	57
IV.3.Déterminations des points isoélectriques du bioadsorbant a base de la fibre d'alfa mercerisé et fonctionnalisée (ANMF).	59

Table des matières

IV.4.Déterminations des points isoélectriques du bioadsorbant Chitosane.	61
IV.5. La courbe étalonnage de bleu méthylène :	61
IV.6.Les effets de certain paramètre qui gouverne l'adsorption du BM	62
IV.6.1.Cas de la Fibre ANMF	62
IV.6.1.1.Effet de la masse d'adsorbant :	62
IV.6.1.2.Effet de la Cinétique d'adsorbant :(Fibre ANMF)	63
IV.6.1.3.Effet de la Concentration de Bleu Méthylène :(Fibre ANMF)	64
IV.6.1.4.Effet de PH	66
IV.6.1.5.Effet de d Température	67
IV.6.2.Cas du bioadsorbant Chitosane :	68
VI.6.2.1.Effet de la masse d'adsorbant	68
IV.6.2.2. Effet de temps de contactde BM	68
IV.6.2.3. Effet de la Concentration de Bleu Méthylène	72
IV.6.2.4.Effet de PH	73
IV.7.Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène	74
VI.7.1. modèle de pseudo-premier ordre(PPO)	75
pseudo-premier ordre.	76
IV.7.1. Le modèle pseudo-second ordre (PSO)	76
IV.8.Conclusion	78
Conclusion générale	
Conclusion générale	79
Bibliographie	
Bibliographie	81

Liste des figures

Liste de figures

Titre	Page
Figure I-1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	7
Figure I-2: Classification de l'UPAC	9
Fig II.1: Structure de la cellulose (a) et de la chitine (b)	19
Figure II. 2. Structure chimique de la chitine, du chitosane et de la cellulose (De alvarenga,	19
Figure II. 3. Sources de chitine et de chitosane (Jardin et Sayed, 2017).	20
Figure II. 5: Structure chimique de la chitine et du chitosane. R = H ou COCH	21
Figure II.6: Etat d'ionisation du chitosane.	23
Figure II.6: Différentes classes de fibres végétale	27
Figure II.7: Image de la plante fibre alfa	28
Figure II.8: Représentation d'une molécule de glucose	31
Figure II.9: Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.	31
Figure II.10 : L'association des microfibrilles sous forme de fibres confère la rigidité à la paroi végétale	32
Figure II.11: Relations entre les différents allomorphes de cellulose	32
figue.III.1.Fibre d'Alfa naturel	33
Figure III.1 : Traitement des carapaces.	35
Figure III.2 : Poudre des carapaces.	35
Figure III.3 : Schéma du traitement préliminaire des carapaces des crevettes.	36
Figure III.4 : Déprotéinisation et lavage de la poudre.	37
Figure III.5 : Montage de déminéralisation. Figure III.6 : Poudre obtenue.	38
Figure III.7 : Décoloration de la chitine.	39
Figure III.8 : Désacétylation de la chitine.	40
Figure III.9 : Poudre de chitosane obtenu.	40
Figure III.10. Prétraitement des fibres d'Alfa naturel (AN)	41
Figure III.11. Montage de mercerisation	43
Figure III.12. Fibre d'Alfa naturel Mercerisé (ANM) avant filtration	43
Figure III.13. Montage de filtration	43
Figure.III.14. (ANM) Après filtration, et séchage	43
Figure III.14. Montage de fonctionnalisation	44
Figure.III.15.Alfa naturel mercerisée fonctionnalisé (ANMF)	44
Figure III.16. Réaction de fonctionnalisation de la cellulose par l'anhydride maléique	45
Figure III.17: Représente l'appareille d'IR.	45
Figure III.18 : Représente l'appareille d'UV-Vis.	46
Figure III.19.Préparation les solutions pour déterminer le point isoélectrique	48
Figure III.20 : Spectre IR de chitosane sur la désacétylation avec les lignes de base pour la Détermination de l'absorbance	49
Figure IV.1 : Spectre IR de chitine.	53
Figure IV.2 : Spectre IR de chitosane	54
Figure IV.2 : spectroscopie infrarouge d'alfa naturelle mercerisée.	55

Liste des figures

Figure IV.3 : spectroscopie infrarouge d'alfa naturelle mercerisée fonctionnalisée	56
Figure IV.4 : Le degré désacétylation de chitosane	57
Figure IV.5. Détermination du point isoélectrique du Bioabsorbant (ANMF)	59
Figure.IV.6.Détermination du point isoélectrique du Bioabsorbant Chitosane	60
Figure IV.7.Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène	61
Figure IV.8 : Influence de la masse de l'adsorbant (ANMF) sur le taux d'élimination de BM.	63
Figure IV.9 : Influence du temps de contact De l 'adsorbant (ANMF) sur le taux d'élimination de BM.	64
Figure IV.10 : Influence de la concentration du colorant (BM) sur la quantité adsorbée du colorant en présence de la masse optimale (m=20 mg) de ANMF.	65
Figure IV.11 : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le ANMF.	66
Figure IV.12 : Influence de la température sur le taux d'élimination du bleu de méthylène.	68
Figure IV.13 : Influence de la masse de l'adsorbant Chitosane sur le taux d'élimination de BM	69
Figure IV.14: Influence du temps de contact de l 'adsorbant Chitosane sur le taux d'élimination	70
Figure IV.15 : Influence de la concentration du colorant (BM) sur la quantité adsorbée du colorant en présence de la masse optimale (m=70 mg) de Chitosane.	71
Figure IV.16 : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le Chitosane.	72
Figure IV.17 : Influence de la température sur le taux d'élimination du bleu de méthylène.	73
Figure IV.18: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le ANMF. Le modèle de	74
Figure IV.19 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur l'ANMF Le modèle pseudo-second ordre.	77

Liste des tableaux

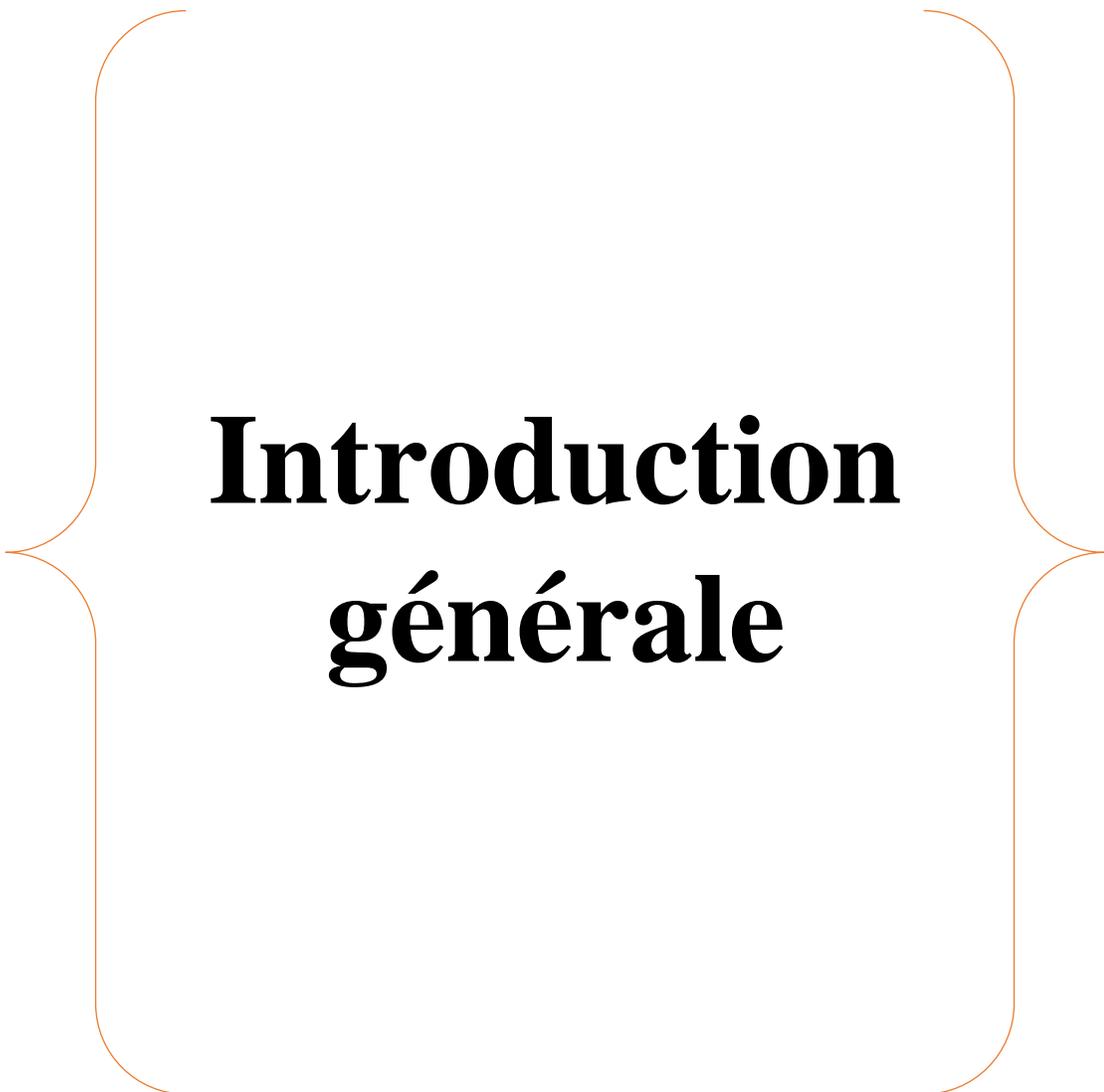
Liste de tableaux

Titre	Page
Tableau I.1. Caractéristiques des deux types d'adsorption	5
Tableau I.2. Propriété de Bleu de méthylène	16
Le tableau II.1 présente quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation.	24
Tableau II.2: La composition chimique de L'alfa	28
Tableau III.1. Code, structure, et pureté des produits utilisés.	34
Tableau III.2 : Conditions de déprotéinisation.	37
Tableau III.3 : Conditions de déminéralisation.	38
Tableau III.5 : Conditions de désacétylation de la chitine.	40
Tableau IV.1. Variation du pH (Δ PH) en fonction du pH_i et pH_f	58
Tableau IV. 2. Variation du pH (Δ PH) en fonction du pH_i et pH_f (cas du Bioadsorbant Chitosane)	59
Tableau. IV.3 : Concentrations en IB utilisées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage	61
Tableau IV.4 : Résultats, effet de la variation de la masse de l'adsorbant (ANMF) sur le taux d'élimination du BM.	62
Tableau IV.4 : Résultats, effet de la variation du temps de contact de l'adsorbant (ANMF) sur le taux d'élimination du BM.	64
Tableau IV.6 : Résultats, de l'effet de la de la concentration de BM sur la quantité adsorbé du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant (ANMF).	65
Tableau IV.6 : Résultats, de l'effet du pH de BM sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène	66
Tableau IV.6 : Résultats, de l'effet de la température sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène	67
Tableau IV.4 : Résultats, effet de la variation de la masse de l'adsorbant Chitosane sur le taux d'élimination du BM	69
Tableau IV.8 : Résultats, effet de la variation de temps de contact avec l'adsorbant Chitosane sur le taux d'élimination du BM	70
Tableau IV.9 : Résultats, effet de la variation de la concentration de BM sur le taux d'élimination	72
Tableau IV.9 : Résultats, de l'effet du pH de BM sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène	73
Tableau IV.10 : Résultats, de l'effet de la température sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène	74

Liste des tableaux

Liste des abréviations

IRTR	Spectroscopie infra rouge à transformé de fourrier
UV	Spectrophotométrie visible
pH	Potentiel d'hydrogène
BM	Bleu méthylène
IUPAC	Union internationale de la chimie pure et applique
DD	Degré de desacetylation
DA	Degré d'acétylation
Pm	Poids moléculaire
MES	Matières en suspension
ANM	Alfa naturelle mercerisée
ANMF	la Fibre d'Alfa Naturel Mercerisée et fonctionnalisée
DCO	Demande chimique en oxygéné



Introduction générale

Introduction générale

L'eau est le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour l'eau. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents. La pollution des eaux par les matières organiques constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. L'importance attachée à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux, ne cesse de croître. Les colorants synthétiques sont une source de pollution de l'eau. Parmi les colorants textiles, 15% sont azoïques. La production totale mondiale de colorants est estimée à 1000000 T/an [1]. Les rejets d'eau fortement chargés en colorants dans l'écosystème génère des problèmes de pollution esthétique, sachant qu'ils sont clairement apparents pour des concentrations inférieures à 1 mg/L et que leur concentration dans les eaux usées de textiles varie de 10 à 200 mg/L. Ils sont peu ou pas biodégradables [2]. En outre leur présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse [3]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces substances chimiques, s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles. De ce fait, plusieurs procédés biologiques, physiques et chimiques sont utilisés pour le traitement des effluents industriels textiles dont la biodégradation [4], la filtration sur membranes [5] et l'oxydation. Cependant, beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit. Dans une optique de traitement des eaux industrielles, l'adsorption s'est révélé une méthode très efficace pour la réduction de la couleur, en milieu aqueux. Ceci est dû à la facilité d'emploi de ce procédé et au faible coût comparé à d'autres applications dans le processus de dépollution particulièrement si l'adsorbant est à bas prix, et aisément disponible.

A cet effet, la recherche des hôtes matrices solides qui peuvent piéger les polluants (molécules organiques, métaux lourds et pesticides...) s'avère nécessaire, voir indispensable, afin de minimiser l'impact nocif de ces derniers sur l'environnement. Parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes, on peut citer l'utilisation de matériaux adsorbants qui

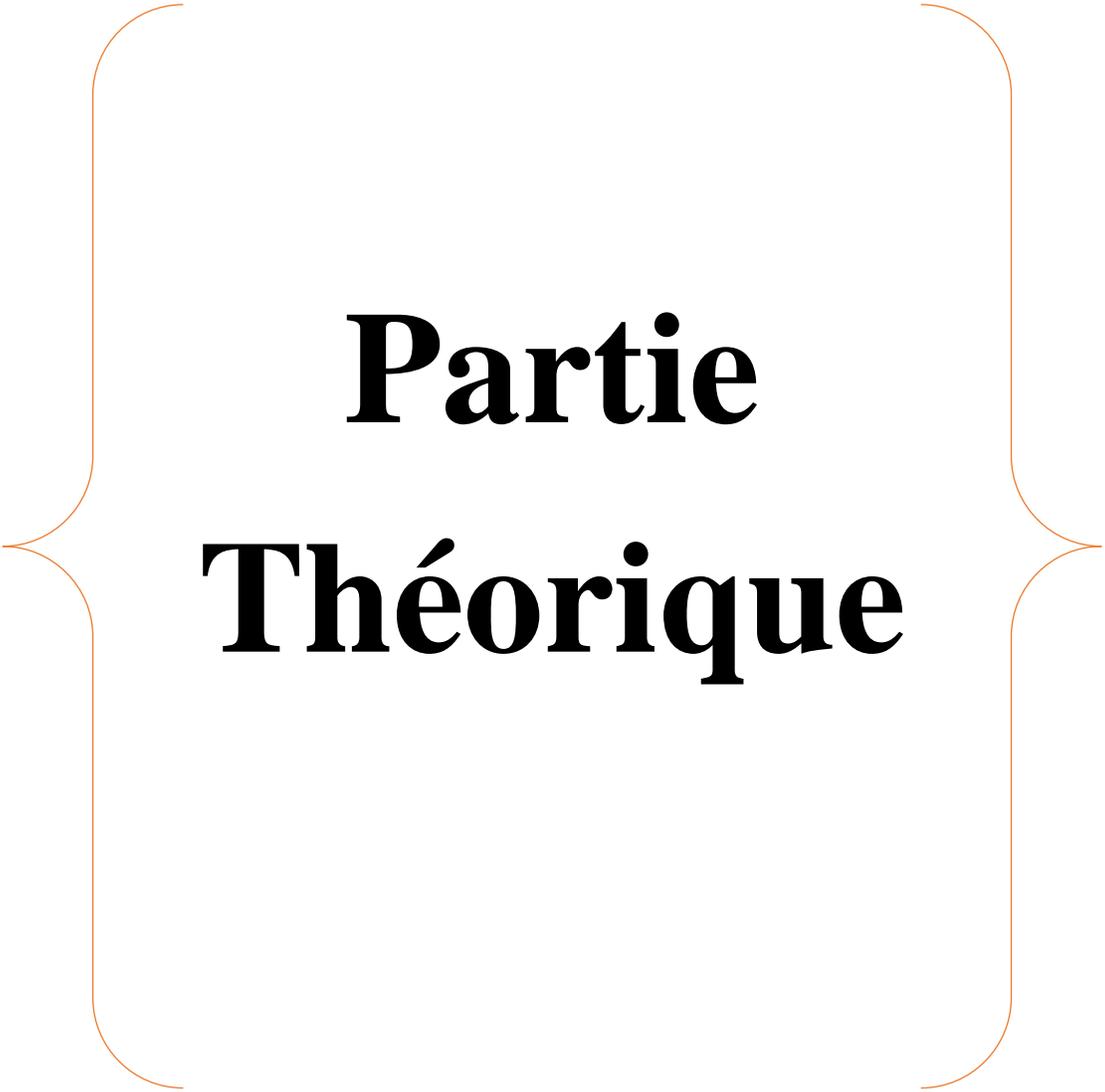
font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leur sélectivité. La fibre d'Alfa fonctionnalisée qui est peu onéreuse, peut être utilisée comme matériau adsorbant dans l'industrie pour éliminer les composés indésirables. Sa grande surface spécifique, ses fonctions de surface, et sa répartition de taille de pore lui permettent d'adsorber de larges gammes de polluants toxiques. Plusieurs travaux de recherches se sont focalisés sur l'étude de l'amélioration de la capacité d'adsorption de ce matériau poreux.

Le chitosane qui présente de nombreuses propriétés physiques, chimiques et biologiques, est donc devenu un acteur du traitement des eaux: il récupère et élimine les polluants même des effluents industriels donc le chitosane est un bon concurrent pour traiter les eaux usées.

Substance naturelle, ce biopolymère est écologique et relativement bon marché, mais surtout, ses propriétés ouvrent la porte à de nombreuses applications dans le domaine du traitement des eaux par des différents procédés tels que la coagulation/floculation, l'adsorption ou l'ultrafiltration.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant (le bleu de méthylène) par deux bio-supports à savoir le chitosane et les fibres d'Alfa Mercerisées et fonctionnalisées (ANMF). L'utilisation de ces matériaux comme adsorbants pour l'élimination du BM, contribueront, à réduire l'impact environnemental causé par les quantités importantes des eaux rejetées par les diverses industries.

L'objectif principal de cette étude est de développer deux adsorbants à partir de deux matériaux naturels : le chitosane, un biopolymère marin, et la fibre d'alfa naturelle, afin d'optimiser les paramètres clés du processus d'adsorption du bleu de méthylène, un colorant cationique utilisé comme modèle de polluant organique. Pour atteindre cet objectif, plusieurs techniques ont été utilisées, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrophotométrie UV-visible et des analyses physicochimiques. Le manuscrit est structuré en quatre parties : une partie théorique avec deux chapitres dédiés à l'adsorption et aux adsorbants naturels (chitosane et fibre d'alfa), une partie expérimentale (chapitre III) détaillant les matériaux et méthodes utilisés pour la synthèse et la caractérisation des adsorbants ainsi que l'étude des paramètres d'adsorption du bleu de méthylène, un chapitre IV consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux, et enfin une conclusion générale résumant les principaux résultats de l'étude.



Partie Théorique



Chapitre I

Phénomène d'adsorption

I.1. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc.

Bain qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [6]

I.2. Définition de l'adsorption:

- 1- L'adsorption est un processus de transfert de phase qui est largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances des phases fluides ou gazeuses. Elle peut également être observée en tant que naturelle dans différents compartiments de l'environnement. La définition la plus générale décrit l'adsorption comme un enrichissement des espèces chimiques d'une phase fluide sur la surface d'un liquide ou d'un solide. [7]
- 2- est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire d'une liaison de type de van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté.[8]

I.3. Nature de l'adsorption:

Tous les procédés d'adsorption peuvent être divisés en deux types différents ainsi que:

- Adsorption physique (physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption)

I.3.1 Physisorption:

L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert que l'énergie d'activation, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la

Chapitre I: Phénomène d'adsorption

surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waal et les forces dues aux interactions électrostatiques

I.3.2. Chimisorption:

Elle résulte d'une interaction chimique entre la surface d'adsorbant et les molécules d'adsorbat et met en jeu une importante enthalpie de l'ordre d'une centaine de kilocalories

La fixation des molécules à la surface se faisant par liaisons de valence, ou liaison ionique. [9]

Tableau I.1. Caractéristiques des deux types d'adsorption [10].

Caractéristique	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (Kcal.mol ⁻¹)	1 à 10	10 à 25
Vitesse de processus	En générale rapide	Appréciable
L'effet de la température sur la capacité de fixation	Diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
La nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Rarement supérieur à quelques calories par mole	Supérieur à 20Kcal.mol ⁻¹
Nature de la couche	Mono et multicouches	Mono couche seulement
Existence de transfert d'électron	Pas de transfert d'électron bien qu'une polarisation de l'adsorbat puisse se produire	Transfert d'électron, formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

I.4 Domaine d'application de l'adsorption:

De nombreuses applications de l'adsorption résultent des trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir:

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;

Chapitre I: Phénomène d'adsorption

- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple, des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits, couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite:
- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La récupération de solvants volatils et d'alcool dans les processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) ;
- Dessiccation des gaz et des produits organiques industriels. [11].

I.5 Mécanisme d'adsorption:

❖ Diffusion au centre de la solution (block diffusion): C'est la diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide externe vers la surface située à proximité de l'adsorbant.

Cette étape est relativement rapide et dépend des conditions hydrodynamiques.

❖ Diffusion Externe (Diffusion Membranaire ou Diffusion Extra particulaire): Elle comprend la diffusion de l'adsorbat à travers la membrane de la particule recouvrant directement la surface de l'adsorbant.

❖ Diffusion interne (diffusion intra particulaire, diffusion intra granulaire ou diffusion poreuse): Il s'agit de la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule (dans son réseau poreux) vers les sites actifs.

❖ Adsorption de solutés à l'intérieur des particules d'adsorbant: il s'agit d'interactions Propriétés physiques et/ou chimiques des molécules adsorbées avec des sites actifs adsorbants. [12]

I-6 Facteurs influençant l'adsorption:

lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbât, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau. L'adsorption des composés ionisés est faible. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion de l'étape 3 par conséquent, la fixation. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées.

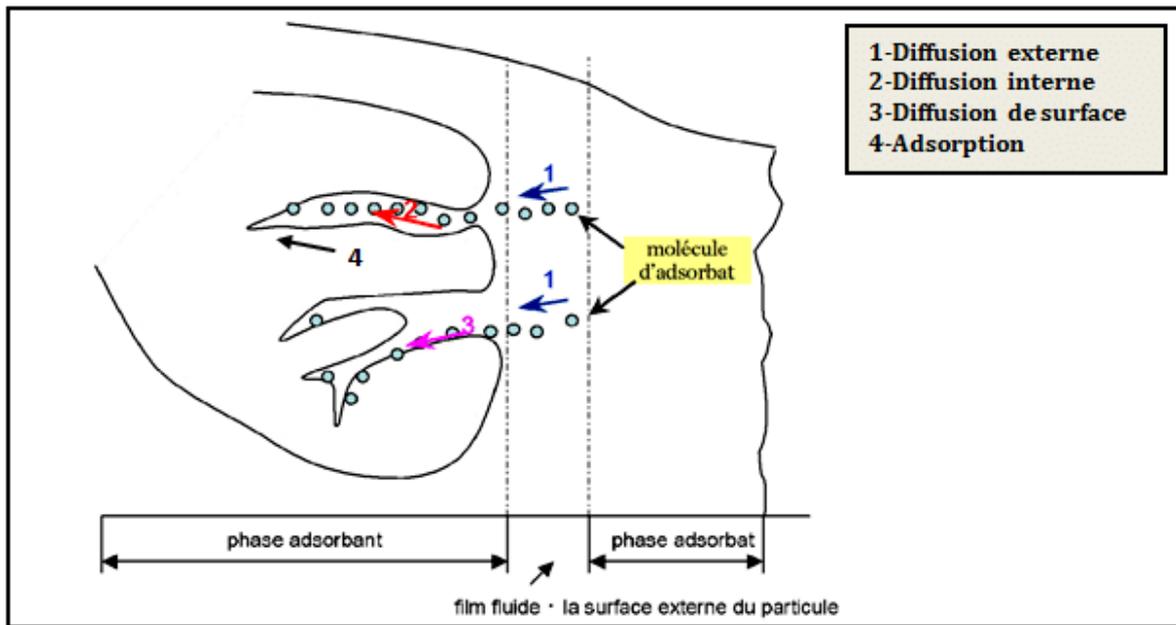


Figure I-1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [13]

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après:

I-6-1 Surface spécifique:

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g). La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [14].

I-6-2 Nature de l'adsorbant:

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure

spongieuse ou fortement poreuse; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants. [15]

I-6-3 pH:

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

I-6-4 Polarité:

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

I-6-5 Température:

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents [16].

I-7 Isothermes d'adsorption

La courbe d'adsorption représente la quantité de Produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant (q) à la concentration restant en phase fluide après avoir atteint l'équilibre d'adsorption (C_e) à une température spécifique. On obtient expérimentalement chaque point d'une isotherme en utilisant la formule suivante.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{CA}} \quad (1)$$

Où:

- ❖ q_e est la quantité d'espèce adsorbée par masse de l'adsorbant ((mg). g⁻¹CA).
- ❖ C_e est la concentration résiduelle de l'espèce en solution à l'équilibre ((mg). L⁻¹)
- ❖ C_0 est la concentration initiale de l'espèce en solution ((mg). L⁻¹). □ V est le volume de solution introduit au départ (L).
- ❖ m_{CA} est la masse initiale de l'adsorbant (g).

- ❖ L'isotherme d'adsorption présente de nombreux avantages pour un système adsorbant/adsorbat.

En plus de jouer un rôle essentiel dans la conception du lit fixe d'adsorbant, elle permet également de formuler des hypothèses concernant le processus d'adsorption. Effectivement, son apparence reflète certains phénomènes impliqués: monocouche ou multicouches d'adsorption, Inter actions entre molécules ou non entre molécules [17]

I-8 Classification des isothermes d'adsorption:

Plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue celle de l'I.U.P.A.C, celle de Brunauer et Coll. et celle de Gilles et Coll. et les plus connus sont: [18]

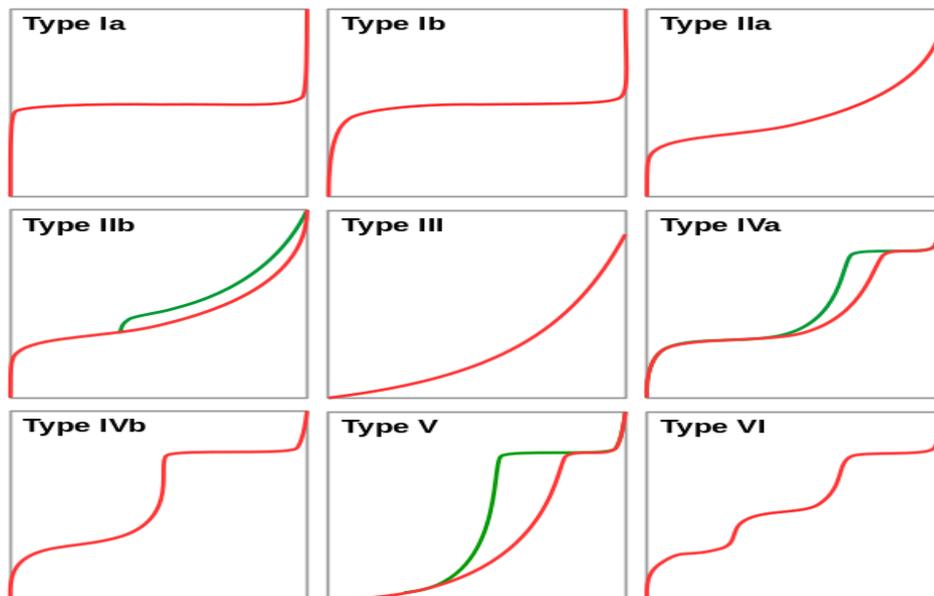


Figure I-2: Classification de l'UPAC

I-8-1 Classification de l'UPAC:

La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure

A- Isotherme de type I:

- A. La formation d'une couche mono moléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à 25 \AA est une question centrale de cette isotherme.

- B. **Isotherme de type II:** C'est la forme la plus courante. Elle est réalisée sur des matériaux peu poreux ou avec des pores macro supérieurs à 500Å°. Les couches polyvalentes se manifestent lorsque la surface est presque complètement recouverte d'une couche mono moléculaire.
- C. **Isotherme de type III:** Cette isotherme est assez rare et témoigne de la création de couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono moléculaire.
- D. **L'isotherme de type IV** se manifeste sur des matériaux avec des pores de diamètres allant de 15 à 1000Å°. En augmentant la pression, des couches poly moléculaires se forment à l'intérieur des pores, ce qui favorise leur remplissage. À un certain moment, les épaisseurs de la couche se rejoignent à l'intérieur des pores pour former un ménisque.
- E. **L'isotherme de type V** ressemble à celle de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la polycouche commence bien avant que la monocouche ne soit complètement.[19]

achevée. Il s'agit d'une isotherme extrêmement rare présente chez les solides poreux, avec des diamètres de pores similaires à ceux des solides qui présentent des isothermes de type IV.(3)

I-8-2 CLASSIFICATION DE GILLES:

Les modèles d'adsorption proposés par Gilles et ses collègues (1974) se divisent en quatre catégories principales d'isothermes: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante). La forme de chaque type d'isothermes est représentée dans la figure 2. Chacun des niveaux correspond à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé dans chaque classe. Au-delà de cette étape, une augmentation de l'adsorption peut entraîner une réorientation des molécules déjà adsorbées, ce qui peut entraîner la formation d'une couche compacte condensée ou une adsorption en plusieurs couches. [20]

Cette classification prend en considération, entre autres, plusieurs hypothèses

- Le solvant se fixe aux mêmes endroits que le soluté. Cela signifie qu'il y a un concours d'adsorption entre le solvant et le soluté.

Chapitre I: Phénomène d'adsorption

- La quantité de molécules de soluté qui peuvent être adsorbées à la surface du solide diminue lorsque la quantité adsorbée augmente.
- L'emplacement des molécules à la surface. On peut mentionner la situation où les molécules sont adsorbées de manière verticale ou horizontale sur la surface.

Finalement, on observe une nette manifestation des interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées lors du phénomène d'adsorption. [21]

- A. Courbes de type S:** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- B. Isothermes de type L (dite Langmuir):** sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- C. Isothermes de type H (haute affinité):** s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- D. Isothermes de type C:** sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il

y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [22]

I-9 Modèle d'isotherme d'adsorption:

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. [23]

I-9 -1 Isotherme de Langmuir:

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse qui dit que la capacité d'adsorption maximale correspond à une couverture complète d'une monocouche de molécules sur la surface de l'adsorbant, sans interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir pour une surface homogène est présentée par la relation suivante: $Q_e = \frac{Q_{max} K C_e}{1 + K C_e}$

QE est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g), Qmax quantité maximale adsorbée par unité de masse (mg/g), K, constante de Langmuir (L/mg); cette constante nous donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant ; plus elle est élevée, plus l'affinité est forte, CE est la concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre (mg/L). La figure 11 présente l'isotherme d'adsorption de l'uranium sur les zéolithes L (I et II) à la température ambiante. Les constantes de Langmuir, Qmax and K peuvent être obtenues à partir de la pente et l'interception linéaire. [24]

I-9 -2 Isotherme Freundlich:

C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche.[25]

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis un soluté donné.

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e : [26]

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (6)$$

I-10 Modélisation de la cinétique:

Plusieurs modèles cinétiques ont été testés: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre (Ho et le modèle d'Elovich. Les équations des modèles de pseudo premier ordre et d'Elovich ne seront pas présentées ici. Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante: $2.2. () q_e - q_t = \frac{k_2}{(q_e - q_t)^2} dt$ (2) où k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo-second ordre (g.g-1.min-1). [27]

I-10 -1 premier ordre:

Le premier modèle simple de réaction d'ordre un est basé sur une réaction réversible. L'équilibre étant établi entre deux phases. L'équation de taux en termes de conversion d'équilibre est exprimée par l'équation *IV-1* suivante: [28]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t.$$

Avec:

Q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g), t : Le temps de contact (min), k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

I-10 -2 second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho & McKay, 1999). Le modèle du pseudo seconde ordre est représenté par la formule suivante:

$$1/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + (1/q_e) \cdot t.$$

Avec: t : temps (min) ; k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}$). Si on trace en fonction de t on peut déterminer la constant de vitesse d'adsorption et la quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre [29].

I-10 -3Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est représenté par l'équation suivante (Weber & Morris, 1962): $1/2 q = k t + C_i$ (I.13)

C_i : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de C_i donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, Car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante; K_{id} : la constante de diffusion intraparticule ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$). Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constant K_{id} et l'épaisseur de la couche limite C_i . [30]

I-11 Généralité sur l'adsorbat (colorant) :

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (chromophore). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant mais réfléchi. Les doubles liaisons conjuguées constituent une structure chimique favorable à l'absorption de la lumière. Ainsi, les matières colorantes contiennent souvent des amines aromatiques. [31]

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements autochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. [32]

I-13 Utilisation et application des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

Pigments (industrie des matières plastiques) ;

- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...)

I-14 Toxicité des colorants

Presque tous les colorants dans la nature présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, à cause de leur faible biodégradabilité. Cal etc. Iles (industrie automobile etc.,...)

I-15 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans différents domaines tel que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants pour la teinture du coton, du bois et du papier.... Il est utilisé comme modèle contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. L'usage de ce composé comprend:

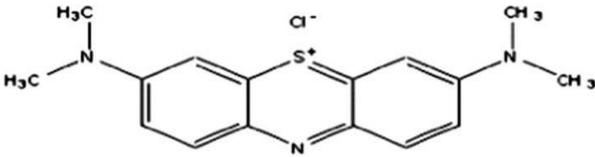
- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Il accélère la réduction des méthémoglobines.
- Un antiseptique, un antirhumatismal

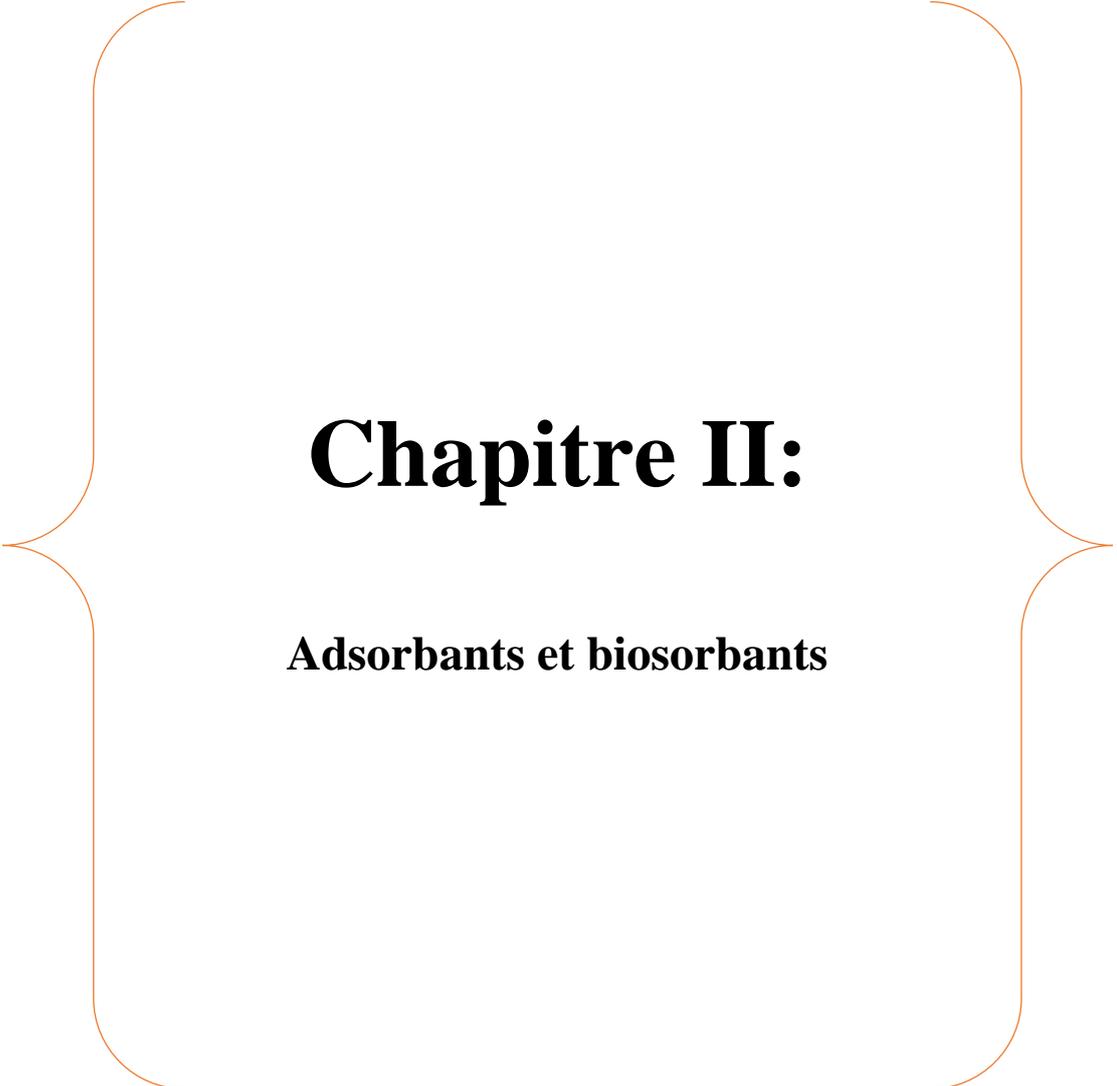
Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.

Les données toxicologiques révèlent que l'utilisation du bleu de méthylène n'as aucun danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, tant que la dose ne dépasse pas 7 mg/kg [33]

Chapitre I: Phénomène d'adsorption

Tableau I.2. Propriété de Bleu de méthylène [10].

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale λ_{\max} (nm)	644
Solubilité dans l'eau	Elevée
PKa	3,8
Degré de pureté	99%



Chapitre II:

Adsorbants et biosorbants

Introduction

Les biosorbants sont des matériaux naturels ou modifiés d'origine biologique qui présentent une capacité remarquable à adsorber des substances contaminantes présentes dans l'eau, les sols ou l'air. Ce concept novateur exploite les propriétés adsorbantes des biomasses telles que les microorganismes, les algues, les coquilles de crustacés, et même les résidus agricoles ou industriels. [34]

Les biosorbants sont des composés organiques qui sont principalement composés de polysaccharides. La formule brute générale des polysaccharides est $C_x(H_2O)_y$. Les polysaccharides sont une gamme de polymères, anciennement connus sous le nom d'hydrates de carbone. Les principaux sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc... En général, on trouve des biosorbants dans les exploitations agricoles et les installations industrielles, telles que les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.[35]

Chaque année, la nature produit environ mille milliards de tonnes de biopolymères. Parmi les biopolymères faisant l'objet d'études sur leur capacité à être utilisés dans le traitement des eaux, on peut citer la chitine extrait de la carapace de crustacés ou de crevettes (animaux)et les fibre d'alfa (végétal) [36-37]

A. Chitosane:

II.2. Historique:

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

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables.

Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [38].

II.3 La chitine:

La chitine est l'un des constituants de la cuticule protectrice des insectes, des araignées, des exosquelettes des crustacés et dans les parois cellulaires des champignons. La chitine est après la cellulose, le second polysaccharide le plus abondant dans la nature. Ces deux macromolécules sont similaires entre elles et ne diffèrent qu'au niveau de la substitution du C-2 des sucres. Le groupement hydroxyle en position C2 de la cellulose est, sur la chitine, remplacé par un groupement acétamide [39].

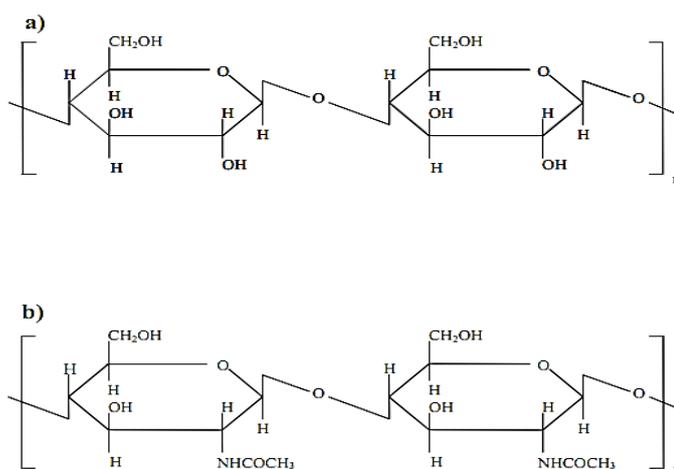


Fig II.1: Structure de la cellulose (a) et de la chitine (b)

II.4 Chitosane:

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé. Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités Nacétyle-D-glucosamine et de Dglucosamine en proportions variables, et liées entre elles par des liaisons β (1-4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [40].

le chitosane possède de nombreux avantages intrinsèques d'un point de vue environnemental comme des propriétés antibactériennes, de biocompatibilité et de non-toxicité [41].

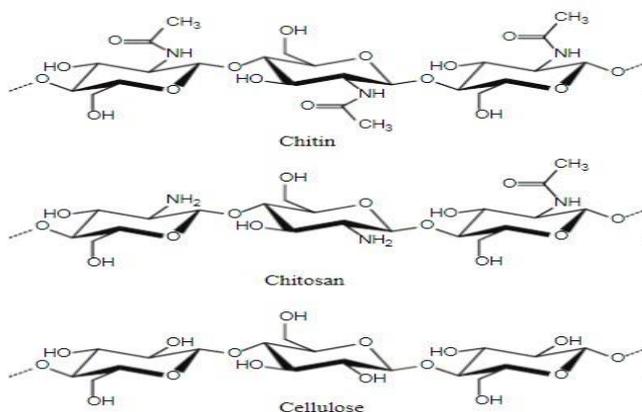


Figure II. 2. Structure chimique de la chitine, du chitosane et de la cellulose (De alvarena, 2011).

II.5. Sources de chitosane:

La chitine est le polymère de structure des exosquelettes de tous les arthropodes (crustacées, insectes, arachnides) et des endosquelettes des céphalopodes (seiches (20%), calamars (40%,&)). La chitine est présente par exemple dans les crevettes (22%), les homards (17%), les crabes (10%), les langoustines (32%), les calamars, les insectes (blattes, fourmis) ou encore les algues, les levures et les champignons. La source majeure du chitosane vendu commercialement provient de la désacétylation de la chitine obtenue à partir de crustacées. La production de la chitine (et de chitosane) provient, en effet, des crevettes et des crabes qui représentent les deux sources naturelles les plus abondantes. [42].

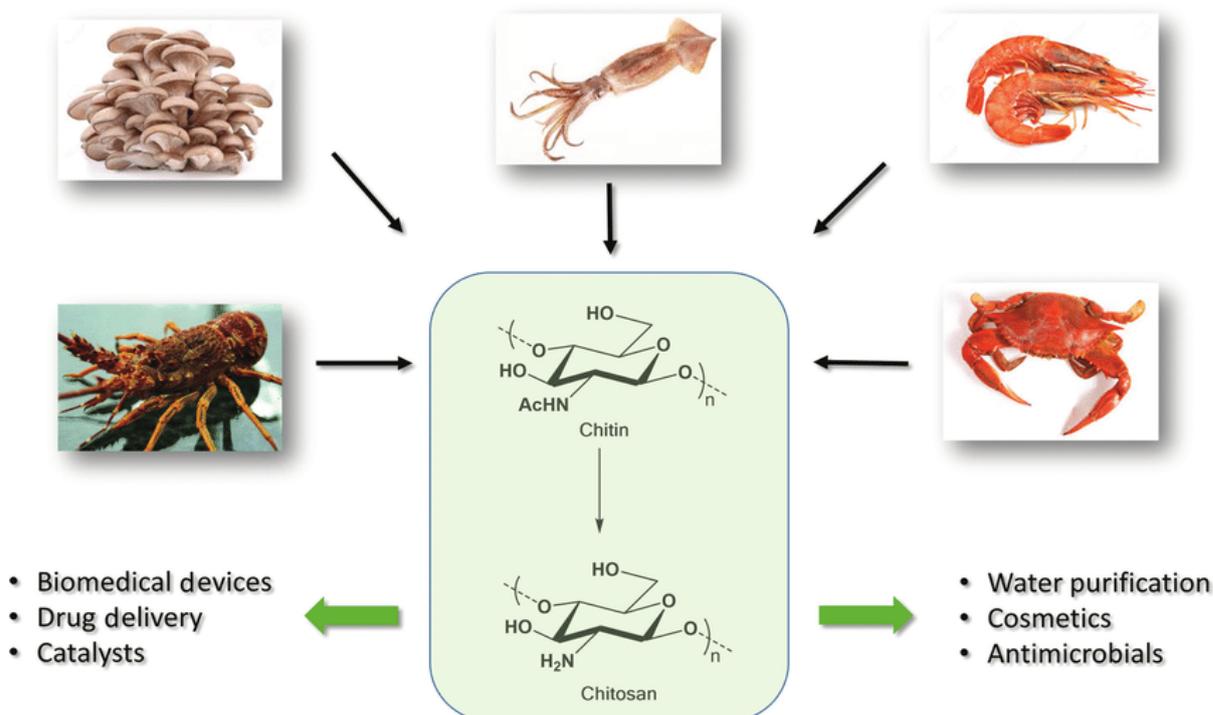


Figure II. 3. Sources de chitine et de chitosane (Jardin et Sayed, 2017).

II.6. Structure du chitosane:

Le chitosane est une forme de polysaccharide linéaire, qui est un dérivé désacétylé de la chitine. Il est constitué d'unités de D-glucosamine monomériques et de N-acétyl-Dglucosamine liées en β (1 \rightarrow 4) (figure I.1).

Chapitre II: Adsorbants et biosorbants

Une structure chimique unique (Figure I.2) peut être utilisée pour représenter la chitine et le chitosane. Ces séries de copolymères sont liées par des liaisons β (1, 4) et l'un ou l'autre des groupements $-NH_2$ et $-NH-CO-CH_3$ est présent sur le carbone-2 de chaque unité glycosidique. La différence entre ces deux biopolymères réside dans le degré d'acétylation (DA). Tout copolymère dont le DA est inférieur à 50 % est généralement appelé chitosane [43].

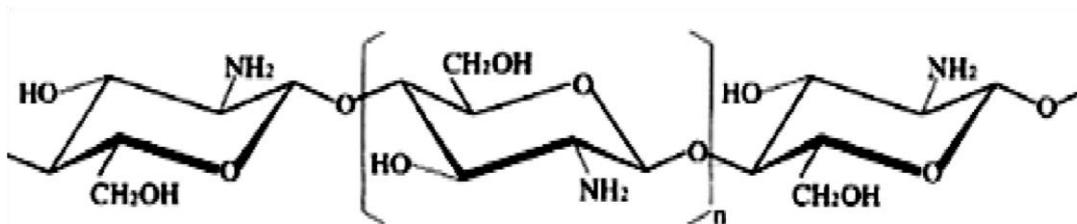


Figure II. 4: Structure chimique du chitosane.

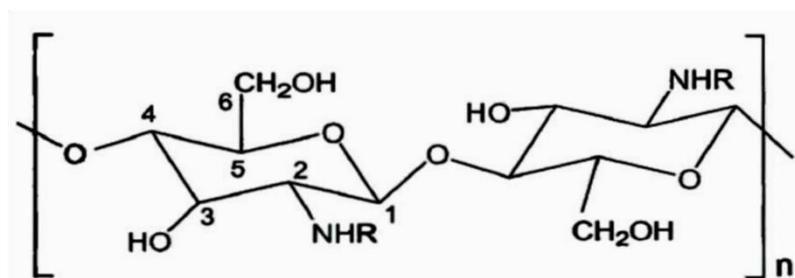


Figure II. 5: Structure chimique de la chitine et du chitosane. R = H ou COCH

II.7. Propriétés du chitosane:

II.7.1 LE DEGRE DE DESACETYLATION (DD):

C'est le pourcentage moléculaire de l'élimination des groupements N-acétyl. Ce paramètre (DD) est influé sur tout les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité,...) du chitosane et apparaît donc comme le plus important. La Détermination du DD est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et la préparation du chitosane. [44].

II.7.2. Solubilité:

Le chitosane est soluble en milieux aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amines. il est ; en effet ; insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées ; par contre il est soluble dans la pluparts des solutions organique acides.l'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué . en général et parfaitement soluble à pH entre 3 et 4. En effet ; les groupes aminés du chitosane sont protonésà partir du pH entre 3 et 4 et le polymère chargé positivement devient soluble. cependant ; il faut noter que la solubilité de chitosane est un paramètre très difficile à contrôler car la valeur de DDA influence fortement sa solubilité [45].

II.7.3. le poids moléculaire du chitosane (pm):

Il peut être déterminé par HPLC. Toute fois, le viscosimètre demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire en utilisant la formule de Mark-Houwink et Sakurada [46].

(eq I.1)

$$[\eta] = k.M_v^a$$

Où:

- $[\eta]$: est la viscosité intrinsèque.
- M_v : est la masse molaire.
- k et a : sont les coefficients de Mark-Houwink.

II.7.4 Viscosité:

Le chitosane a une viscosité qui dépend: Au fur et à mesure que le chitosane est désacétylé, il y a davantage de groupements amines libres, plus il est soluble et plus sa viscosité est élevée. La concentration augmente en fonction de la concentration. On observe une diminution de la température lorsque la température augmente. Et le pH (à mesure qu'il diminue, la viscosité augmente) [46].

II.7.5 LA CRISTALINITE:

La cristallinité joue un rôle crucial en régulant diverses propriétés telles que l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les caractéristiques de gonflement dans l'eau et les caractéristiques de diffusion [47].

II.7.6 Polyélectrolytes en milieu acide

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques. En milieu acide, il se comporte comme un polycation, a forte densité de charge et dont l'état d'ionisation est décrit par l'équilibre suivant:

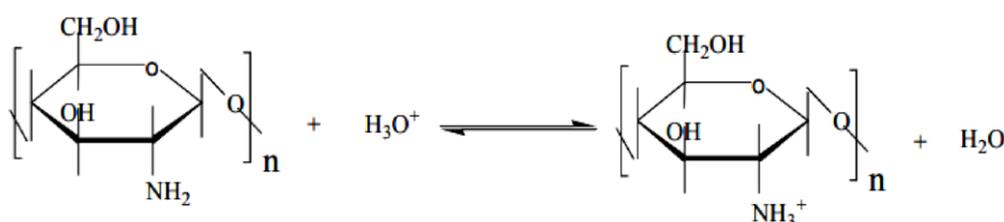


Figure II.6: Etat d'ionisation du chitosane.

Le chitosane est une base faible de pKa compris entre de 6,3-6,7, En général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue. [48]

II.8 Autres propriétés physico-chimiques

Le chitosane est un matériau versatile qui prend des formes physiques modifiables [49, 50]. C'est un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi-infinie en solution. Il possède un degré élevé de réactivité chimique dû à ses groupes amines primaires libres. Il possède ainsi des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption de molécules ou des polymères.

Chapitre II: Adsorbants et biosorbants

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

II.11 Principales applications du chitosane: [52].

Le tableau II.1 présente quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation.

Domaine exploitation	Applications
Potential biomedical	Structure chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles
Agriculture	Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoirs séquestrant (métaux lourds, colorants etc.) Diminution de la turbidité Diminution des odeurs Bactericides
Alimentaire	Agent de conservation Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants
Biopharmaceutique	Anticoagulants Bactériostatiques Immunostimulants

II.12 Applications du chitosane dans le traitement des eaux

En utilisant du chitosane comme flocculant, on a constaté une diminution de 70 à 98 % de la concentration en MES (matière en suspension, responsable de la turbidité) et de 55 à 80 % de la demande chimique en oxygène (DCO) pour le traitement des eaux usées. Les dérivés de chitine ont une densité de charge élevée, ce qui leur permet d'interagir avec les MES, les microorganismes et les ions métalliques. Cette caractéristique est employée afin de capturer les substances dangereuses, de les éliminer ou de les doser.

Les effluents de l'industrie textile sont également recyclés en retenant des pigments à l'aide du chitosane. Le chitosane peut servir de différentes manières, dont la principale est d'être utilisé comme un flocculant. Le chitosane s'associe aux colloïdes en suspension, aux métaux lourds, aux colorants des eaux de teintureries, aux molécules aromatiques et phénoliques, et les floccs sont filtrés. Les floccs de chitosane diminuent de 50 % la quantité de produits chimiques.

MES. Le chitosane peut également être ajouté directement à la composition des membranes de filtration. Les méthodes d'adsorption utilisant le chitosane et ses dérivés sont actuellement utilisées comme un traitement traditionnel pour adsorber les colorants anioniques en solution aqueuse. Une étude approfondie a été menée sur l'adsorption des ions métalliques par le chitosane, car il possède des propriétés bioadhérentes qui lui permettent de former des nanoparticules stables avec divers métaux en solution [51].

II.13 Les avantages et inconvénients de l'utilisation du chitosane:

II.13.1 Les avantages:

- Biodégradable et pratiquement non-toxique pour l'humain et les écosystèmes;- Réduction importante des MES et de la DCO (cette réduction peut varier selon le type d'effluent à traiter) ;
- Il permet de réduire de manière importante les quantités de sels d'aluminium (réduction de 2/3) lorsqu'il est utilisé comme flocculant dans le traitement des eaux usées municipales.

- En aquaculture, il permet une réduction substantielle du phosphore lorsqu'il est utilisé avec le chlorure ferrique (80 % de réduction du phosphore dissous lorsque le chitosane est utilisé à raison de 0.1 ppm avec diverses concentrations de chlorure ferrique) [53].

II.13.2 Les inconvénients:

- L'utilisation du chitosane est plus coûteuse comparativement aux sels métalliques ;
- Le chitosane acidifié serait hautement toxique pour le milieu aquatique [54].

B-Fibre d'un alfa

II. Les fibres végétales

II.1. Définition de la fibre végétale:

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. En proportion relativement faible d'extractibles non azoté, de matière protéique brute, de lipide et de matières minérales. Les proportions de ces constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante [55].

II. 2 Classification des fibres végétales

Nous pouvons subdiviser les fibres végétales en 5 groupes selon leur origine (**Figure** Les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), les fibres libériennes extraites de liber de plantes (lin, chanvre, jute, ramie), les fibres extraites de feuilles (sisal, abaca), d'enveloppes de fruits (noix de coco) ou les fibres dures extraites des tiges de plantes. [56].

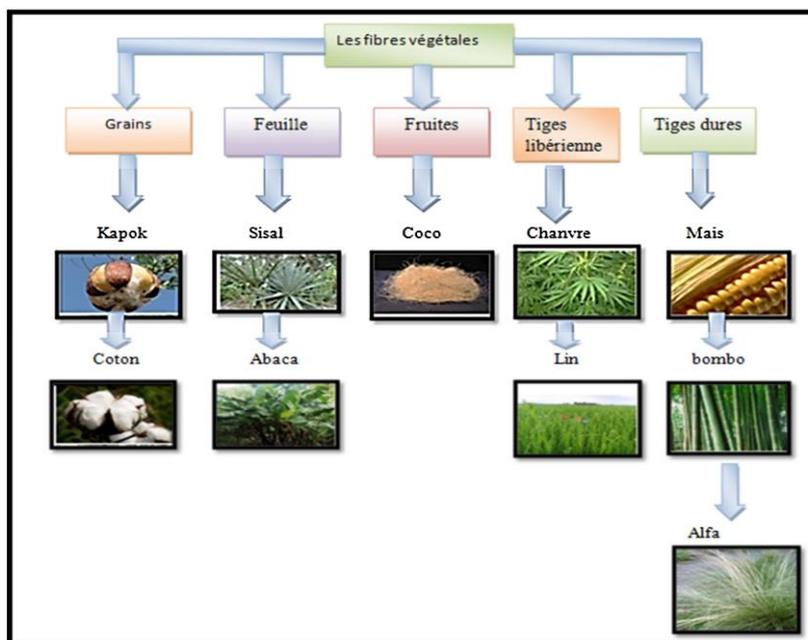


Figure II.6: Différentes classes de fibres végétale [57]

II.4 Structure fibre végétale:

Les fibres végétales sont des structures biologiques principalement composées de d'holocellulose (cellulose, hémicelluloses) et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques

La proportion d'holocellulose et de lignine varie beaucoup selon la nature des fibres naturelles (jute, bois, sisal, kenaf, chanvre, bagasse ... etc.). Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant un élément structurant très rigide qu'est la cellulose. [58].

II.5. Définition de la fibre alfa

Le nom latin d'alfa est *Stipa Tenacissima* L, le nom anglais est Esparto grass ou Esparto. La plante est une graminée appartient à la famille des herbes. C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver. Grâce à la faible consommation d'eau, l'alfa est n'existe que dans la région méditerranée d'ouest, une région plutôt sèche [59]. Les fibres Alfa (*Stipa tenacissima* L) sont une touffe d'herbe, constituée de tiges de forme cylindrique d'une hauteur maximale d'environ 1m avec une surface spécifique de 3m²/g [60].

Les fibres Alfa sont principalement composées de 74.5% de matière organique, parmi lesquelles la cellulose, l'hémicellulose et les pectines, et 18.5% de lignine. [61]. Les faisceaux de fibres Alfa sont caractérisés par un diamètre moyen de 113 µm (90- 120µm) et une densité faible [62].



Figure II.7: Image de la plante fibre alfa

II.6. Structure d'alfa

II.6.1 Structure physique

Les fibres végétales sont des expansions cellulaires assimilables à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose. La matrice est principalement composée d'hémicellulose et de lignine. L'ensemble est couvert en général avec des cires et des impuretés. Les fibrilles celluloses sont disposées tout au long de la longueur des fibres, et présentent une structure multicouche complexe, avec une paroi primaire très mince qui entoure une couche secondaire plus épaisse. Cette structure est très similaire à celle de fibres de bois [63]. En général, la structure des fibres est hétérogène. Les plus petites parties dans les fibres sont les filaments celluloses ou les fibrilles, ayant des longueurs de 2 à 5 mm et des diamètres de 5 à 10 μm . Ces fibrilles se sont liées d'une manière dense par l'hémicellulose en formant les fibres. Ensuite les fibres se sont liées par la lignine et des pectines ce qui donne les faisceaux de fibres, La liaison des faisceaux de fibres donne finalement la tige [64].

II.6.2. La composition chimique

La composition chimique dépend de l'espèce, de l'âge de la plante, des conditions climatiques, de la composition du sol et de la méthode d'extraction utilisée.

Tableau II.2: La composition chimique de L'alfa [65].

Fibre	Cellulose(%)	Hémicellulose(%)	Lignine(%)	Pectine	Cire
Alfa	45	25	24	5	2

II.7 La cellulose:

La cellulose, représentante principale de la famille des polysaccharides est le biopolymère naturel le plus répandu sur la Terre, représentant plus de 50% de la biomasse. Elle est présente majoritairement dans les parois cellulaires des plantes comme le coton, le lin le chanvre ou la ramie et dans le bois. En outre de sa production par les plantes où elle coexiste avec d'autres composants comme les hémicelluloses, la cellulose peut également être synthétisée par des micro-organismes, éliminant la présence de la plupart des co-produits présents dans les plantes [66].

Chapitre II: Adsorbants et biosorbants

est un bio polymère semi-cristallin très abondant sur terre qui représente plus de 50% de la biomasse. Elle forme le squelette rigide d'une grande variété d'espèces et spécialement les végétaux (bois, coton, lin, chanvre,...) et constitue le composant majeur des parois végétales dont il constitue entre 30 et 90 % sec. On la retrouve également dans le monde animal et plus particulièrement dans l'enveloppe externe d'animaux marins, les tuniciers. Ce polymère constitue une ressource naturelle de matière renouvelable, biodégradable et disponible de part le monde. C'est aussi le polymère naturel le plus valorisé, [67].

Structure chimique de cellulose:

Les chaînes de cellulose sont liées par des ponts hydrogènes intra- et intermoléculaires et des liaisons de type Van der Waals. L'association de nombreuses macromolécules de cellulose permet la formation de fibrilles élémentaires ; une fibrille élémentaire est constituée en moyenne de 36 chaînes; ces fibrilles élémentaires s'assemblent en microfibrilles et favorisent l'établissement d'une structure microcristalline. Cette structure fibrillaire condensée est à l'origine des caractéristiques remarquables de la cellulose, [68].

cellulose". La cellulose est un glucide de formule moléculaire $(C_6H_{10}O_5)_n$, où n représente le degré de polymérisation et diffère énormément selon l'origine de la cellulose ; sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers. Cet homopolymère naturel est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes. La dimérisation du monomère β -glucose $(C_6H_{12}O_6)$.



La polymérisation de β -glucose, par polycondensation des groupes d'hydroxyde (-OH) des atomes de carbone numéro 1 et 4 avec la production d'eau. Les fonctions hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle ce qui entraîne donc que les hydrogènes du cycle se trouvent en position axiale. Chaque molécule de glucose doit être orientée 180° par rapport aux voisines pour que la polymérisation soit possible. Par contre, la polymérisation de α -glucose, de nouveau par les groupes fonctionnels des atomes de carbone 1 et 4, donne le polymère amidon. Contrairement à la polymérisation de β -glucose donnant la cellulose, les liaisons

glycosidiques ne doivent pas être tournées l'une contre l'autre pour la polymérisation donnant l'amidon, le motif de répétition ici s'appelle le maltose

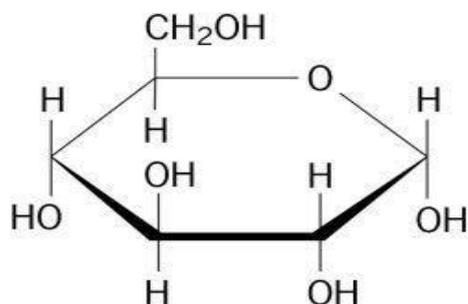


Figure II.8: Représentation d'une molécule de glucose

Les liaisons hydrogène:

La stabilisation de macromolécules en longues chaînes peut se faire par l'établissement d'une structure supramoléculaire grâce à des interactions faibles entre les groupes fonctionnels. Dans le cas de la cellulose, les trois groupes hydroxyles libres vont remplir.

ce rôle en formant des liaisons hydrogène dont l'énergie de liaison est estimée à 25 kJ par mole.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires entre des groupes hydroxyles de glucoses adjacents sont responsables de la rigidité de la chaîne alors que les liaisons hydrogène intermoléculaires sont responsables de la formation de la structure supramoléculaire par stabilisation des chaînes cellulose en systèmes ordonnés.

Les liaisons hydrogène sont arrangées de façon régulière dans et entre les chaînes de cellulose ce qui entraîne la formation d'un système ordonné ayant des propriétés paracrystallines. [69].

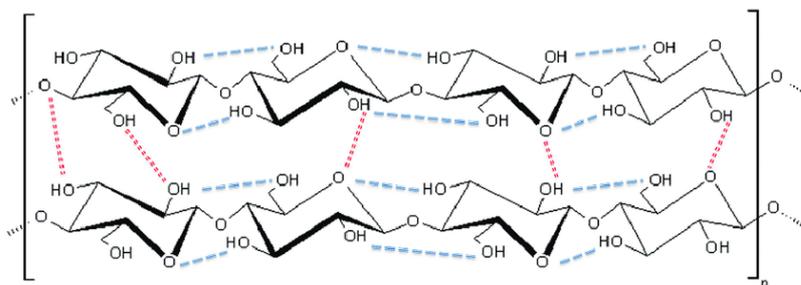


Figure II.9: Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.

Chapitre II: Adsorbants et biosorbants

Cette structure cristalline compacte confère aux fibres cellulosiques de bonnes propriétés mécaniques et les rendent insolubles dans la plupart des solvants organiques. La résistance mécanique des fibres de cellulose est proche de celle de l'acier avec une contrainte à la rupture de l'ordre du giga Pascal. Dans le cas de la cellulose cristalline,

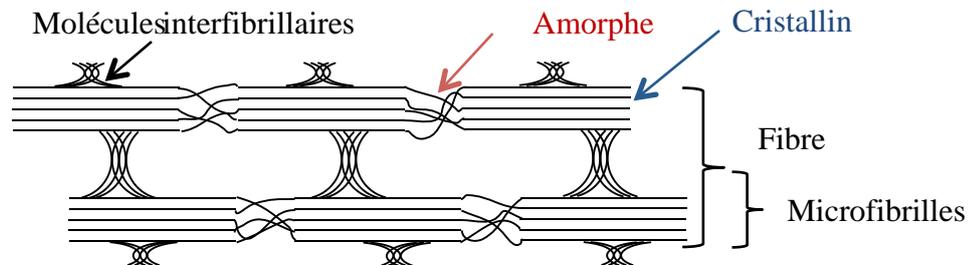


Figure II.10 : L'association des microfibrilles sous forme de fibres confère la rigidité à la paroi végétale.. [74].

structure cristalline

La cellulose existe sous diverses formes appelées allomorphes. Ces formes diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques (par exemple la solubilité, la densité, la température de fusion) et dans une plus grande mesure par leur forme cristalline. En effet, six allomorphes pour la cellulose (I, II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II}) ont été mis en évidence. L'allomorphe I correspond à la cellulose native fibrillaire. Les autres formes sont obtenues par conversion du type I lors de traitements chimiques ou thermiques). On pourra consulter les travaux de Klemm, pour de plus amples informations sur la structure, les propriétés et les différentes phases de transformation de la cellulose. [70].

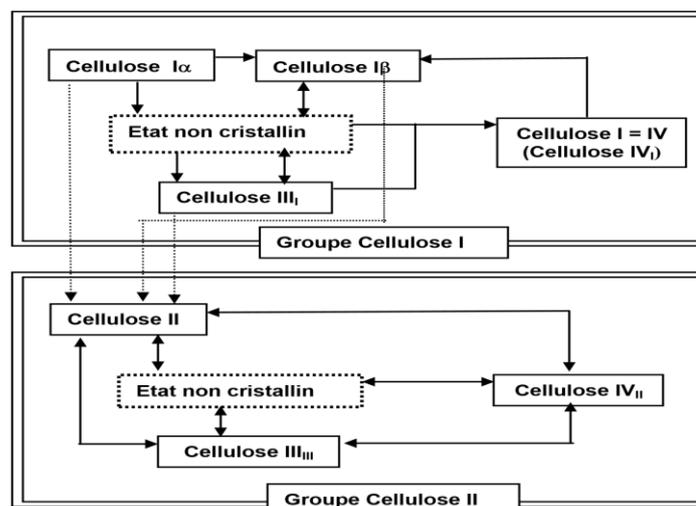


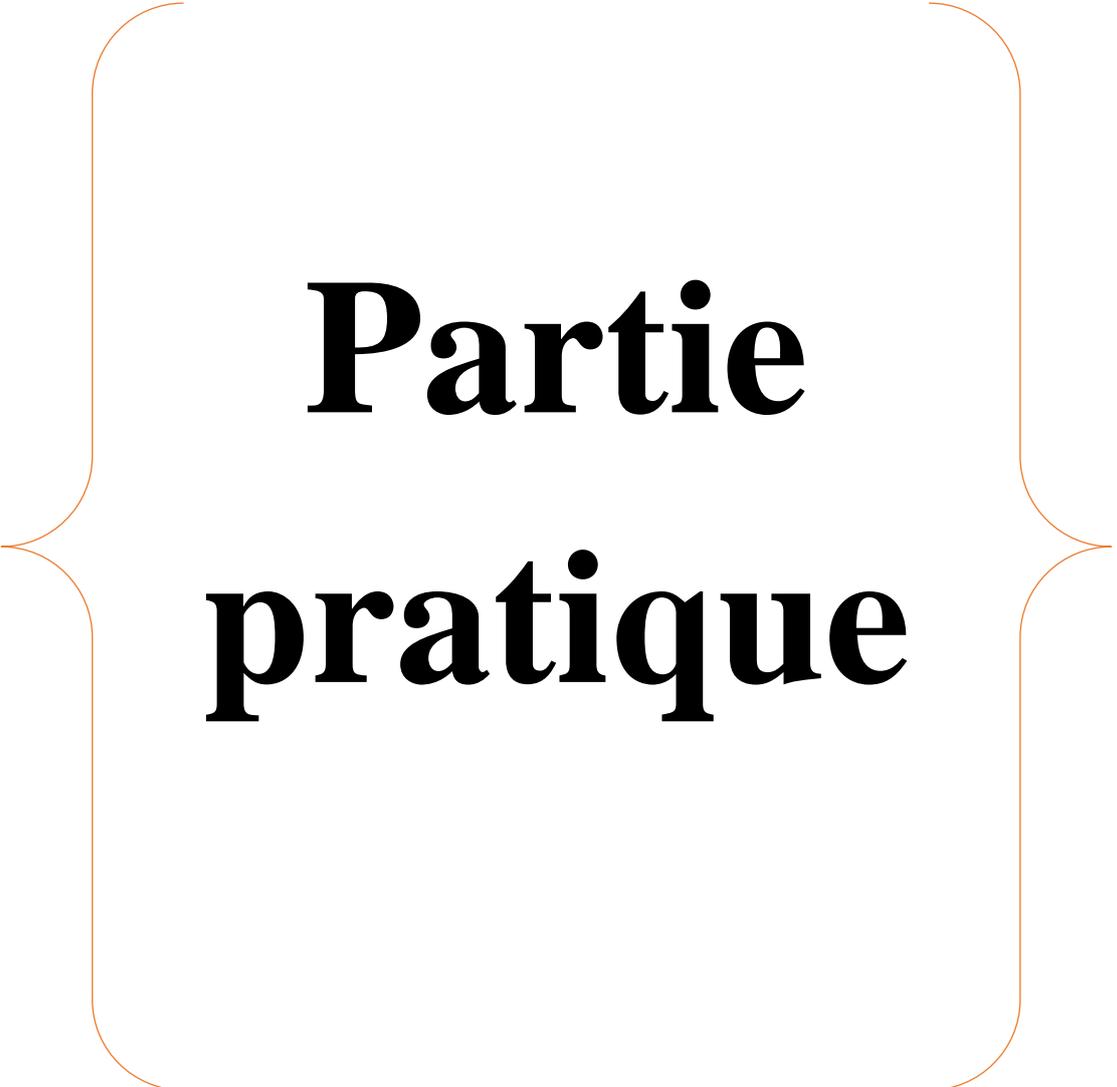
Figure II.11: Relations entre les différents allomorphes de cellulose [75].

Chapitre II: Adsorbants et biosorbants

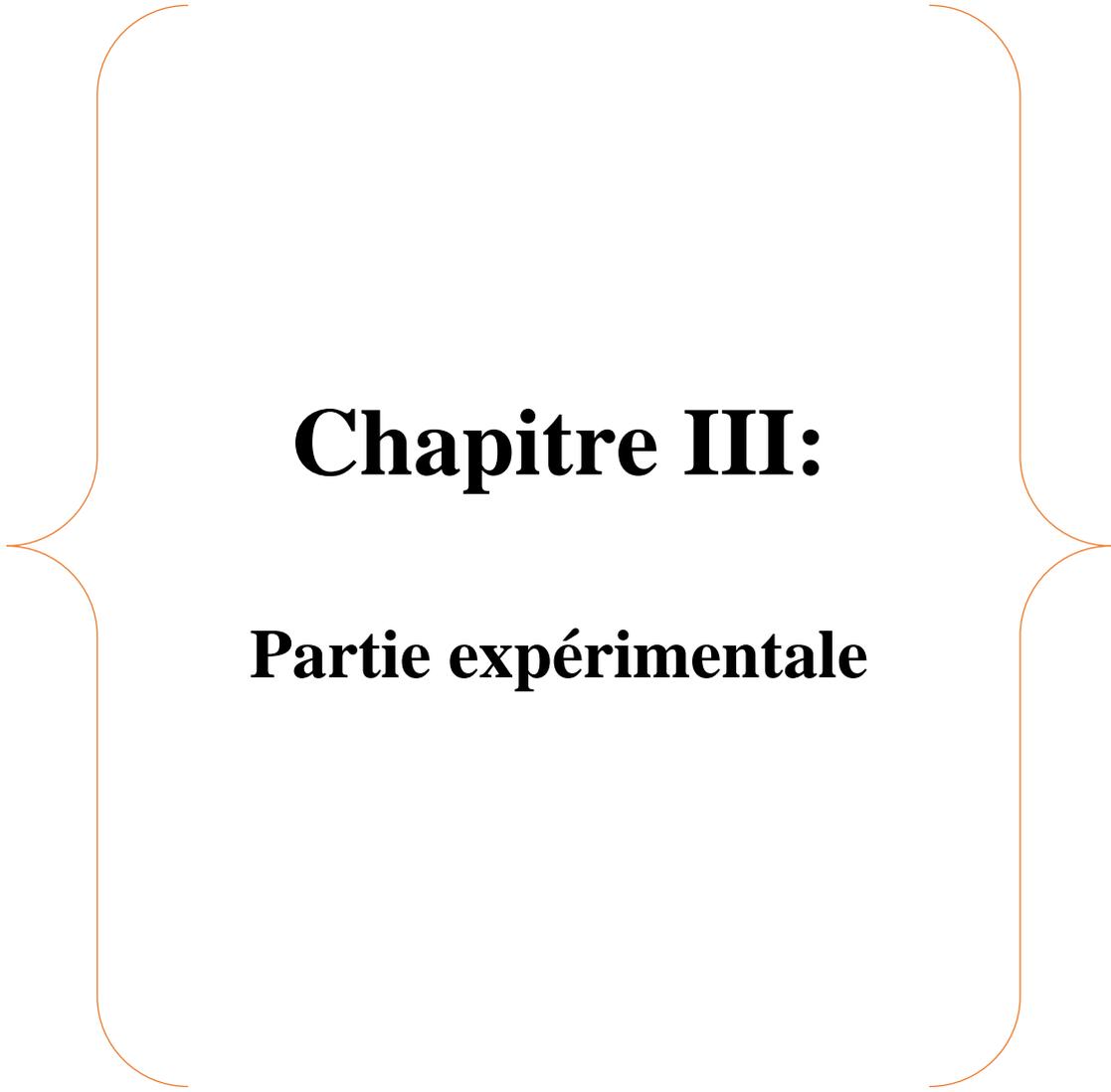
Les formes les plus courantes sont les morphologies 1 et II. La cellulose 1 est la cellulose native, la cellulose II est obtenue irrémédiablement par mercerisation de la cellulose 1 en la plongeant dans une solution de soude à 18 % ou par régénération de la viscosose (reformation de la cellulose à partir de la cellulose substituée par du sulfure de carbone). Les celluloses III et IV sont obtenues respectivement par un traitement à l'ammoniac et par chauffage dans le glycérol. Les chaînes de la cellulose 1 sont toutes orientées de façons identiques alors que celles de la cellulose II sont orientées antiparallèlement. [71].

Solvants de la cellulose

La cellulose est un polysaccharide très difficile à solubiliser. Les solvants de la cellulose ont la capacité de la dissoudre par rupture des interactions hydrogène. Ils pénètrent alors au sein des cristaux afin de parvenir à dissocier l'assemblage des chaînes. Il existe plusieurs classifications des solvants de la cellulose, selon leurs natures ou selon s'ils modifient la cellulose (solvants dits "dérivatisants").[72].



Partie pratique



Chapitre III:

Partie expérimentale

Chapitre III: Partie expérimentale

III. Procédures expérimentales et méthodes d'analyses :

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir :

1. Les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de nos deux bio-adsorbants utilisés dans ce travail:
 - ✓ Bio-adsorbant à base de la fibre d'Alfa naturel : il s'agit de la Fibre Naturel Mercerisé et Fonctionnalisé (ANMF)
 - ✓ Bio-adsorbant extrait à partir des carapaces de crevette: il s'agit de la Chitosane
2. Les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption.

III.1. Produits utilisés

Le tableau suivant regroupe le code et la pureté des produits utilisés.

Tableau III.1. Code, structure, et pureté des produits utilisés.

Nom selon UPAC	Structure chimique	Fournisseur	Pureté (%)
Méthanol	CH ₃ OH	Merck	98.5
Acétone	CH ₃ CO-CH ₃	Chiminova	99
Perydine	C ₅ H ₅ N	Sigma	99
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Merck	98
Hypochlorite de sodium	NaClO ⁻	Chemopharma	15
Anhydride maléique	C ₄ H ₂ O ₃	Biochem	99
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	Merck	99.9
Acide chlorhydrique	HCl	Merck	32
Phenolphthalein	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Reagecon	98,5
Bleu de Méthyl	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ Na ₂ O ₉ S ₃	SIGMA-ALDRICH MICROSCOPY-	99
La soude	NaOH	Riedel-de Haen	98

III.2. Procédé d'extraction du Chitosane à partir des carapaces de crevettes :

III.2.1. Prétraitement des carapaces de crevette :

Les déchets de carapaces de crevettes ont d'abord été séparées de la tête et les jambes, suivit d'un lavage plusieurs fois avec de l'eau du robinet pour éliminer les résidus organiques (tissus). En suit, on fait les bouillir pendant 2 h à une température moyenne, et séché à l'air ambiant pour 2 jours.

Les carapaces séchés sont broyés à l'aide d'un moulin à café électrique jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine.



Figure III.1 : Traitement des carapaces

Nettoyage Bouillage Séchage Broyage.

Après ce traitement on a obtenu une poudre très fine qui sera traitée en suite.



Figure III.2 : Poudre des carapaces.

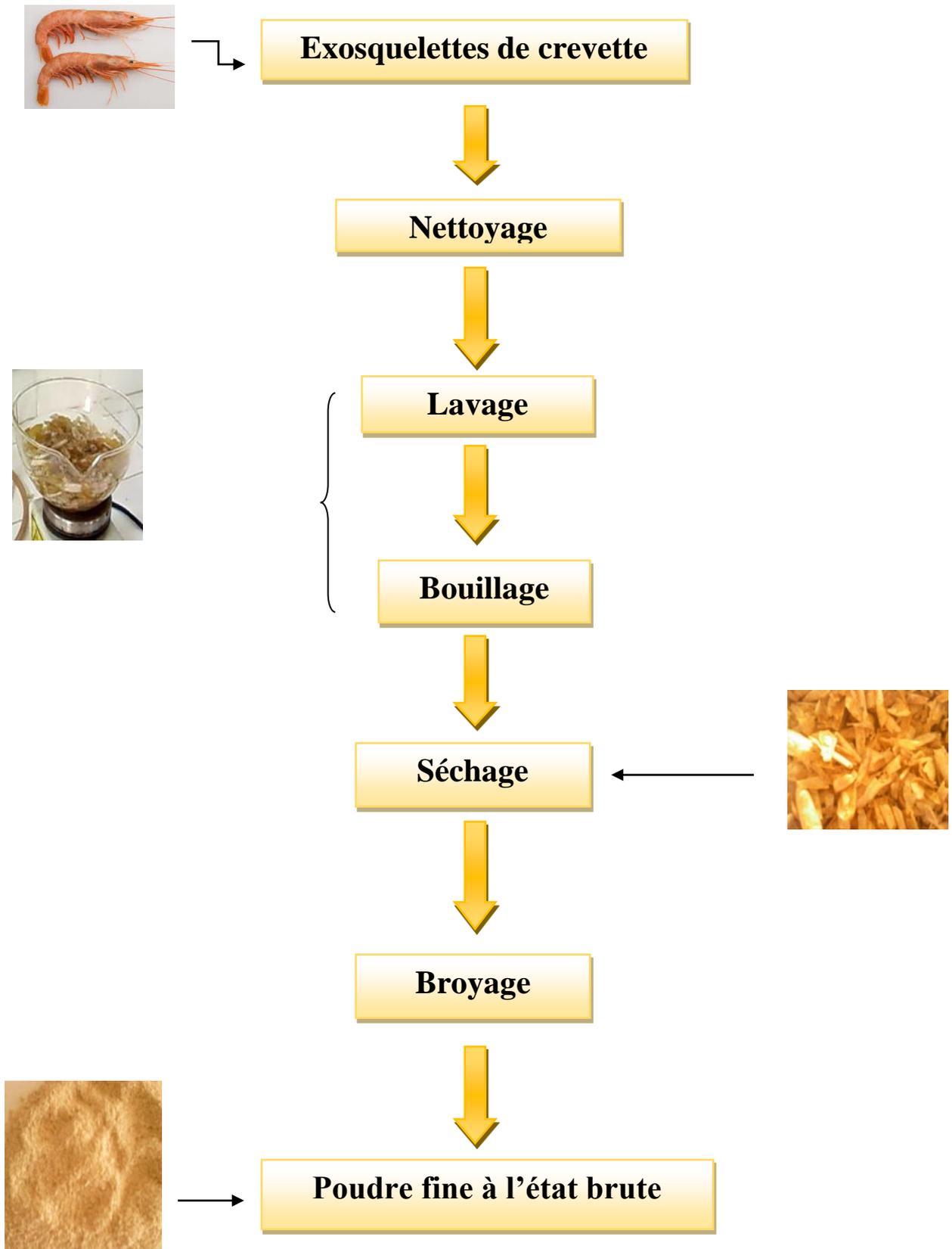


Figure III.3 : Schéma du traitement préliminaire des carapaces des crevettes.

III.2.2. EXTRACTION DU CHITOSANE A PARTIR DES CARAPACES :

Le procédé de purification de la chitine traditionnelle implique les étapes suivantes :

III.2.2.1. Première étape : Déprotéinisation

C'est la procédure standard pour extraire les protéines qui est l'un des composés de crustacés.

Cette procédure est réalisée par l'ajout d'une solution alcaline de NaOH au poudre de carapaces selon le rapport : 1/10 (masse de la poudre / le volume de solution du NaOH), sous reflux, agitation continue et à une température de 70°C (pour ajuster la température il faut utiliser un bain marie.)

La concentration de la solution du NaOH et le temps de la réaction varient selon le (Tableau III.2)

Tableau III.2 : Conditions de déprotéinisation.

Code de la chitine	Déprotéinisation	
	[NaOH] (M)	Temps (h)
Poudre de carapace12	3	4

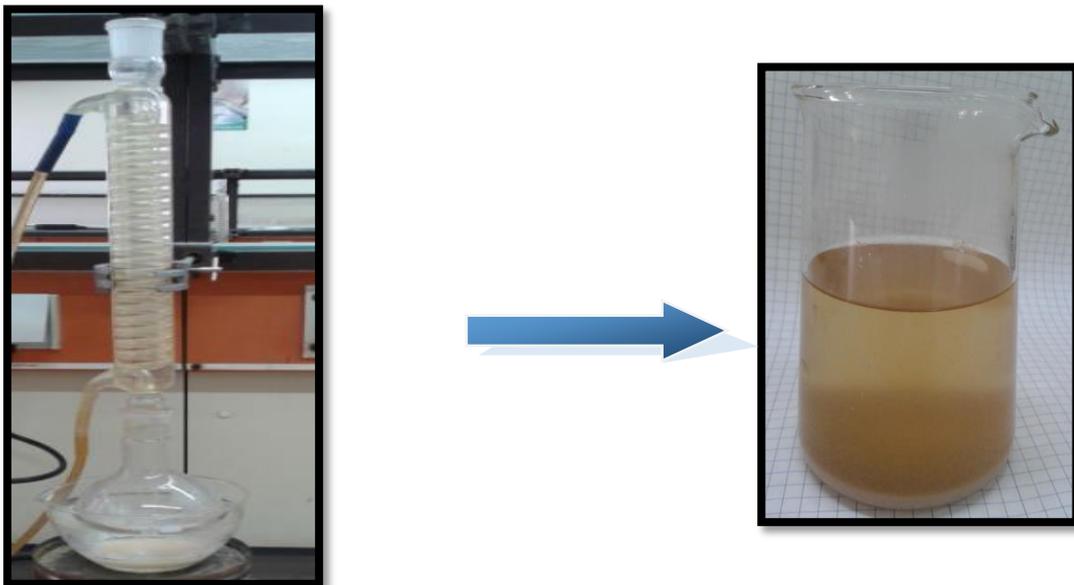


Figure III.4 : Déprotéinisation et lavage de la poudre.

Chapitre III: Partie expérimentale

La poudre est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer le reste des protéines et de NaOH, suivi d'une filtration et d'un séchage dans l'étuve.

III.2.2. Deuxième étape : Déminéralisation

Elle est généralement réalisée par un traitement acide pour solubiliser le carbonate de calcium (CaCO_3) et le chlorure de calcium (CaCl_2).

Le résidu séché est pesé à nouveau, en ajoutant une solution chlorure hydrique HCl diluer selon le rapport 1/20 (masse / volume), à une température constante 75°C . La concentration de solution d'HCl et le temps de la réaction varient selon le (**Tableau III.3**).

A la fin de la réaction il faut laver la poudre obtenue avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un milieu neutre ($\text{pH} \approx 7$). En suite, filtration et séchage.

Tableau III.3 : Conditions de déminéralisation.

Code de chitosane	Déminéralisation	
	[HCl] M	Temps (h)
Poudre de carapace	2	6



Figure III.5 : Montage de déminéralisation.



Figure III.6 : Poudre obtenue.

III.2.2.3. Décoloration et blanchiment de la poudre :

A la fin de ces deux traitements (déprotéinisation et déminéralisation), la poudre doit subir une étape de décoloration due à des pigments incomplètement éliminés. Cette étape est effectuée alors par un agent oxydant hypochlorite de sodium (NaClO), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou le permanganate de potassium (KMnO_4).

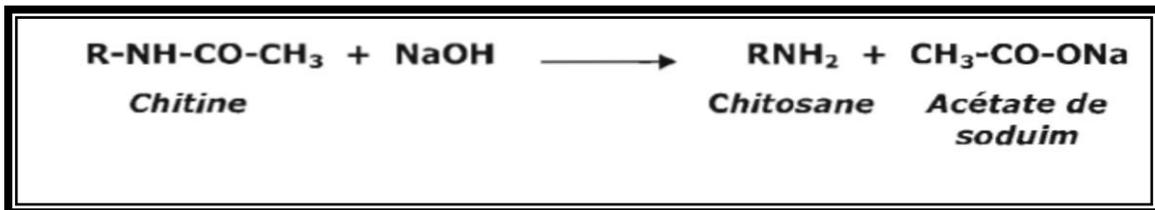
Alors on mélange la poudre obtenue avec une solution d'eau de Javel avec un rapport masse/volume de (1/10) à une température ambiante (25°C) pendant 10 minutes. La chitine est finalement récupérée, lavée avec de l'eau distillée et séchée.



Figure III.7 : Décoloration de la chitine.

III.2.2.4. Troisième étape : Désacétylation

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles liés par des liaisons amine de chitine et obtenir des groupes amines (le chitosane).



La poudre de chitine a été mélangée avec une solution de forte concentration de NaOH , selon le rapport (m / v : 1/10) pendant 1 h et à des températures différentes (Tableau III.4).

Chapitre III: Partie expérimentale

Tableau III.5 : Conditions de désacétylation de la chitine.

Code de chitosane	Désacétylation	
	[NaOH]	Température (°C)
Chitine 12	4	60



Figure III.8 : Désacétylation de la chitine.

Après cette étape on a obtenu finalement une poudre blanche qui est le chitosane, est ensuite filtré, lavé plusieurs fois avec l'eau distillé et séché dans l'étuve.



Figure III.9 : Poudre de chitosane obtenu.

III.2.2.5. OBSERVATIONS IMPORTANTES : Durant tous ces traitements on a remarqué que :

- ✓ Dégagement d'une odeur désagréable au cours des réactions (déprotéinisation, déminéralisation et désacétylation).
- ✓ Formation d'une mousse au début de la réaction de déminéralisation et disparaît après 5 min. Cette mousse est due à la production de dioxyde de carbone



- ✓ Diminution de la masse de la poudre obtenue.
- ✓ Changement de la couleur de poudre qui devient blanche à la fin de la réaction de désacétylation.

III.3. Traitement des fibres d'alfa naturel :

III.3.1. Présentation des fibres

Les fibres Alfa (*Stipa tenacissima* L.), sont récoltées dans la région du Hodna (Msila) en février 2013. Elles se présentent sous forme de touffe d'herbe, (constituée de tiges de forme cylindrique d'une hauteur maximale d'environ 1m avec une surface spécifique de 3 m²/g [9]). Les fibres Alfa sont principalement composées de 45% de cellulose, 24% d'hémicellulose, 24% de lignine, 2% de cendres et de 5% de cire



figue.III.1.Fibre d'Alfa naturel

III.3.2. Prétraitement des fibres d'alfa naturel :

Le prétraitement consiste à laver les fibres abondamment à l'eau distillée afin d'éliminer le sable et les sels retenus à la surface. Par la suite, elles sont séchées dans une

étuve à 50⁰C pendant 05 jours jusqu'à ce que le poids des fibres soit constant. Ces fibres sont découpées en petits morceaux et broyées afin d'obtenir une poudre fine d'une couleur verte claire.

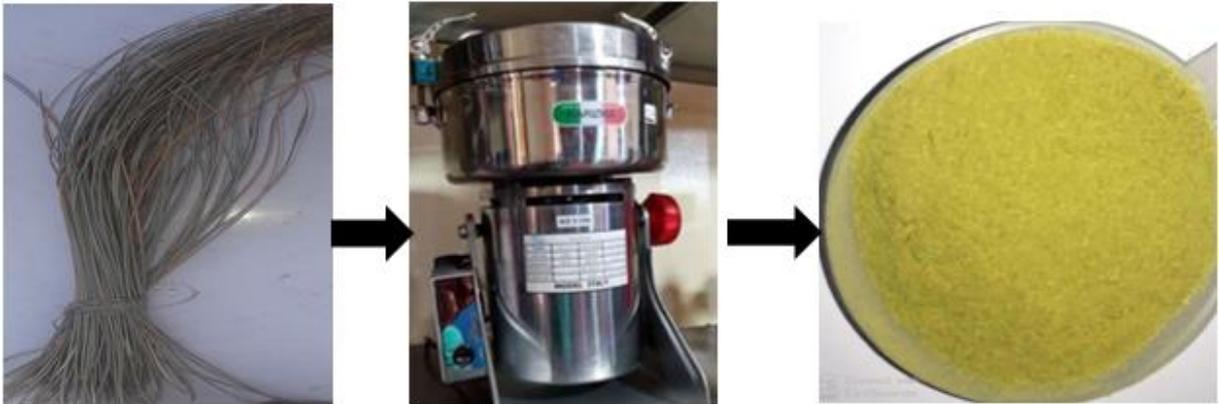


Figure III.10. Prétraitement des fibres d'Alfa naturel (AN)

III.3.3. Traitement alcalin (ou Mercerisation) :

Le traitement alcalin (aussi appelé traitement de mercerisation) est pour la plupart effectué avec de la soude caustique (NaOH). Ce type de traitement est utilisé dans le domaine des composites à fibres naturelles autant au niveau thermoplastiques que des thermodurcissables.

Le traitement alcalin a pour effet premier de gonfler la fibre, la cellulose prend alors une forme plus cristalline (cellulose-I devient cellulose-II).

De plus, le traitement alcalin a comme effet de défaire les liens hydrogènes de la fibre en augmentant ainsi sa rugosité de surface. Il a aussi un impact direct sur la fibrillation ainsi que le degré de polymérisation de la cellulose.

Le traitement alcalin des fibres consiste à traiter **20g** de fibres Alfa (biopolymère cellulosique) avec 400 ml d'une solution de NaOH à 20% (5 N) à 25 °C sous agitation constante pendant 18 h.

Après traitement, les fibres ont été séparés par filtration à travers un filtre fritté, lavé successivement avec de l'eau distillée et à l'acétone jusqu'à pH= 7.

Les traces de NaOH sont neutralisées par une solution d'eau distillée à 2% d'acide sulfurique durant 10 min. Afin d'éliminer tous traces d'eaux retenus dans les fibres d'Alfa

Chapitre III: Partie expérimentale

mercerisés ces derniers sont traités par une solution concentrée de méthanol. Par la suite, les fibres sont séchées à 40°C pendant 18 heures(Figure.II.6).on remarque que la couleur du ANM est devenue jaune.



Figure III.11. Montage de mercerisation



Figure III.12. Fibre d'Alfa naturel
Mercerisé (ANM) avant filtration



Figure III.13. Montage de filtration



Figure.III.14. (ANM) Après filtration, et séchage

III.3.3.4 Fonctionnalisation du bio polymère :

La cellulose mercerisée a été traité en premier lieu par l'**Anhydride Maléique**, puis le produit résultant passe par une étape de fonctionnalisation on utilisant l'**Anhydride Acétique**.

III.3.3.4.A. Fonctionnalisation par Anhydride Maléique

Un échantillon de **05g** de cellulose(**Cel**) mercerisée, préalablement séché, a été ajouté à **04g** d'**anhydride maléique** fondu dans un ballon à réaction immergé dans un bain d'huile à **353 K**, sous agitation magnétique et à reflux. La réaction de fonctionnalisation de la fibre cellulosique est catalysée par l'ajout du **50 ml** du pyridine et **50 ml** du DMSO₄ déshydraté - «ajout du Mg₂SO₄ pour éliminer tous trace d'eau se trouvant dans le DMSO₄ à 318k pendant 24h » - dans le mélange réactionnel. Après **60h** le mélange est filtré.

Le mélange de biopolymères tels que modifiés est lavé avec du l'eau jusqu'à un pH neutre ; lavé intensément avec d'éthanol ensuite séché sous vide à **330K** pendant **24 h**.

Le nouveau bi polymère (**CelA**) est enfin échangé proton / sodium on le traitant par une solution de NaOH à **2 M** sous agitation pendant 1 heures (Figure.II.7).



Figure III.14. Montage de fonctionnalisation



Figure.III.15.Alfa naturel mercerisée fonctionnalisée (ANMF)

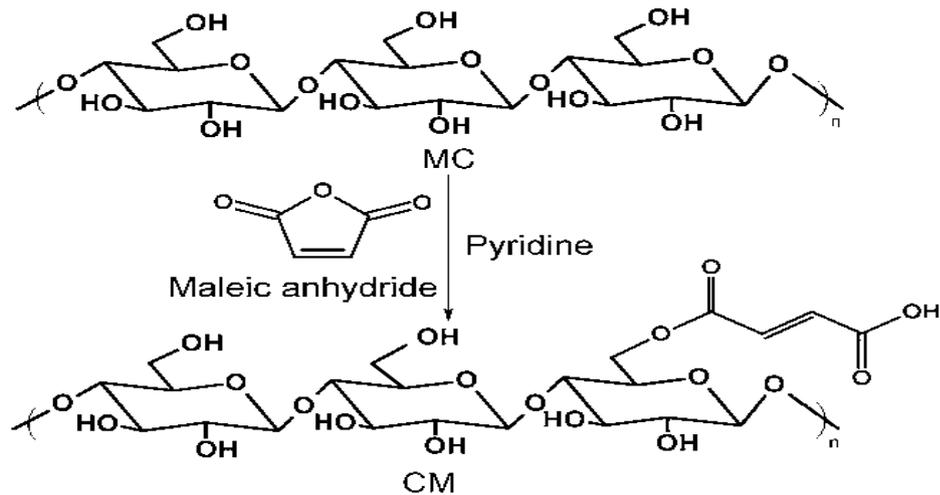


Figure III.16. Réaction de fonctionnalisation de la cellulose par l'anhydride maléique

III.5.Méthode d'analyse :

III.5.1.Spectroscopie infrarouge(IR) :

L'analyse IR, nous a permis de déterminer les groupes fonctionnels de surface. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type IRAffinity-1 utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'onde allant de 400-4000 cm^{-1} .



Figure III.17: Représente l'appareil d'IR.

III.5.2.Spectroscopie UV-Visible :

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement la densité optique. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre Agilent

Chapitre III: Partie expérimentale

par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.



Figure III.18 : Représente l'appareille d'UV-Vis.

❖ Loi de Beer-Lambert :

L'analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert, lorsque la solution contient plusieurs constituants dont les spectres propres sont suffisamment différents, on peut choisir une longueur d'onde pour chacun deux (souvent la position d'un maximum d'absorption).

On mesure l'efficacité d'absorber un rayonnement UV-visible par l'absorbance $A(\lambda)$ ou la transmittance $T(\lambda)$:

$$A(\lambda) = -\log(I_0/I)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I/I_0 \text{ c'est-à-dire que } A = -\log(T)$$

Où :

I et I_0 : Sont les intensités des faisceaux incident et transmis

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance d'une solution à sa concentration

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.c$$

Où

ϵ : Est le coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$),

C : La concentration (mol.L-1)

l : La longueur du trajet optique (cm).

Cette relation n'est valable que dans un domaine limité de concentrations. Lors de nos manipulations, les concentrations des espèces étudiées ont été choisies de manière à être dans le domaine de linéarité.

III.6.Méthode expérimentale :

III.6.1.Détermination du point isoélectrique des bioadsorbants utilisés :

Le point de charges nulles pH_{pzc} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle .la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants :

- Si le pH de la solution est inférieur à son pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par excès de protons H^+ et l'adsorbant est attracteur d'entité négative.
- Si le pH de la solution est supérieur à pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et l'adsorbant est attracteur d'entité négative.

Pour déterminer expérimentalement le point isoélectrique des adsorbants, on met dans sept (7) erlens différents 25ml de NaCl avec 25mg d'adsorbant. Les différentes suspensions (NaCl+adsorbant), sont ajustées à des pH allant de 2 à 12 en ajoutant au suspension soit HCl 0.1M ou du NaOH 0.1M.ces différents pH sont les pH initiaux (pH_i)des suspensions. Les sept suspensions sont agitées pendant 24 heures.

Ce temps écoulé, le pH final de chaque solution est mesuré (pH_f). Les expériences ont été reconduites jusqu'à trois fois pour la reproductibilité des résultats. On porte sur un graphe $\Delta pH=f(pH_i)$ ou $\Delta pH=pH_i-pH_f$.



Figure III.19.Préparation les solutions pour déterminer le point isoélectrique

III.6.2. Détermination du degré de désacétylation (DD) du Chitosane :

Le degré désacétylation a une influence sur toutes les propriétés physicochimiques (viscosité, solubilité, etc....) du chitosane et peut être décisif quant aux applications dans lesquelles il est utilisé. Plusieurs techniques permettent de caractériser le DD% du chitosane, cependant les spectroscopies RMN et IR semblent les plus appropriées pour des caractérisations rapides et peu coûteuses. III.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge IR : La spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour le suivi de la conversion de la chitine en chitosane. Nous pouvons ainsi mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines bandes de façon très significative au cours de ces étapes de synthèse. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR dans la plage de 400 - 4000 cm^{-1} contenant la chitine désacétylée et du chitosane (figure III-11)[11, 12].

La détermination du degré de désacétylation (DD%) s'effectue par l'analyse du spectre (FTIR) en utilisant la **formule [13]**.

$$\text{DD}\% = 100 - [(A_{1655}\text{cm}^{-1} / A_{3450}\text{cm}^{-1}) * 100 / 1.33]$$

Avec : $A_{1655}\text{cm}^{-1}$ Absorbance à 1660cm^{-1} de la bande d'amide primaire (Amide I). $A_{3450}\text{cm}^{-1}$ Absorbance à 3450cm^{-1} de la bande hydroxyle.

$$A_{1655}\text{cm}^{-1} = \log (DF/DE) \text{ (III-1).}$$

$$A_{3450}\text{cm}^{-1} = \log (AC/AB) \text{ (III-2).}$$

Le facteur 1.33 représente $(A_{1655}\text{cm}^{-1} / A_{3450}\text{cm}^{-1})$ pour un chitosane entièrement le rapport.

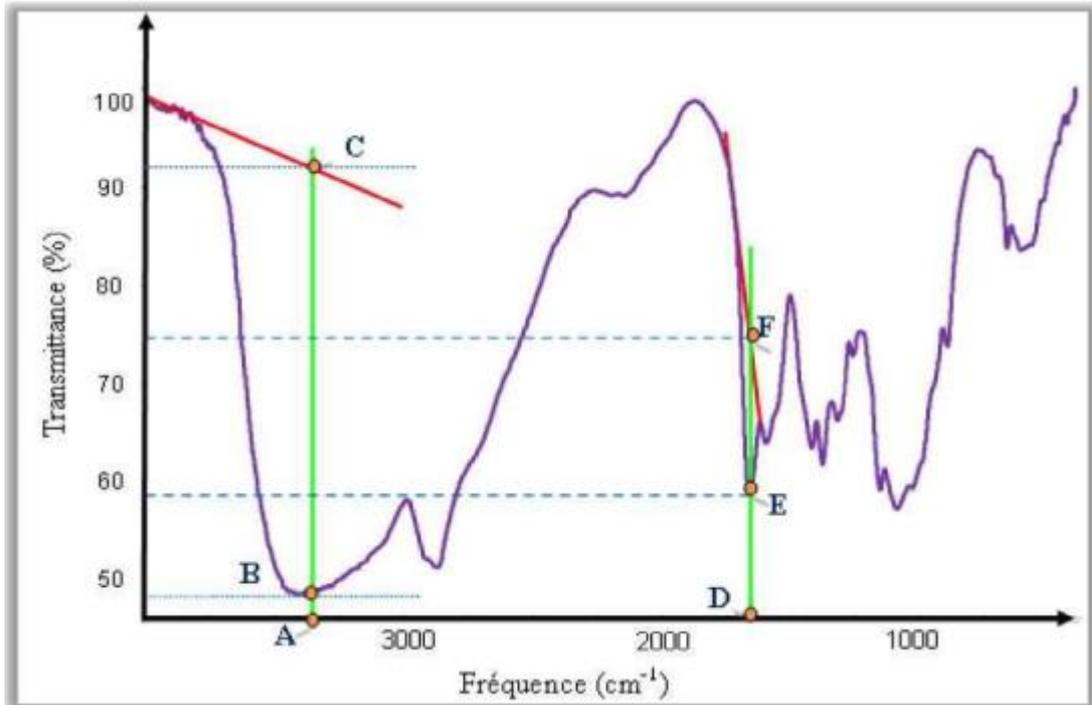


Figure III.20 : Spectre IR de chitosane sur la désacétylation avec les lignes de base pour la Détermination de l'absorbance [14]

III.7. Détermination de la longueur d'onde maximale de bleu de méthylène:

Pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption de bleu de méthylène, nous avons préparé une solution étalon de BM d'une concentration de 20 mg/900 ml que nous avons dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible en faisant un balayage de longueur d'onde entre 190 nm et 700 nm avec un pas de 5 nm, nous avons obtenu une courbe représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dont le pic maximal correspond à la longueur d'onde maximale de BM dont la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) est égale à 664 nm.

III.8. Préparation de solution mère le bleu de méthylène :

1. A l'aide d'une balance analytique et spatule, on pèse **10 mg** du BM.
2. On met cette quantité de BM dans une fiole jaugée (1 litre).
3. On ajoute l'eau distillé avec l'agitation jusqu'à le trait de jauge.

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur les solides atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les

constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant adsorbat.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées du l'adsorbat choisis depuis sa mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, sur une plaque d'agitation avec une vitesse 200tr/min. la densité optique de la concentration du l'adsorbat choisis a été déterminée par spectrophotométrie UV visible à une longueur d'onde λ_{\max} .

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule

Suivante :

$$q_t = (c_0 - c_e) * \frac{v}{m}.$$

q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

C_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l).

C : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l).

v : Le volume de la solution (ml).

m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

- Le rendement d'élimination du bleu de méthylène :

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant, noté **R** et exprimé en Pourcentage(%), il est défini par :

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} * 100.$$

Où :

- C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l).
- C : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

III.11. Etude des paramètres gouvernant l'adsorption :

Dans notre étude, on a considéré 3 adsorbants à s'avoir:

1. Fibre d'Alfa naturel mercerisé et fonctionnalisée (ANMF).
2. Chitosane.

III.11.1. Effet de la masse d'adsorbant :

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption, on suit les étapes suivantes :

- On prépare 7 échantillons d'une solution de BM de concentration 10 mg/l et un volume 50 ml, avec différentes masses de la fibre d'Alfa naturel mercerisée et fonctionnalisée (ANMF) (5mg ; 10 mg ; 15mg ; 20mg ; 25 mg ; 30mg ; 35mg) sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante pendant 3 heures et à pH égal à 6,47.
- Après la séparation par centrifugeuse le filtrat est analysé par le spectrophotomètre UV vis

III.11.2. Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

- Pour définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthyl sur notre adsorbant (ANMF) nous mettons 6 béchers de 100 ml, chaque bécher contient la masse optimale de notre adsorbant que nous avons obtenue de l'expérience précédente et 50ml du bleu de méthyl de concentration 10 mg/l et pH= 6,47, sous une agitation magnétique 350 tr/min à température ambiante. On mesure l'absorbance de la solution pour des différents temps en minute ; 15min ; 30 min ; 45 min ; 60 min ; 90 min et 120 min).

III.11.3. L'effet de la concentration de l'adsorbat (BM) :

- Nous étudions l'effet de la concentration de l'adsorbat sur l'adsorption.
- On prépare 6 échantillons d'une solution de BM et un volume de 50ml; pH= 6,47; sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante.
- La masse optimale de l'adsorbant de ANMF et temps de contact optimal sont prisent des expériences précédentes.
- A la fin de la réaction On mesure l'absorbance de la solution pour les différentes Concentration (10mg/l, 20mg/l, 30mg/l, 40mg/l, 50mg /l ,60mg/l)

III.11.4.L'effet de pH :

Nous étudions l'effet de PH de l'adsorbat sur l'adsorption. Nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions de bleu méthylène de concentrations égales 10mg/l mises en contact avec l'adsorbant et pour des pH variant (4, 5, 6, 7, 8,9). Le pH de la suspension est ajusté à la valeur désirée par HCl ou NaOH

III.11.5.L'effet de la température :

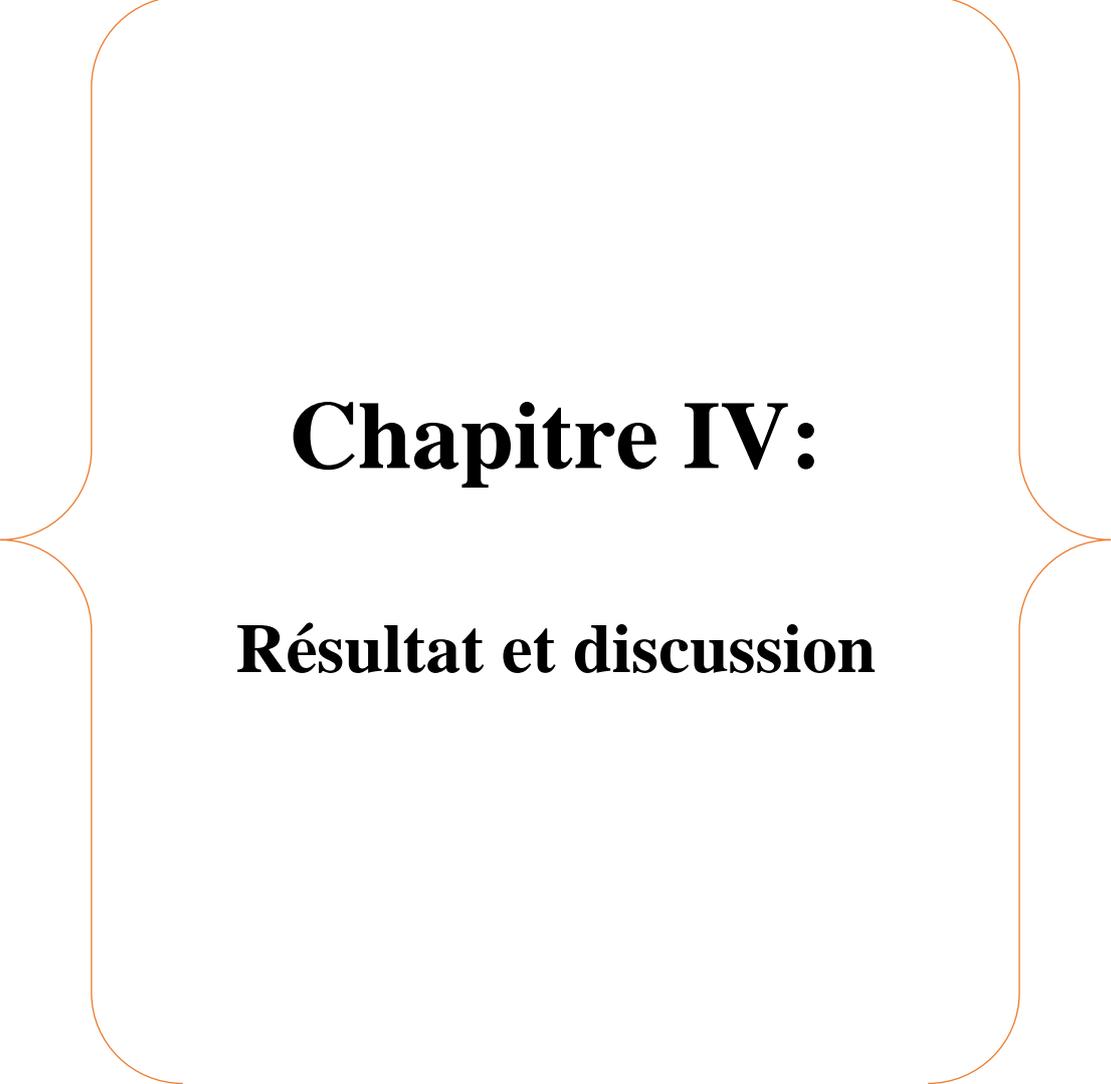
- Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption nous préparons 5 échantillons d'une solution de BM et un volume 50ml, chaque échantillon est réalisé sous une température différente à l'autre (25 °C ; 35 °C ; 45 °C ; 55 °C ; 65 °C), pH= 6,47.
- La masse du bio adsorbant (ANMF), temps de contact, la concentration et la vitesse d'agitation sont prisent des expériences précédentes.
- Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

Pour l'étude des paramètres gouvernant l'adsorption, cas du chitosane et la bille Chitosane/ Fibre d'Alfa naturel mercerisé et fonctionnalisée (ANMF), ont procédé de la même façon.

III.12. ETUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGE (FTIR) DE NOS ADSORBANTS :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, la spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000-500 cm^{-1} cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ion compensateurs dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister.

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 4000-500 cm^{-1} sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque FTIR SHIMADZU piloté par un micro-ordinateur.



Chapitre IV:

Résultat et discussion

VI. CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE (FTIR) :

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques.

La spectroscopie IR est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnelle caractéristiques de la surface de nos deux adsorbants utilisés au cours de ce travail à savoir (Chitosane et fibres d'Alfa Fonctionnalisées. Ces groupements sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Les spectres ont été établis dans le domaine des nombres d'ondes de 500-4000 cm^{-1} à température ambiante.

IV.1. Spectre IR de Chitine et du Chitosane

Les spectres ci-dessous (**Figure IV.1** et **Figure IV.2**) Représentent respectivement les spectres infrarouges de la chitine et du Chitosane.

IV.1. Spectre IR de Chitine :

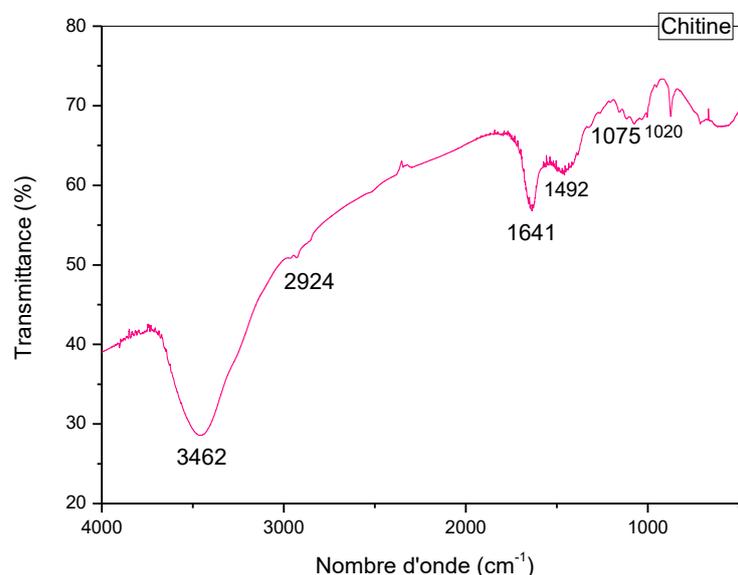


Figure IV.1 : Spectre IR de chitine.

D'après (Figure IV.1) on remarque :

L'apparition d'une bande à 3462 cm^{-1} qui signifie une élongation de la liaison ($-\text{OH}$), et à 2924 cm^{-1} une petite bande qui caractérise une élongation symétrique de la liaison (C-H) du groupe ($-\text{CH}_2$).

A 1641 cm^{-1} on trouve une bande qui désigne une élongation de la liaison (C=O).

Et en fin, on peut observer aussi des bandes à 1075 cm^{-1} et 1020 cm^{-1} qui signifie une élongation des liaisons (C-O-C) et (C-N) respectivement.

On remarque l'apparition des bandes qui non pas claire, et l'absence de quelques bandes dans le spectre IR de la chitine par rapport au spectre du chitosane, donc la spectroscopie IR n'est pas suffisante pour la caractérisation des échantillons.

IV.2. Spectre IR de Chitosane:

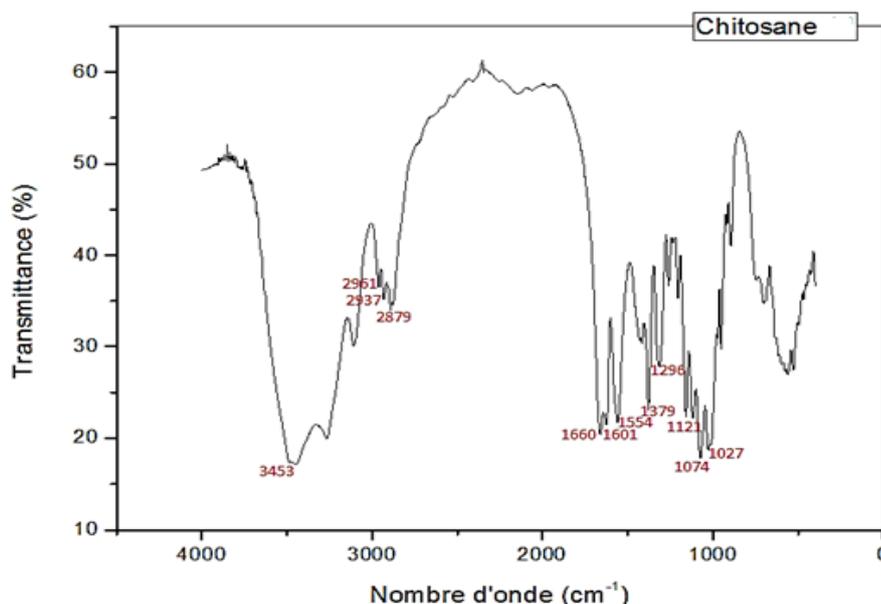


Figure IV.2 : Spectre IR de chitosane

D'après le spectre FTIR d'un échantillon de chitosane (Figure IV.1), on remarque :

L'apparition des modes de vibration des groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) et aussi des groupements ($-\text{NH}$). La bande observée à 3453 cm^{-1} proviendrait des vibrations de valence de ces groupements qui sont notamment présent dans les molécules de chitosane. Ainsi les deux bandes dans la région de ($3261\text{--}3108\text{ cm}^{-1}$) qui caractérise la liaison ($-\text{NH}$) retrouvée également dans la molécule de chitosane.

Ainsi, on trouve deux pics d'absorption caractérisant la liaison (C-H) de groupe (-CH₂-) ; où on observe un pic à 2961cm^{-1} qui désigne une élongation asymétrique et l'autre à 2937cm^{-1} une élongation symétrique.

IV.1.1. Interprétation de spectre IR d'alfa naturelle mercerisée (ANM) et de la Fibre d'Alfa Naturel Mercerisée et fonctionnalisée (ANMF)

L'attribution des différentes bandes des spectres de cellulose a fait l'objet de nombreuses études. Les travaux de Maréchal et Chanzy (2000) décrivent de façon détaillée les différentes bandes composant un spectre de cellulose non modifiée chimiquement.

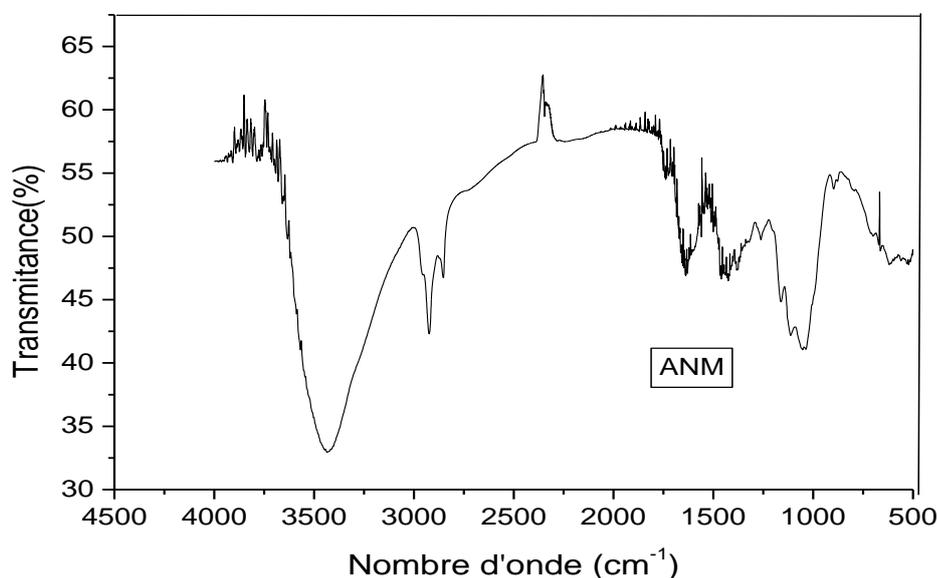


Figure IV.2 : spectroscopie infrarouge d'alfa naturelle mercerisée.

Cette figure représente les bandes caractéristiques d'alfa naturel mercerisée : On pourra distinguer, la bande à 3429.69cm^{-1} , qui peut être attribué aux vibrations d'élongations des liaisons O-H des fonctions alcools.

Le pic situé à 2925.26cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongations du groupement C-H et CH_2 de squelette de polysaccharide. Le pic situé à 1724.31 et 1633.46cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongation du groupement C=O correspondant à un ester non conjugué des constituants autres que la cellulose et aux vibrations fortes d'élongations du groupement alcène C=C de la squelette cellulosique.

Chapitre IV: Résultat et discussion

La bande à 1087.88 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation anti-symétrique de la liaison glycosidique C-O-C.

Le pic situé à 1027.71 cm^{-1} correspondant aux vibrations de la valence du groupement C-O d'un alcool primaire.

IV.1.2. Interprétation de spectre IR d'alfa fonctionnalisée :

La figure suivante illustre les modifications spectrales accompagnant la réaction, de fonctionnalisation par l'anhydride maléique

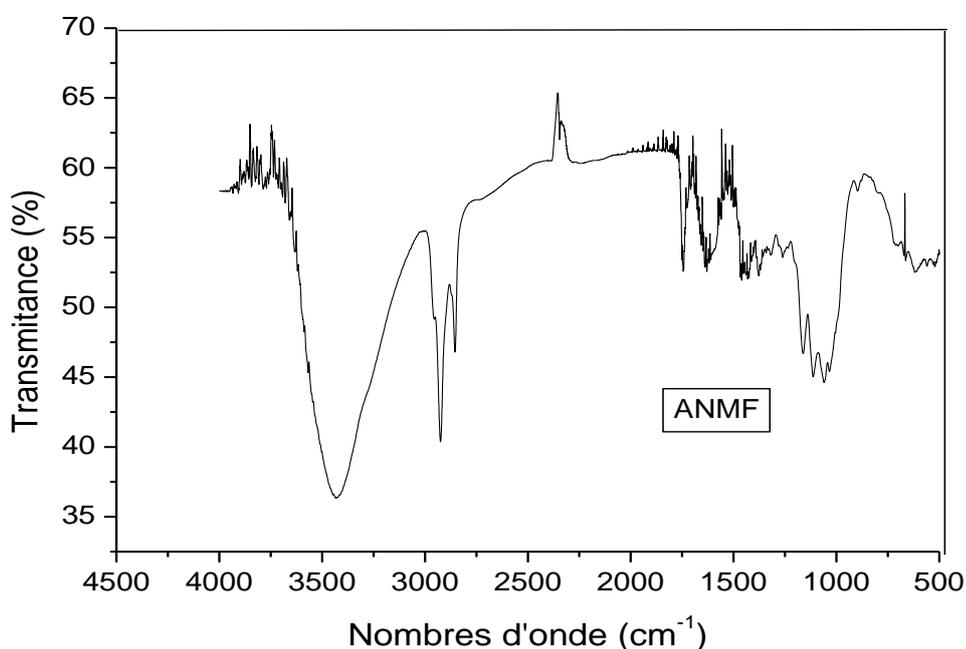


Figure IV.3 : spectroscopie infrarouge d'alfa naturelle mercerisée fonctionnalisée

L'analyse par spectroscopie infrarouge (Figure.III.2), confirme la disparition presque total des fonctions hydroxyles sur la chaîne cellulosique. Bien entendu, l'intensité du pic de vibration de valence des fonctions alcools (vers 3500 cm^{-1}) est beaucoup moins intense que pour une cellulose mercerisée, car une grande partie des groupements hydroxyles a été transformée en groupements maléates. On retrouve également le pic caractéristique de la vibration de valence des doubles liaisons C=O à 1757 cm^{-1} . Ce pic n'existe pas pour la cellulose: il ne peut provenir que des groupements maléates greffés lors de l'alkylation de la cellulose.

Chapitre IV: Résultat et discussion

Une apparition respective de deux pics plus intenses par rapport à (ANM) à 2925.26 cm^{-1} (caractéristique de la vibration d'élongation d'acide COOH de l'acide maléique et à 2864.69 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation d'un C-H correspondant à un aldehyde. Le pic situé à 1168.82 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation d'un alcool tertiaire du groupement la liaison C-O.

IV.2.Determination du degré de désacétylation (DD) :

Le degré de désacétylation (DD) est déterminé en utilisant la formule de Khan et al[65]

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1660\text{cm}^{-1}}}{A_{3450\text{cm}^{-1}}} \right) \cdot 100 / 1.33 \right] \quad (\text{eq VI.1})$$

$A_{1660\text{cm}^{-1}}$ = absorbance à 1660 cm^{-1} de la bande d'amide primaire.

$A_{3450\text{cm}^{-1}}$ = absorbance à 3450 cm^{-1} de la bande hydroxyle.

Avec : $A_{1660\text{cm}^{-1}} = \log (DF/DE)$. (eq VI.2)

$A_{3450\text{cm}^{-1}} = \log (AC/AB)$. (eq VI.3)

Selon le graphe qui apparais dans les IV.4 on détermine graphiquement le degré de désacétylation de notre bioadsorbant chitosane.

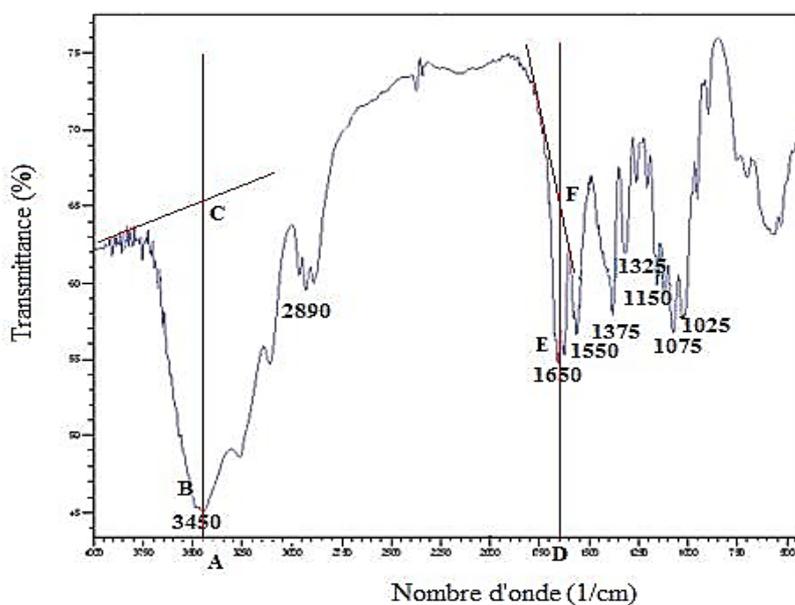
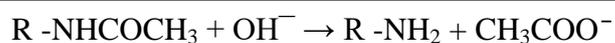


Figure IV.4 : Le degré désacétylation de chitosane

Chapitre IV: Résultat et discussion

Donc d'après le graphe VI.4 et on utilisant la formule ci-dessus la valeur de DD de notre bioadsorbant qui est de l'ordre de 75%.

La réaction de désacétylation en milieu basique est résumée par l'équation suivante



Dans cette réaction de désacétylation, il s'agit d'une interrelation entre les variables suivantes : la concentration de la solution basique, la température et le temps de réaction.

Donc d'après les résultats trouvés du DD élevés, on peut dire que les paramètres opératoires des conditions d'extraction du chitosane sont bien choisis à savoir, la température, la concentration de HCl, celle de NaOH et enfin le temps de contact.

IV.3.Déterminations des points isoélectriques du bioadsorbant a base de la fibre d'alfa mercerisé et fonctionnalisée (ANMF).

Pour déterminer le point isoélectrique, on trace $\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, en fonction de pH_i sont représentés sur la figure IV.5 ; l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

Le tableau ci-dessous contient les résultats suivants :

Tableau IV.1. Variation du pH (ΔPH) en fonction du pH_i et pH_f

Num de solution	1	2	3	4	5	6	7
PHi	2,09	4,07	6,12	7,06	8,11	10,11	11,98
PH f	2,09	4,33	7,16	7,78	7,50	9,34	11,85
Phf - Phi	0	0,26	1,04	0,72	-0,61	-0,77	-0,13

La valeur pH_{pzc} corresponde au point d'inflexion au niveau de **pH= 7.53**, ce point (valeur) nous permet de connaître le pH où lequel la surface du l'absorbant présente une **charge nulle**.

Chapitre IV: Résultat et discussion

- Pour les $pH > 7.37$ le support est attracteur d'adsorbats chargés positivement.

Les résultats précédents sont tracés dans la courbe suivante :

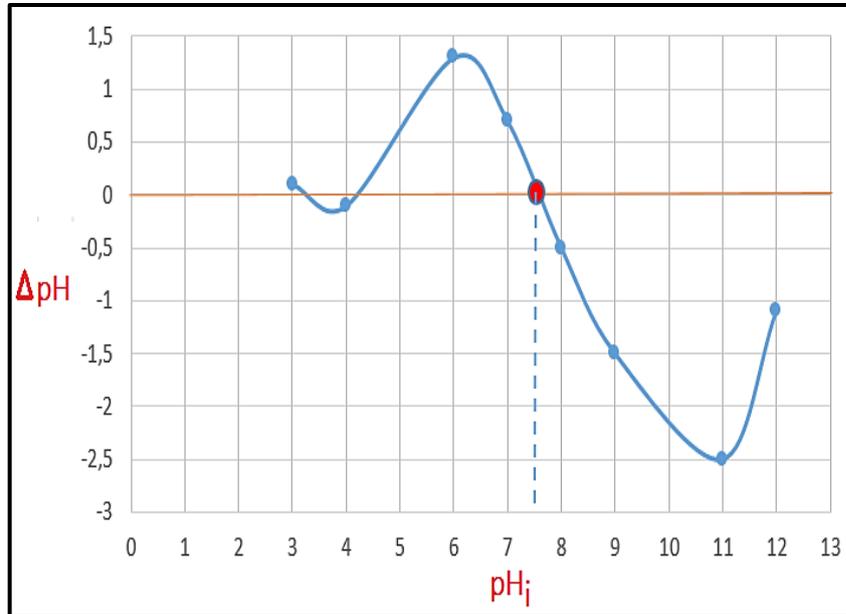


Figure IV.5. Détermination du point isoélectrique du Bioadsorbant (ANMF)

IV.4. Déterminations des points isoélectriques du bioadsorbant Chitosane.

Pour déterminer le point isoélectrique, on trace $pH = (pH_f - pH_i)$, en fonction de pH_i sont représentés sur la figure VI.6 ; l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

Le tableau ci-dessous contient les résultats suivants :

Tableau IV. 2. Variation du pH (ΔPH) en fonction du pH_i et pH_f (cas du Bioadsorbant Chitosane)

Num de solution	1	2	3	4	5	6	7
PHi	2	4,67	6,08	7,07	7,92	10,32	11,93
PHf	2,03	5,18	5,58	6,37	6,30	6,40	9,41
Phf - Phi	-0,3	-0,51	0,5	0,7	1,62	3,92	2,52

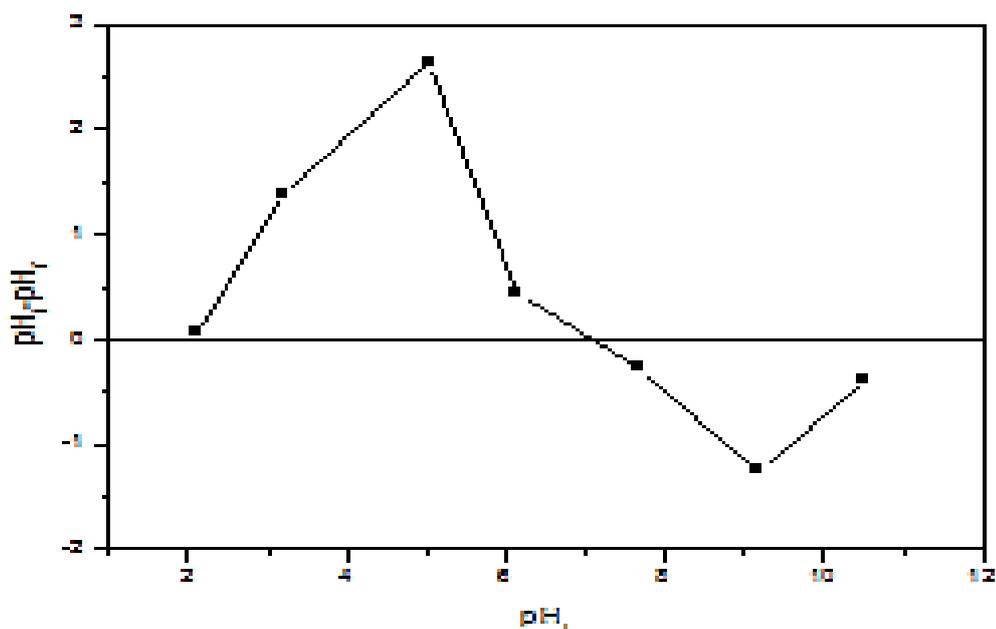


Figure.IV.6.Détermination du point isoélectrique du Bioabsorbant Chitosane

La valeur pH_{pzc} correspond au point d'inflexion au niveau de **pH=7**, ce point (valeur) nous permet de connaître le pH où lequel la surface de l'absorbant présente une **charge nulle**.

En conclusion, on a pu déterminer le point isoélectrique de notre bioadsorbant chitosane, on a pu conclure que ce dernier montre un caractère neutre (presque autant de fonction basique que de fonctions acides).

Donc, on peut affirmer que pour des solutions de pH inférieur à 7, la surface du bioadsorbant est chargée positivement, et pour des solutions de pH supérieurs à 7, la surface de Bioadsorbant est chargée négativement. Ceci provient des équilibres acido-basiques (groupements hydroxyles) qui s'effectuent à la surface (soit les H^+ ou les OH^- du milieu aqueux).

Chapitre IV: Résultat et discussion

IV.5. La courbe étalonnage de bleu méthylène :

Tableau. IV.3 : Concentrations en IB utilisées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage

Numéro de la solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume de la solution mère (ml)	1ml	2ml	3ml	4ml	5ml	6ml	7ml	8ml
Volume de (H ₂ O) ajouté	9ml	8ml	7ml	6ml	5ml	4ml	3ml	2ml
Concentration en (mg/l)	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,164	0,182	0,337	0,444	0,638	0,710	0,755	0,865

Le tracé $A = f(C)$ nous a permis d'établir la courbe d'étalonnage, illustrée dans la figure ci-dessus (**Figure IV.7**).

La concentration de chacune de ces solutions filles est déterminée par relation suivante :

-C1 : Concentration de la solution mère.

-V1 : volume de la solution mère.

-C2 : concentration de la solution fille.

-V2 : Volume de la solution fille.

$$C1V1 = C2V2$$

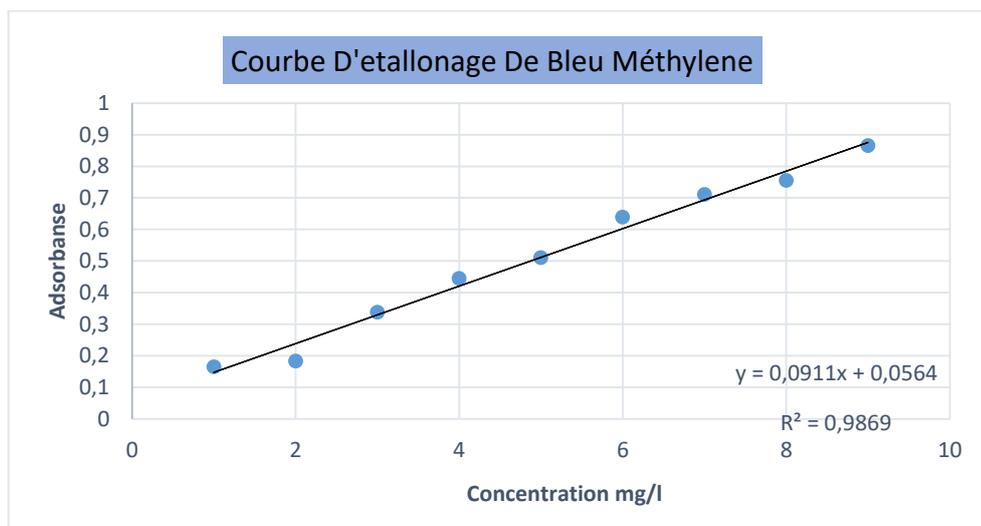


Figure IV.7. Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène

Chapitre IV: Résultat et discussion

L'équation de la droite donnant l'adsorbance en fonction des concentrations étalons du bleu de méthylène est $A=0,0911C$ avec un coefficient de régression R^2 qui est égale

- ❖ à 0,9869. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution BM donnée (C_{eq} en mg/l).

IV.6. Les effets de certain paramètre qui gouverne l'adsorption du BM

Le but de notre travail est d'étudier l'effet de certains paramètres sur le taux d'élimination du bleu de méthylène sur deux adsorbants à savoir:

1. Fibre d'Alfa naturel Mercerisée et fonctionnalisée (ANMF)
2. Le chitosane
3. D'évaluer ensuite leurs efficacité vis-à-vis aux taux d'éliminations du colorant bleu de méthylène.

IV.6.1. Cas de la Fibre ANMF

IV.6.1.1. Effet de la masse d'adsorbant :

Le tableau (VI.4) et la figure (VI.8) représentent les résultats sur l'effet de la masse de l'adsorbant (ANMF) sur le pourcentage d'élimination colorant bleu de méthylène.

Tableau IV.4 : Résultats, effet de la variation de la masse de l'adsorbant (ANMF) sur le taux d'élimination du BM.

Masse (mg)	5	10	15	20	25	30	35
Ads	0,268	0,163	0,143	0,129	0,127	0,124	0,118
Ce	2,32	1,17	0,95	0,79	0,77	0,74	0,67
Taux d'élimination %	76,8	88,3	90,2	92,1	92,3	92,6	93,3
Q ads	19,2	22,075	22,625	23,025	23,075	23,15	23,325

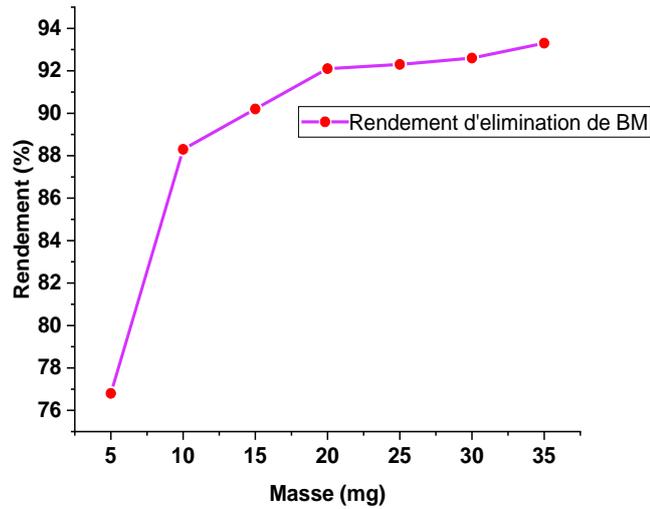


Figure IV.8 : Influence de la masse de l'adsorbant (ANMF) sur le taux d'élimination de BM.

D'après la Figure.IV.8, on peut dire que la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant (ANMF) augmente avec l'augmentation de cette dernière. L'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, La courbes de la Figure (VI.8) montre que le pourcentage maximal d'élimination de BM est pratiquement (92 %) correspondant à une masse optimale de l'adsorbant ANMF qui est de l'ordre de 20 mg qui sera prise en compte dans les études ultérieures.

IV.6.1.2.Effet de la Cinétique d'adsorbant :(Fibre ANMF)

Le tableau (IV.5) et la figure (IV.9) représentent les résultats sur l'effet du temps de contact d'adsorbant (ANMF) sur le pourcentage d'élimination du colorant bleu de méthylène.

Chapitre IV: Résultat et discussion

Tableau IV.4 : Résultats, effet de la variation du temps de contact de l'adsorbant (ANMF) sur le taux d'élimination du BM.

Temps (min)	30	60	90	120	150	180
Ads	0,112	0,110	0,100	0,098	0,097	0,096
Ce	0,610	0,588	0,478	0,456	0,445	0,434
Taux d'élimination %	93,9	94,2	95,3	99,02	99,03	99,04
Q ads	23.475	23.53	23.805	23.86	23.887	23.915

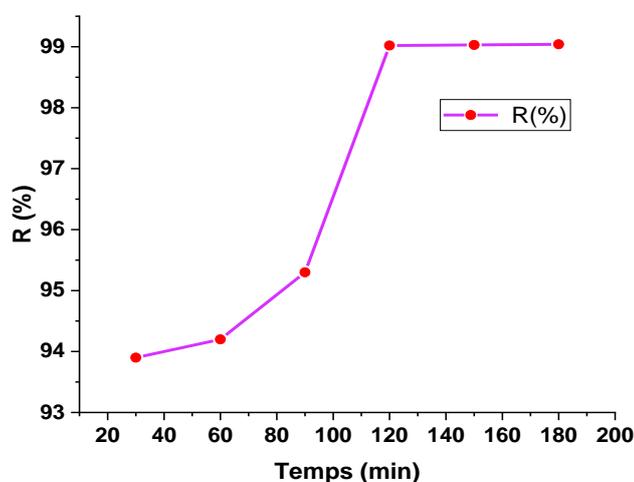


Figure IV.9 : Influence du temps de contact De l 'adsorbant (ANMF) sur le taux d'élimination de BM.

D'après la **figure.IV.9**, on peut dire que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène est rapide et augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps de contact. , Où le temps d'équilibre exact est obtenu à partir de 120 minutes. Au-dessus de cette valeur, la quantité absorbée reste constante jusqu'à 200 minutes. Dans le reste de notre étude, nous allons travailler avec un temps de contact : 150 minutes qui seront considérer comme le temps optimal d'adsorption.

IV.6.1.3.Effet de la Concentration de Bleu Méthylène :(Fibre ANMF)

Le tableau (IV.6) et la figure (IV.10) représentent les résultats sur l'effet de la concentration de BM sur la quantité adsorbé du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant (ANMF).

Chapitre IV: Résultat et discussion

Tableau IV.6 : Résultats, de l'effet de la de la concentration de BM sur la quantité adsorbé du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant (ANMF).

Concentration de BM (mg /l)	10	20	30	40	50	60
Ads	0,126	0,134	0,158	0,170	0 ,302	0,307
Ce	0,763	0,851	1,115	1,246	2,69	2,750
Taux d'élimination %	92 ,4	91,5	88,9	87,6	73,1	72,1
Q ads	23,475	47.925	72.212	96.885	118.275	143.125

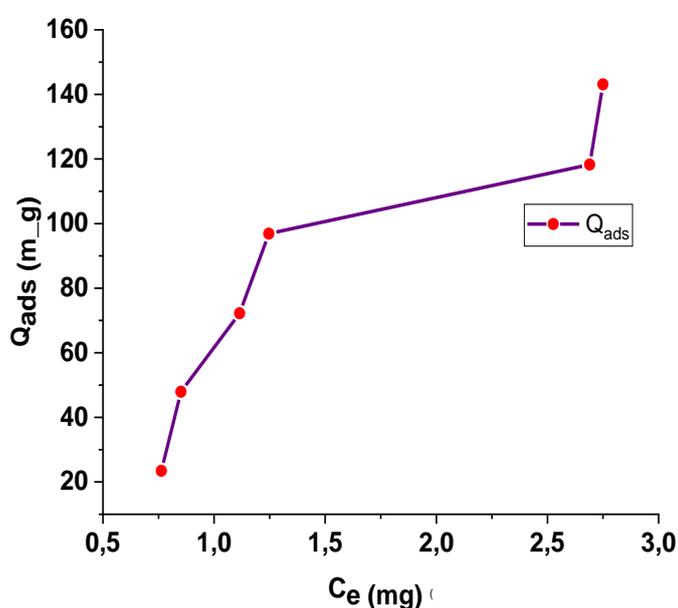


Figure IV.10 : Influence de la concentration du colorant (BM) sur la quantité adsorbée du colorant en présence de la masse optimale ($m=20$ mg) de ANMF.

On constate d'après la figure ci-dessus que la quantité du colorant BM adsorbée augmente avec l'augmentation de ce dernier jusqu'à atteindre un taux d'adsorption à l'équilibre (110mg/g).il est à noter d'après le graphe l'adsorption peut continuer au-delà des concentrations C_e de BM supérieur à 3 mg pour une quantité optimale de l'adsorbant ANMF de 20mg cela prouve l'efficacité de notre adsorbant.

IV.6.1.4.Effet de PH

Le tableau (IV.7) et la figure (IV.11) représentent les résultats du l'effet du pH sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant (ANMF).

Tableau IV.6 : Résultats, de l'effet du pH de BM sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène

PH	4	5	6	7	8	9
Ads	0,538	0,267	0,159	0,156	0,148	0,134
Ce (mg)	5,286	2,311	1,126	1,093	1,005	0,851
Taux d'élimination R (%)	47,2	76,9	88,8	89,1	90	91,5
Q ads (mg/g)	11.785	19.222	22.185	22.267	22.487	22.872

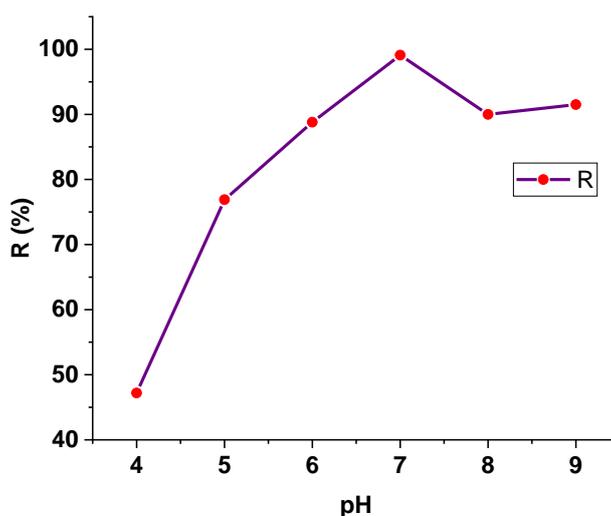


Figure IV.11 : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le ANMF.

L'effet du changement de pH sur la quantité adsorbé a été étudié en variant le pH de 4 à 9, figure (IV.11).

Nous observons une augmentation significative du rendement d'adsorption dans la gamme de pH étudiée jusqu'à la valeur pH égal à 7 ou le rendement d'élimination du bleu de méthyl est presque égal à 90 %.

Chapitre IV: Résultat et discussion

Donc, on peut affirmer que pour des solutions de pH inférieur ou égal à 7, la surface du bio adsorbant est chargée positivement. Ceci provient des équilibres acido-basiques (groupements hydroxyles) qui s'effectuent à la surface (soit les H^+ ou les OH^- du milieu aqueux).

Le nombre de sites actifs chargés négativement augmente, en raison de l'attraction de l'électricité statique entre le colorant chargé négativement et la surface du matériau adsorbant chargé positivement.

La raison du choix de ces valeurs de pH pour étudier leur effet était que l'adsorption du bleu de méthylène était la plus élevée lorsqu'on augmentait le pH d'environ d'un degré. Le pH optimal a été estimé à 7. On a remarqué qu'au-delà de cette valeur le rendement diminue.

IV.6.1.5. Effet de la Température

Le tableau (IV.8) et la figure (IV.12) représentent les résultats de l'effet de la température sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant (ANMF).

Tableau IV.6 : Résultats, de l'effet de la température sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène

Température (C°)	25	35	45	55	65
Ads	0,143	0,139	0,137	0,138	0,185
Ce	0,950	0,906	0,884	0,895	1,411
Taux d'élimination %	90,5	91	91,2	91,1	85,9
Q ads	22.625	22.735	22.79	22.762	21.472

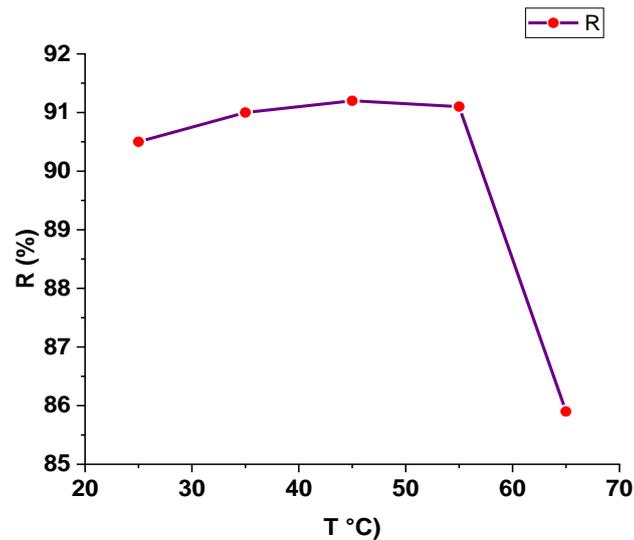


Figure IV.12 : Influence de la température sur le taux d'élimination du bleu de méthylène.

Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité **d'adsorption** [2]. on peut interpréter aussi cette diminution dans la quantité adsorbé par le phénomène inverse de l'adsorption c'est le phénomène de désorption, qui commence à partir d'une température égale à 55 °C. Cette propriété est importante pour la régénération du charbon actif.

Donc La température optimale pour une bonne élimination du BM est de 45 °C figure (VI.12) est la même température 45 °C selon l'expérience correspond à la plus grande quantité adsorbée de BM.

IV.6.2.Cas du bioadsorbant Chitosane :

VI.6.2.1.Effet de la masse d'adsorbant

Le tableau (VI.7) et la figure (VI.13) représentent les résultats sur l'effet de la masse de l'adsorbant Chitosane sur le pourcentage d'élimination colorant bleu de méthylène.

Chapitre IV: Résultat et discussion

Tableau IV.4 : Résultats, effet de la variation de la masse de l'adsorbant Chitosane sur le taux d'élimination du BM.

Masse (mg)	10	20	30	40	50	60	70	80
Ads	0,818	0,750	0,625	0,538	0,484	0,461	0,344	0,342
Ce	8,360	7,613	6,241	5,286	4,693	4,441	3,156	3,135
Taux d'élimination %	16,4	23,9	37,6	47,2	53,1	55,6	68,5	68,6
Q ads	1.171	1.705	2.685	3.367	3.790	3.970	4.888	4.903

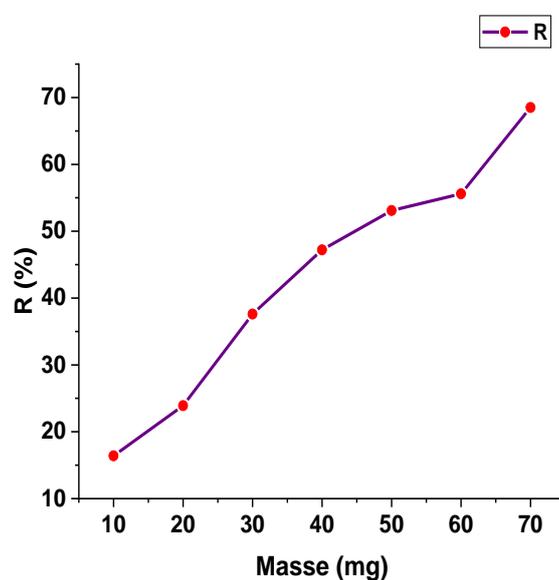


Figure IV.13 : Influence de la masse de l'adsorbant Chitosane sur le taux d'élimination de BM

D'après les résultats obtenus **Figure IV.13**, nous constatons que le taux d'élimination du colorant BM augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant utilisée. En effet, l'augmentation de la masse de l'adsorbant engendre l'accroissement du nombre de sites actifs disponibles pour la fixation du colorant, ce qui entraîne l'augmentation du taux de décoloration du BM [87, 88]. La masse d'adsorbant ANMF choisie comme optimale et gardée pour la suite de l'étude est de 2 g. La courbe de la Figure (IV.13) montre que le Taux maximale d'élimination des BM est pratiquement (68,6 %) correspondant à une masse optimale de de notre bioadsorbant Chitosane égale à $m_{\text{optimale}} = 70$ mg, masse qui sera prise en compte dans les études ultérieures sera 40 mg.

Chapitre IV: Résultat et discussion

IV.6.2.2. Effet de temps de contact

Le tableau (IV.8) et la figure (IV.14) représentent les résultats sur l'effet de la masse de l'adsorbant Chitosane sur le pourcentage d'élimination colorant bleu de méthylène.

Tableau IV.8 : Résultats, effet de la variation de temps de contact avec l'adsorbant Chitosane sur le taux d'élimination du BM

Temps (min)	15	30	45	60	75	90
Ads	0,210	0,189	0,179	0,170	0,166	0,164
Ce	1,686	1,455	1,345	1,246	1,203	1,181
Taux d'élimination %	83,2	85,2	86,6	87,6	88	88,2
Qabs	5.938	6.103	6.182	6.252	6.283	6.299

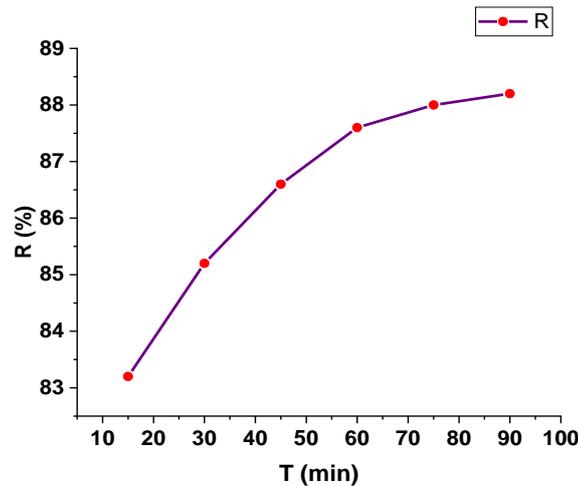


Figure IV.14: Influence du temps de contact de l'adsorbant Chitosane sur le taux d'élimination de BM

Les résultats obtenus (Figure IV.14) montrent que le chitosane a un pouvoir adsorbant très intéressant et révèlent que l'adsorption de bleu de méthylène sur ce dernier (Chitosane) se fait en trois étapes :

1- Adsorption relativement rapide du colorant BM due à la présence des sites libres à la surface de de l'adsorbant qui traduit l'augmentation du rendement d'élimination avec le temps. Cette étape dure presque 60 minutes.

2- Diminution de la vitesse d'adsorption de (61-75 min) reflétée par une augmentation très faible de la capacité d'adsorption due à la diminution de la quantité du colorant BM en solution et du nombre des sites disponibles pour l'adsorption. Les sites extérieurs non occupés restants sont difficiles à occuper avec le temps, cela est dû à la formation des forces répulsives entre les molécules du BM à la surface du solide (adsorbées) et celles de la phase aqueuse (libres).

3- Stabilité du rendement d'élimination et l'équilibre du système (75min-90 min) : dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée, ceci est dû probablement à l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponibles ; on observe un plateau qui correspond à l'état d'équilibre. Cela peut être expliqué par le fait qu'à partir d'équilibre la surface spécifique est saturée (même si on laisse plus de temps la quantité adsorbé restera en équilibre elle ne va pas augmenter). Il est aussi clair qu'augmentation de la concentration initiale du soluté conduit à l'augmentation de la quantité du colorant adsorbée (mg/g) par le Chitosane (**figure IV.14**). Ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [**85, 86**].

En conclusion, on peut dire que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le chitosane est rapide et augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps de contact. ,Où le temps d'équilibre exact est obtenu à partir de 80 minutes. Au-dessus de cette valeur, la quantité absorbée reste. Dans le reste de notre étude, nous allons travailler avec un temps de contact : 80 minutes qui sera considéré comme le temps optimale d'adsorption.

IV.6.2.3. Effet de la Concentration de Bleu Méthylène :

Le tableau (IV.9) et la figure (IV.15) représentent les résultats sur l'effet de la concentration du colorant bleu de méthylène sur le pourcentage d'élimination de ce dernier.

Chapitre IV: Résultat et discussion

Tableau IV.9 : Résultats, effet de la variation de la concentration de BM sur le taux d'élimination

Concentration de BM (mg /l)	10	20	30	40	50	60
Ads	0,441	0,588	0,610	0,776	0,780	0,782
Ce	4,221	5,835	6,076	7,899	7,942	7,964
Taux d'élimination %	57,8	41,7	39,3	21,6	20,6	20,4
Q Abs	4,127	10.117	17.088	22.929	30.041	45.428

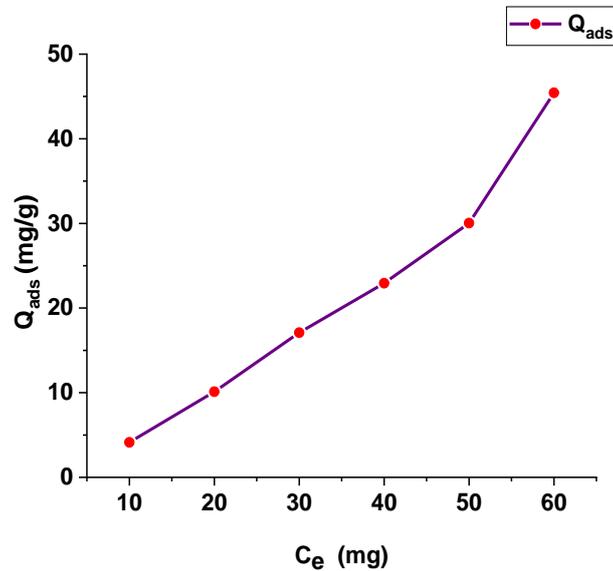


Figure IV.15 : Influence de la concentration du colorant (BM) sur la quantité adsorbée du colorant en présence de la masse optimale ($m=70$ mg) de Chitosane.

On constate d'après la figure ci-dessus que la quantité du colorant BM adsorbée augmente avec l'augmentation de ce dernier jusqu'à atteindre un taux d'adsorption à l'équilibre (45.428 mg/g). Il est à noter d'après le graphe l'adsorption peut continuer au-delà des concentrations C_e de BM supérieur à 7,964 mg pour une quantité optimale de l'adsorbant Chitosane de 70mg cela prouve l'efficacité de notre adsorbant.

IV.6.2.4.Effet de PH

Le tableau (IV.9) et la figure (IV.16) représentent les résultats du l'effet du pH sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant sur Chitosane.

Tableau IV.9 : Résultats, de l'effet du pH de BM sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène

pH	4	5	6	7	8	9
Ads	0,875	0,683	0,574	0,468	0,459	0,457
Ce	3,413	6,878	5,681	4,518	4,419	4,397
Taux d'élimination %	10,2	31,3	43,2	54,9	55,9	56,1
Qabs	4.705	2.23	3.085	3.915	3.986	4.002

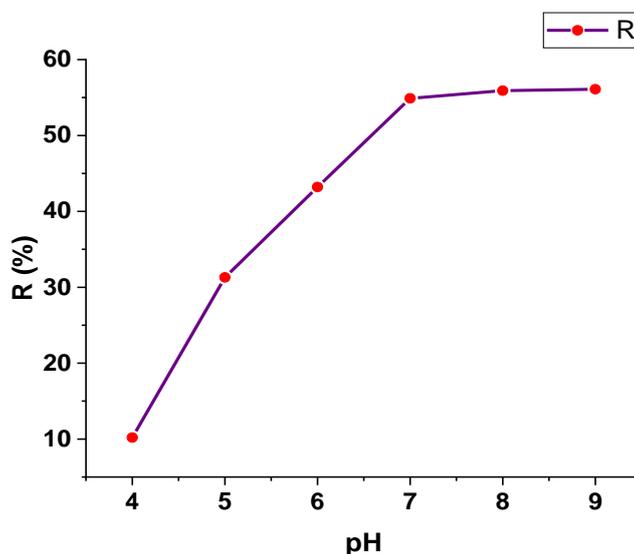


Figure IV.16 : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le Chitosane.

Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter la charge superficielle de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent, il contrôle le phénomène d'adsorption. L'influence de ce paramètre sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH 4 à pH 9. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI.16. l'analyse de ces résultats montre que le rendement d'élimination du BM par le Chitosane augmentation significativement dans la gamme de pH étudiée jusqu'à la valeur pH égal à 7 ou le rendement d'élimination du bleu de méthyl est presque égal à 55.9 %.

Chapitre IV: Résultat et discussion

La raison du choix de ces valeurs de pH pour étudier leur effet était que l'adsorption du bleu de méthylène était la plus élevée lorsqu'on augmentait le pH d'environ un degré. Le pH optimal a été estimé à 7. On a remarqué qu'au-delà de cette valeur le Rendement se stabilise ou en atteint un état d'équilibre **figure IV.16**.

Effet de la Température d'adsorbant

Le tableau (IV.10) et la figure (IV.17) représentent les résultats de l'effet de la température sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant (ANMF).

Tableau IV.10 : Résultats, de l'effet de la température sur le taux d'élimination (R) du colorant bleu de méthylène

Température(C°)	25	35	45	55	65
Ads	0,583	0,575	0,565	0,682	0,645
Ce	5,780	5,692	5,582	6,867	6,461
Taux d'élimination%	42,2	43,1	44,2	31,4	35,4
Qads	3.014	3.077	3.155	2.237	2.527

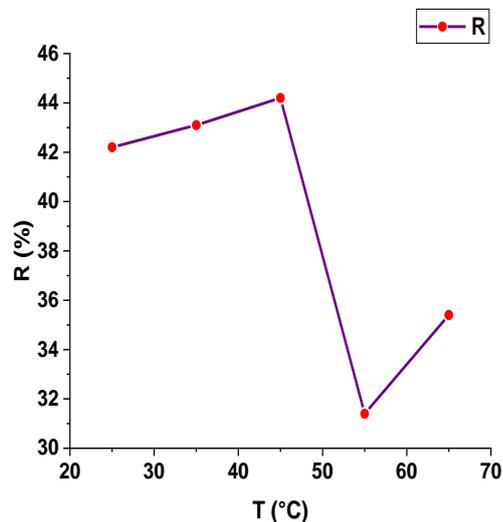


Figure IV.17 : Influence de la température sur le taux d'élimination du bleu de méthylène.

On sait bien que l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité **d'adsorption**. Les résultats obtenus (Figure IV.17) montrent que l'adsorption de bleu de méthylène sur ce dernier Chitosane se fait en trois étapes :

1^{er} étape dont l'intervalle de température de (20-50 °C) ou on observe une augmentation du taux d'élimination du BM qui à atteint 44.2%.

2^{eme} étape dont l'intervalle de température de (50-55 °C) ou en observe un chute brusque de taux d'élimination du BM égal à 30%..

3^{eme} étape (55-65 °C) ou, on observe à nouveau un accroissement du rendement d'élimination du BM qui à atteint les 35 %.

IV.7.Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du bleu de méthylène sur l'adsorbant à base de la fibre d'Alfa (ANMF), deux modèles cinétiques ont été choisis, d'une part pour leurs simplicités et d'autre part pour leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les différents solides naturels et synthétiques : le modèle de pseudo premier-ordre et le modèle de pseudo-second-ordre.

VI.7.1. modèle de pseudo-premier ordre(PPO):

L'expression est donnée par Lagergren [14]

$$d_{qt}/d_t = K_1 (q_e - q_t)$$

Où :

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption .

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t.$$

On trace $\ln (q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e . Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [4].

Le modèle du pseudo-premier ordre	K₁	-0.132
	R²	0.67
	q_e	31.50

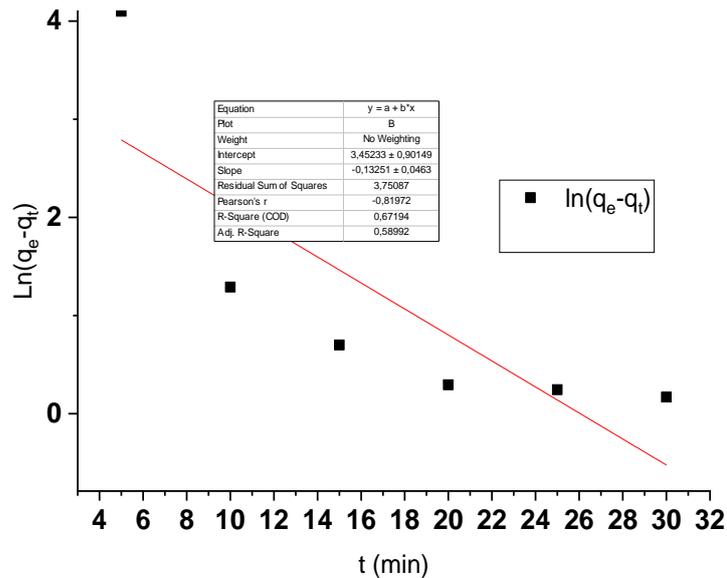


Figure IV.18: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le ANMF. Le modèle de pseudo-premier ordre.

IV.7.1. Le modèle pseudo-second ordre (PSO) [5] :

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante :

$$1/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + (1/q_e) \cdot t.$$

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q . Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM sur le ANMF en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

Chapitre IV: Résultat et discussion

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Le modèle du pseudo-second ordre	K_2	0.13
	R^2	0.99
	q_e (mg/g)	71.42

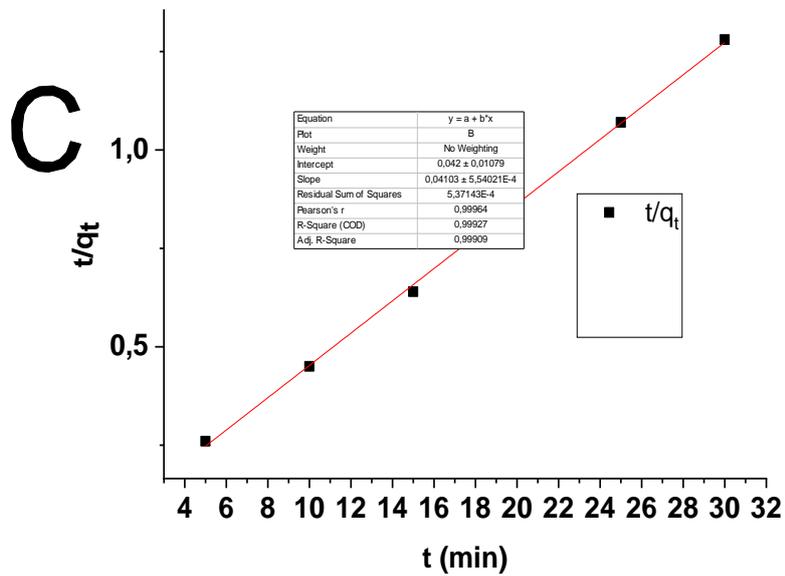
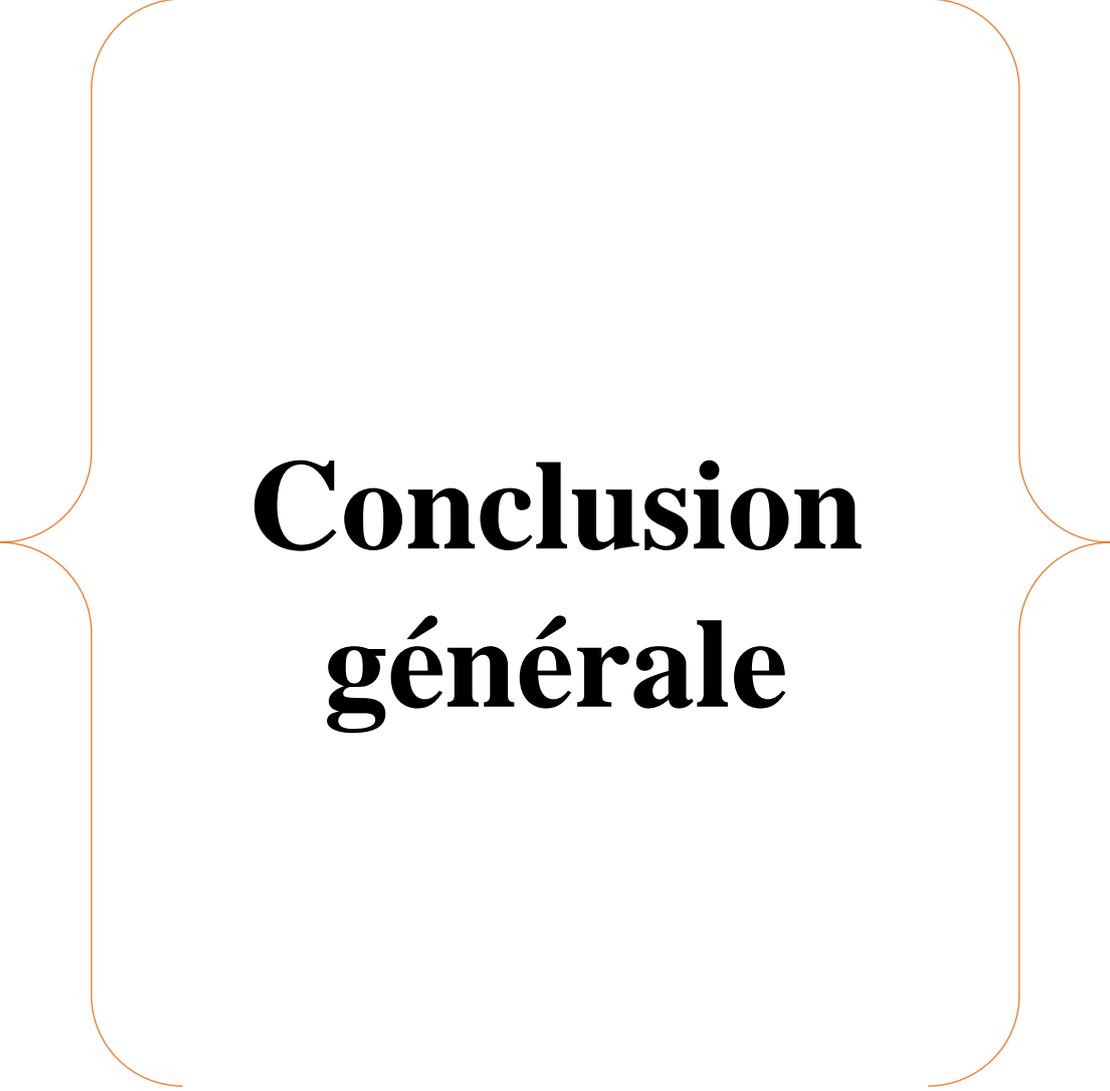


Figure IV.19 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur l'ANMF Le modèle pseudo-second ordre.

IV.8.Conclusion

En conclusion on peut dire que :

- Le Pseudo-Second Ordre est le meilleur modèle pour étudier la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la fibre d'Alfa ANMF, vue que ce modèle dépend d'une plus longue période de temps qui entraîne une adsorption proche ou complète de l'élément absorbant. Et expérimentalement à partir de la courbe, il existe une corrélation entre la quantité d'adsorbant et les périodes de temps.
- D'après les résultats trouvées, en étudiant les paramètres qui gouvernent le procédé d'adsorption, on peut dire que la fibre d'Alfa ANMF est plus efficace que le Chitosane pour l'élimination du colorant BM.



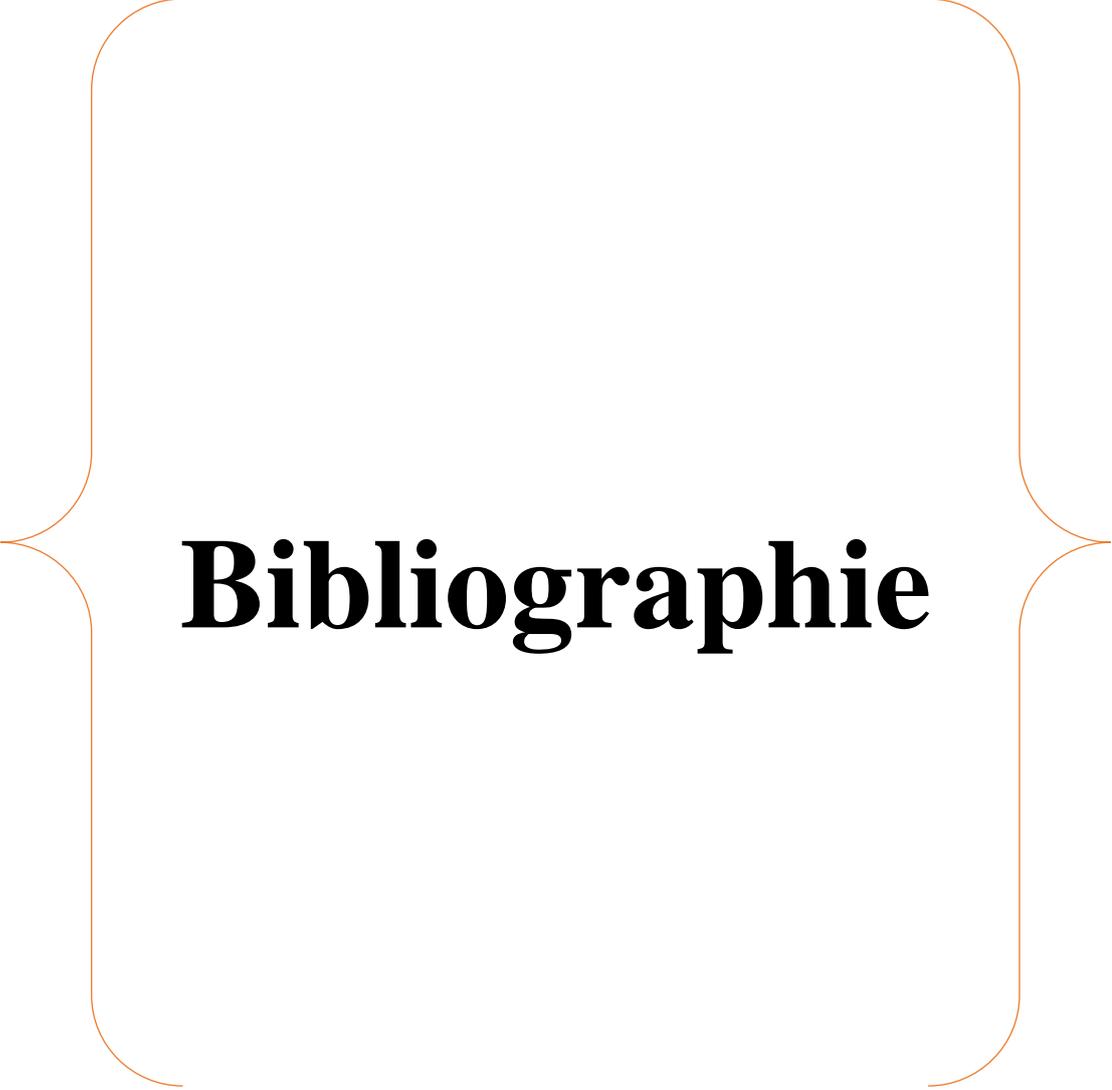
Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire visait principalement à valoriser les sous-produits marins comme les carapaces de crevettes et les fibres d'Alfa naturelles pour leur utilisation dans le traitement des eaux.

Il s'est concentré sur l'extraction et la valorisation du chitosane, un biopolymère abondant avec des propriétés adsorbantes significatives, et sur le traitement des fibres d'Alfa par mercerisation et fonctionnalisation. L'étude a examiné l'efficacité de ces deux bio-supports dans l'élimination du bleu de méthylène, un colorant organique modèle, en fonction de différents paramètres comme le temps de contact, le pH, la concentration du polluant et la température. Les résultats ont montré que la fibre d'Alfa naturelle (ANMF) surpassait le chitosane en termes de vitesse d'adsorption et de capacité à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les perspectives incluent l'étude de mécanismes plus détaillés, l'utilisation d'autres types de bioadsorbants, l'activation physique et chimique de ces bioadsorbants, l'extension à d'autres polluants, ainsi que l'application pratique dans le traitement des effluents industriels



Bibliographie

Bibliographie

- [1]:M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler, A. Kettrup, Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation, *Dyes and Pigm.* 53(2002): 93-99.
- [2]: A. Pandey, S. Poonam, L. Iyengar, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 59 (2007): 73-84.
- [3]:T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001):247-255.
- [4]: P. Nigam, G. Armour, I.M Banat, D. Singh, R. Marchant, physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, *Bioresour. Technol.* 72 (2000): 219-226.
- [5]: Y. Xu, E. Lebrun, *Sci. Technol.* 34 (1999): 2501-2519.
- [6]: Hachemi Fatiha ,Mortad Wahiba ,2019 « elimination des deux colorants par adsorption sur un materieux issu de la coquille d'escargot , thèse master ;genie chimique ,telemcen p12.
- [7] Guemou laid ,2021 « biosorption des polluents organique et innorganique par un lichen modifie ''thèse doctorat ,Tiaret page 19.
- [8] khaoula sehailia ,fatma talbi ,2019 « etude d'adsorption du rouge de congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier page
- [9] **Khedda Aich , Maziri Karima** ,2019. « Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites.these de master chimie pharmaceutique , Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana.
- [10] M. El AZZOUZI, « persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (1999).
- [11] **H.NADJAOU** « Absorption Du Benzène Par Deux Types D'Amidon», Mémoire de Magister, Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi, 2020
- [12] OMAR MENAD ,2023. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif préparé , Génie des procédés des matériaux Thème master université abdel hamid iben badis mestghanem page 3

Bibliographie

- [13] Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant (Manole Creanga, 2007).researchgate.
- [14]. R.J. NEWCORNBE, R.M. WRICKETT, J. MWILSON, A. ARDENARO, Manipulation de chimie physique, traduction française par S. COURBET, (1964).
- [15] C.E. CHETOUR, Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz- solide et liquide- solide, tome 2, (2004).
- [16]. F.EDELIN, Epuration physico-chimique l'eau, théorie et technologie, CEBEDOC, 2eme édition, SPRL, (1992).
- [17]. BENHAMED, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015), p. 12, 22, 23, 24
- [18]. A.Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, Chemosphere,58 (2005) 1049-1070.
- [19] Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E.. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. Chemosphere. Vol. 36, Issue 2, (1998), Page 357-393.
- [20]: P.Rebereau-Gavon,Les composés phénoliques des végétaux,Dunod,Paris(1989)
- [21]: Giles, C.H et Smith, D. Colloid Interf. Sci. 1974. pp. 755-765.
- [22] ref isotherme: Khedda Aicha,Meziri karima ,2019 « étude de la cinétique et isotherme de l'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites » thèse master ,chimie pharmaceutique université de djillali bounaama ,khmis melyana.
- [23] Ref: Ben Saci. A ,Zaid M ,2022. « Etude thermodynamique et cinétique de L'adsorption de quelques colorants sur charbon actif », thèse master, génie chimique, université Kasdi merbah ,Ouargla
- [24] Khemaissia, S., Benturki, A., Bendjeriou, F., Benyounes, H., & Berrached, A. (2017). Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe KLTL: Etude cinétique, thermodynamique et isotherme d'adsorption. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 3(1).

Bibliographie

- [25]:Langmuir L (1918). The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem.
- [26]:Ammou. H, Arab. A ,2021. « Etude expérimentale de l'élimination du polluants organiques et inorganique par adsorption sur des matériaux naturels »thèse master ,chimie de l'environnement,
- [27]:: Kessoum, M., Caqueret, V., Chedeville, O., Cagnon, B., Bostyn, S., & Porte, C. (2014). Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélan.
- [28] Gouichich y ,2010 « élimination d'un colorant acide textile par des argiles échangées aux métaux »thèse magister, électrochimie, université Ferhat Abbes Sétif.
- [29] Ho Y S., Mckay G. (1999). Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat. Adsorption 5: 409-417.
- [30]H NASRI. S BAHA, «Adsorption d'un colorant (Bleu de méthylène) par biosorbants», Université Ahmed Draïa Adrar, 2020.
- [31]A. Kadous, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions solideliquide &membrane liquide supportée. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen,2011.
- [32] Brevet APG-RCC: PCT / FR 99 /00748 du 31 mars (1999).
- [33]Aichour A ,2019. « Synthèse et Propriétés de bio adsorbants encapsules dans l'alginate: Application à l'élimination des colorants du milieux aqueux, thèse doctorat ,génie chimique université Ferhat Abbes.
- [34] Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2010). Biosorption of heavy metals by agricultural by-products: Modeling and optimization. Chemical Engineering Journal, 159(1-3), 200-211.
- [35] Osnick JOSEPH, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le
- [36]Joseph, O. (2009). *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués* (Doctoral dissertation, INSA LYON).
- [37]Teng M.Y., Lin S.H. Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. Desalination, 2006, 194,.
- [38] BENALI A., Préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, mémoire de master en chimie de l'université de Tlemcen, 2013.

Bibliographie

- [39].Boudjit M, 2014. 'Effet de la concentration de chitosane sur le taux de gonflement et libération d'un principe actif 'thèse master, université Ferhat Abbas Sétif
- [40]: Odeku O A, Assessment of Albiziazygiagum as a binding agent in tablet formulations, Acta Pharm, [PubMed], pp 263–276, 2005.
- [41].DAVID, M. (2018). *Fonctionnalisation du chitosane: vers un revêtement biosourcé pour la protection des métaux contre la corrosion* (Doctoral dissertation, Politecnico di Torino, Turin).
- [42].Belkadi R ,Fergani M ,2018 , Production et caractérisation d'un biopolymère,these master ,université de Médéa
- [43]:Rauch F, Dornish M (2006) Chitosan in: An introduction to biomaterials. Guelcher SA, Hollinger JO, eds. CRC press 14:249.
- [44]: **C. Onesippe.**, « Etude des systèmes polyélectrolytes/tensioactif en phase aqueuse et l'interface liquide/gaz. Application à l'élaboration de micro-capsules », thèse de doctorat, Ecole doctorale: Science chimiques et physiques, Université de Montpellier II, France. De pdf bulletin _014_02, 2005.
- [45]. LOUBAKI, E., SICSIC, S., et LE GOFFIC, F. Modification chimique du chitosane avec la δ -gluconolactone, la β -propiolactone et le glycidol. *European polymer journal*, 1989, vol. 25, no 4, p. 379-384.
- [46]: Zemmouri H, Utilisation du chitosane comme agent de flocculant dans le traitement des eaux, Mémoire de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole nationale polytechnique, Alger, Algérie. De pdf bulletin, 2008.
- [47]: Goel H. Kaur G. Rana V. TiwariA K, Formulation development of stronger and quick disintegrating tablets, a crucial effect of chitin, *Yakugaku Zasshi*, [CrossRef] [PubMed], pp 729– 735, 2010.
- [48]. DAHMANI Khalida, ZADI Khadra, «Synthèse, caractérisation et modification du chitosane. Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption», ». Mémoire de Magister.2019
- [49]: C. Rouget. Des substances amylicées dans le tissu des animaux, spécialement les articles (chitine). *CompteRendus* 48.1859.
- [50]: Muzzarelli RAA (1985) Chitin in: *The polysaccharides.*" Aspinall GO, ed. London: Academic Press 3 417.

Bibliographie

- [51]: Peter M G, Applications and environmental aspects of chitin and chitosan, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 32(1995):629.
- [52]: FERHAT M., Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, mémoire de magister de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [53]: Rinaudo M. Pavlov G. Desbrières J, Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan , Polymer, no 40, pp 7029-7032, 1999.
- [54]: Varum K M. Ottoy M H. Smidsrod O, Water-solubility of parti ail y N- acetylated chitosans as a function of pH: effect of chemical composition and depolymerisation , Carbohydrate Polymer 25, pp 65-70, 1994
- [55].Khinech Sayah Negoudi Abdelhakim, «Etude de comportement mécanique des composites biosourcés», Mémoire de Magister, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA Faculté des sciences applications Département génée mécanique, 2015
- [56]. GROUPEMENT BELGE DU BETON (G.B.B.) cour de technologie du béton Namur 2006
- [57]. Nassah, D. (2017). Influence de la quantité de fibres naturelles (alfa) et commerciales (polypropylène) sur les propriétés physicomécaniques des mortiers fibrés (Doctoral dissertation).
- [58]. Mouhoubi.S (2008), Caractérisation de l'interface d'un composite fibre végétale/polypropylène. **Thèse magister**, université Ferhat Abbas –Sétif
- [59]: Akchiche O., MessaoudBouregghda K., Esparto Grass (StipaTenacissima L.), rawmaterial of papermaking. First Part, Chimijarastitel“nogosyr“ja, 4(2007) 25-30
- [60]: Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem MN., Dufresne A., Short naturalfibrereinforcedpolyethylene and naturallrubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading, Composites Science and Technology, 67, 1627–1639, 2007.
- [61]: Peters R.H., Textile ChemistryII:Impurities in Fibres; Purification of Fibres, First edition, Elsevier publishingcompany, 1967, 374p
- [62]:Bessadok A., Marais S., Gouanvé F., Colasse L., Zimmerlin I., Roudesli S., Métayer M., Effect of chemical reatments of Alfa (Stipatenacissima) fibres on water-sorption properties, Composites Science and Technology, 67, 685–697, 2007.

Bibliographie

- [63] C.Meirhaeghie. Evaluation de la disponibilité et de l'accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France, Etude réalisée pour le compte de l'ADEME par Fibres Recherche Développement ,Mars 2011.
- [64] Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R., Cheikh R.B., Cunha A.M., Alfa fibers: Mechanical, morphological and interfacial characterization, *Composites Science and Technology*,2007,vol 67, p1132-1138.
- [65] Mohamed Dallel. Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima*): caractérisation physico-chimique de la fibre au fil , thèse doctorat en Génie des Procédés , Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. Français.
- [66].Spinu, M. (2010). *Évaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris).
- [67].Mabrouk, A. B. M. B. (2011). *Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble; Université de Sfax (Tunisie)).
- [68].El Boustani, M. (2016). *Modification des fibres végétales par un procédé écologique: effets sur la microstructure et la compatibilité avec les matrices polymériques* (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).
- [69].Dallel, M. (2012). *Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (Stipa Tenacissima L.): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil* (Doctoral dissertation, Université de Haute Alsace-Mulhouse).
- [70].Mabrouk, A. B. M. B. (2011). *Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble; Université de Sfax (Tunisie)).
- [71].Faugeras, P. A. (2013). *Valorisation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier* (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).
- [72].Claisse, N. (2012). *Préparation et modification d'oligosaccharides de cellulose par chimie douce bio-inspirée* (Doctoral dissertation, Grenoble).
- [73].Börjesson, M.; Westman, G. Crystalline Nanocellulose — Preparation , Modification , and Properties. In *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*; 2015; 159– 191.
- [74].A. Isogai, (1994) , dans *Cellulosic Polymers, Blends and Composite Allomorphs of cellulose and other polysaccharides*; , 1-24.

Bibliographie

- [75] Journal of Materials, Processes and Environment May edition. **Optimisation Des Méthodes D'extraction Et Caractérisation Mécanique De La Fibre Alfa En Vue De Son Application Comme Renfort Des Matériaux Composites**. Vol.2. N°1. (2014) ISSN : 2335
- [76] M. R. Kasaii, "A review of several reported procedures to determine the degree of Nacetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy," *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, no. 4, pp. 497–508, 2008.
- [77] M. L. Duarte, M. C. Ferreira, M. R. Marvão, and J. Rocha, "An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 31, no. 1–3, pp. 1–8, 2002.
- [78] A. Domard and M. Rinaudo, "Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 5, no. 1, pp. 49–52, 1983.
- [79] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, and M. Rinaudo, "An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization," *Polymer*, vol. 42, no. 8, pp. 3569–3580, 2001.
- [80] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [81]:Bulut Y, Aydın H, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalin.*194 (2006):259–267.
- [82]:Lva L, Hea J, Weia M, Evansa D G, Duan X, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides; Equilibrium and kinetic studies. *Water Research.* 40. (2006): 735 – 743.
- [83]: Hameed B H, Spent tealeaves: A new nonconventional and low cost adsorbent forremoval of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials.* 161 (2009):753 –75.
- [84]:Gök Ö, Özcan A S, Özcan A, Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science* 256(2010):5439 – 5443.
- [85] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement parbiosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon(2009).

Bibliographie

[86] S. Langergren, Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. Kungligasuenska, vetenskapsakademiensHanalinger, 24 (1898)1-39.

[87] Y. S. HO, G. Mckay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998)115154.

