

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة
Université MOULAY Tahar, Saïda



كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم الكيمياء
Département de chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master
En chimie
Spécialité : chimie inorganique
Thème

**ETUDE DE L'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR
CHITOSANE SYNTHETISE ET MODIFIE**

Présenté par :

MOHAMMEDI Mohamed
DJELLOULI Djihane

Soutenu le : 27/06/2022

Devant le jury composé de :

Président
Encadrent
Examinatrice

Mr. M.KAID
Mme. ZAOUI Fatiha
A.RAMDANI

Pr Université UMTS
MCA Université UMTS
Pr Université UMTS

Année universitaire 2021/2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
جامعة مولاي الطاهر، سعيدة
Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم الكيمياء
Département de chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

ETUDE DE L'ELIMINATION Du BLEUDE METHYLENE PAR CHITOSANE SYNTHETISE ET MODIFIE

Présenté par :

MOHAMMEDI mohamed

DJELLOULI djihane

Soutenu le : 27/06/2022

Devant le jury composé de :

Président

Mr. KAID M'hammed

Pr Université UMTS

Examinatrice

Mme. RAMDANI Amina

Pr Université UMTS

Encadrent

Mme. ZAOUI Fatiha

MCA Université UMTS

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce travail à mon grand-père,

A mes parents, mes sœurs et frères et mes
amies

Djihane ;

Dédicace

Je dédie ce travail à ma grande mère, mon
parent, mon frère et mes sœurs

Mohamed ;

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, nous remercions DIEU, le tout puissant pour la réalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie minérale du Département de chimie de l'université Dr. Tahar Moulay SAIDA

Nous remercions nos parents qui nous ont soutenus, encouragé et surtout supporté tout au long de ce travail. Sans eux tout aurait été beaucoup plus difficile.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrent Madame ZAOUI FATIHA pour son suivi et pour son énorme soutien, qu'elle n'a cessé de nous prodiguer tout au long de la période de ce travail.

Nous remercions également l'ensemble des membres de jury ; Monsieur le professeur Kaid mohmed et Madame professeur Ramdani amina pour l'honneur et le plaisir qui nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Un grand merci à monsieur le doyen de la faculté des sciences Monsieur Beroukouche d'avoir choisi notre thème pour célébrer la journée de l'étudiant, ou nous avons eu l'occasion de présenter par affiche notre travail au salon du PFE (18-19/05/2022) ainsi que dans la journée de l'environnement (05/06/2022)

Enfin merci à toute personne ayant contribué de près ou de loin dans l'élaboration de ce mémoire surtout les techniciens du laboratoire de chimie et toute l'équipe et le personnel de l'université de Saida.

Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène.

DA : Degré d'acétylation.

DD : Degré de désacétylation.

EPT : Epluchures de Pommes de Terre.

IRTF : Infra rouge à Transformée de Fourier.

UV : Ultraviolet.

Aq : Aqueuse qe: Quantité adsorbée.

C₀: Concentration initiale de l'adsorbat.

C_e: Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

m : Masse de l'absorbant en gramme.

V : Volume prélevé de la solution.

q_m : Quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide.

b : Constante de Langmuir.

RL: Facteur de séparation.

KF: Constante d'équilibre de Freundlich.

V_m: Volume adsorbé au complètement de la monocouche.

t : Temps de contact.

K1: Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre.

K2: Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-se

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.01: Composition en chitine des carapaces de crustacés..... 7

Tableau II.01: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption 26

Tableau III.01: Quelques caractéristiques du bleu de méthylène 51

Tableau IV.01 : Test de solubilité du chitosane..... 56

Tableau IV.02: Principales bandes d'absorption IR du chitosane synthétisé et leurs groupements attribués 58

Tableaux IV.3: Courbe d'étalonnage 64

Tableau IV.4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant bleu méthylène..... 73

Tableau IV.05: valeur de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant BM..... 73

Tableau IV.06: Constantes des vitesses du pseudo, premier ordre..... 75

Tableau IV.07: Constantes des vitesses du pseudo ordre..... 75

Tableau IV.08: constantes des deux isotherme d'adsorption du colorant BM par les EPT et chitosane et (chitosane / EPT) 80

LISTE DES FIGURES

Figure I.01: Henri Braconnot	5
Figure I.02: Structure chimique de chitine	6
Figure I.03: Certaines sources marines de chitine	6
Figure I.04: poudre de chitosane (1g)	7
Figure I.05: Formule chimique de la chitosane	9
Figure I.06 : Préparation du chitosane à partir de chitine	11
Figure I.07: Conséquences de la bioaccumulation	21
Figure II.01: Illustration de la différence entre absorption et adsorption	24
Figure II.02: Schéma de l'adsorption physique et chimique	25
Figure II.03: Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.....	27
Figure II.04: Représentation des différentes isothermes d'adsorption	31
Figure II.05: Représentation schématique d'une spectroscopie FT-IR	35
Figure II.06: Représentation schématique d'un diffractomètre	36
Figure II.07: Représentation schématique du principe d'un diffractomètre	37
Figure II.08: Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible	37
Figure III.01: Prétraitement des carapaces de crevettes	42
Figure III.02: Déminéralisation des carapaces de crevettes	43
Figure III.03: le mélange est ensuite filtré et lavé	43
Figure III.04: Blanchiment des carapaces de crevette par l'eau oxygénée.....	44
Figure III.05: Désacétylation de la chitine et obtention du chitosane	44
Figure III.06: Chitosane en poudre	45
Figure III.07: Préparation de la poudre des épluchures de pomme de terre	46
Figure III.08: Gel du chitosane.....	46
Figure III.09: Préparation du mélange.....	47
Figure III.10: Formation des billes à base du chitosane-épluchures de pomme de terre.	48
Figure III.11: des tests de solubilités du chitosane et des différents produits	48
Figure III.12: Méthode de détermination des masses volumiques	48
Figure IV.01: Réaction de désacétylation de la chitine, obtention du chitosane	56
Figure IV.02: Préparation de la poudre des épluchures de pomme de terre	60

LISTE DES GRAPHIQUES

Graphique IV.1: Dosage conductimétrie basique du chitosane.....	57
Graphique IV.2: Spectre IRTF du chitosane.....	58
Graphique IV.3: Spectre IRTF d'EPT	61
Graphique IV.4: Spectre IRTF du composite (gel chitosane/EPT)	62
Graphique IV.5: Point de charge nulle du composites (chitosane/EPT)	63
Graphique IV.6: Courbe d'étalonnage du BM	65
Table des matières	
Graphique IV.7: Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption	66
Graphique IV.8: Evolution de la quantité adsorbée du BM par les biomatériaux (EPT/Chitosane). 66	
Graphique IV.9: Influence de la masse des biomatériaux (EPT/Chitosane -Chitosane/EPT) sur l'adsorption du BM.....	67
Graphique IV.10: Influence de la concentration initiale du colorant BM sur l'adsorption.....	68
Graphique IV.11: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du	68
Graphique IV.12: variation du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant bleu méthylène sur les biomatériaux.....	69
Graphique IV.13: variation du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant bleu méthylène sur les biomatériaux.....	70
Graphique IV.14: variation du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant bleu méthylène sur les biomatériaux.....	72
Graphique IV.15: Cinétique de pseudo premier ordre et pseudo second dans le cas de L'adsorption du BM par les EPT	74
Graphique IV.16: Cinétique de pseudo premier ordre et pseudo second dans le cas de l'adsorption du BM par les billes de chitosane	74
Graphique IV.17: Cinétique de pseudo premier ordre et pseudo second dans le cas de l'adsorption du BM par le composite EPT/CHITOSANE	75
Graphique IV.18: Isotherme d'adsorption du BM sur EPT de type L.....	75
Graphique IV.19 : Linéarisation de Langmuir et Freundlich dans le cas d'adsorption du BM sur EPT	77
Graphique IV.20: Isotherme d'adsorption du BM sur bille de chitosane de type L	77

LISTE DES GRAPHIQUES

GraphiqueIV.21: Linéarisation de Languimir et Freundlich dans le cas d'adsorption du BM sur billes de chitosane	78
GraphiqueIV.22: Isotherme d'adsorption du BM sur composite EPT/ Chitosane de type L	78
Graphique IV.23 : Linéarisation de Languimir et Freundlich dans le cas d'adsorption du BM sur composite EPT/ Chitosane	79

Résumé

L'application des matériaux à base de chitosane en tant qu'adsorbants dans le traitement des effluents aqueux a suscité une attention considérable ces dernières années. Le but de ce travail est de synthétiser un nouveau composite à base de chitosane et épluchures de pomme de terre pour des fins environnementales. Le chitosane est une substance biodégradable d'origine naturelle obtenu à partir de déchets de coproduits de crevettes par un processus chimique impliquant la déminéralisation, la Déprotéinisation et la désacétylation.

Dans ce travail trois étapes ont été réalisées : D'abord la synthèse du chitosane, ensuite, son modification par les épluchures de pomme de terres(EPT) et enfin l'adsorption du bleu méthylène par le composite obtenu. Les biomatériaux ont été caractérisés par la spectroscopie IR. L'étude de l'adsorption a été réalisée en mode *batch* en fonction de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant le rapport phase aqueuse et phase solide et la température. Suit par une modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que les billes de chitosane et le composite (chitosane/EPT) ont un pouvoir adsorbants très intéressant par rapport à l'épluchure de pomme de terre pour une concentration initiale étudiées et révèlent que l'équilibre est atteint à 45 minutes avec un rendement de 90% et $q_t=11.5\text{mg/g}$. L'adsorption est de type L selon le modèle Langmuir et Freundlich. De même les données expérimentaux sont bien décrites par le modèle cinétique pseudo second ordre et le processus d'adsorption est exothermique, spontané et de type physique.

Mots clés : chitosane, adsorption, extraction, bleu méthylène, colorant, eau usée.

Abstract

The application of chitosan materials as adsorbents in the treatment of aqueous effluents has received considerable attention in recent years. The aim of this work is to synthesize a new composite based on chitosan and potato peelings for environmental purposes. Chitosan is a biodegradable substance of natural origin obtained from shrimp co-product waste by a chemical process involving demineralization, Déproti nisation and deacetylation.

In this work three steps were carried out: First the synthesis of chitosan, then its modification by potato peelings (EPT) and finally the adsorption of methylene blue by the composite obtained. The biomaterials were characterized by IR spectroscopy. The study of the adsorption was carried out in batch mode according to several parameters such as the contact time, the initial dye concentration, the pH of the solution, the mass of the adsorbent the aqueous phase and solid phase ratio and the temperature. Followed by modeling of the kinetics and the adsorption isotherm. The results obtained show that the chitosan beads and the composite (chitosan / EPT) have a very interesting adsorbent power compared to the potato peeling for an initial concentration studied and reveal that equilibrium is reached at 45 minutes with a yield of 90% and $q_t=11.5\text{mg/g}$. The adsorption is L-type according to the Langmuir and Freundlich model. Similarly, the experimental data are well described by the pseudo second-order kinetic model and the adsorption process is exothermic, spontaneous and physical type

Keywords: chitosan, adsorption, extraction, methylene blue, dye, wastewater.

Liste des abréviations	I
LISTE DES TABLEAUX	II
LISTES DES FIGURES.....	III
LISTE DES GRAPHIQUES.....	IV
Partie I. Introduction.....	1
CHAPITRE I : Généralité sur la chitine et le chitosane	
I.1.INTRODUCTION	5
I.2.HISTORIQUE	5
I.3La Chitine	6
I.3.1.Définition de la chitine	6
I.3.2.Structure chimique.....	6
I.3.3.Source de la chitine	7
I.4.Chitosane.....	7
I.4.1.Définition du chitosane	8
I.4.2.Structure chimique.....	9
I.4.3.Source de la chitosane	9
I.5.Préparation du chitosane à partir de la chitine	10
I.6.Les principales propriétés de chitosane.....	11
I.6.1.Propriétés physico-chimiques	11
I.6.2.Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide	12
I.6.3.Propriétés biologiques	12
I.7. Modification du chitosane.....	12
I.7.1.Modifications physiques	13
I.7.2.Modifications chimiques	13
I.8.Principales applications du chitosane	14
I.8.1.Agriculture	14
I.8.3.Cosmétiques.....	15
I.8.4.Domains pharmaceutiques	15
I.8.5.Photographie.....	16
I.8.6.Les applications alimentaires	17
I.8.7.Les Applications du chitosane dans la biologie	17

Table des matières

I.9.COLORANTS	17
I.9.1.Définition.....	18
I.9.2.La classification des colorants	18
I.10.bleu de méthylène : qu'est –ce que c'est ?.....	20
I.10.1.Utilisation du bleu de méthylène en biologie et médecine.....	21
I.10.2.LES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX	22
I.10.3.Toxicité de bleu méthylène	22

CHAPITRE II : Phénomène d'adsorption

II.1.introduction.....	24
II.2.Définition.....	24
II.3.Types d'adsorption.....	25
II.3.1.Adsorption chimique (ou chimisorption).....	25
II.3.2.Adsorption physique (ou physisorption).....	25
II.4.Paramètres influant sur l'adsorption.....	26
II.4.1.Influence de la température.....	27
II.4.2 Influence du Ph.....	27
II.4.3.Concentration des substances à adsorber.....	27
II.4.4.Temps de contact.....	27
II.5.Mécanisme d'adsorption.....	27
II.6.Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	28
II.6.1.Modèle du pseudo-premier ordre.....	28
II.6.2.Modèle du pseudo-second.....	29
II.6.3.Modèle de diffusion intraparticulaire.....	29
II.7.Isothermes d'adsorption.....	29
II.8.Classification des isothermes d'adsorption.....	30
II.9.Modèle d'isotherme d'adsorption.....	31
II.9.1.Le modèle de Langmuir.....	31
II.9.2.Modèle de Freundlich.....	32
II.9.3. (isotherme de BET (Brunnaue, Emmett, Teller).....	32
II.10.Critères de choix d'adsorbant.....	33
II.11.Domaine d'application de l'adsorption.....	33
II.Méthodes de caractérisations.....	35
II.1.Introduction.....	35
II.2.pectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	36
II.3.Diffraction des rayons X (DRX).....	37
II.4.Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible.....	37
II.5.Spectrophotomètres mono-faisceau.....	38

CHAPITRE III : Matériel ET Méthode

III.1.Introduction.....	39
III.2.Matériel ET Méthode	39
III.2.1.Produits chimiques.....	39
III.2.2.Verrerie de laboratoire.....	39
III.2.3.Appareillage	39
III.PARTIE A : SYNTHÈSE DE CHITOSANE.....	40
III.1.Objectif d'étude.....	40
III.2.Mode opératoire	40
III.2.1.Extraction de la chitine.....	41
III.2.1.1.Prétraitement des carapaces	41
III.2.1.2.Déminéralisation	42
III.2.1.3.Déprotéinisation.....	43
III.2.1.4.Blanchiment	43
III.2.1.5.La désacétylation de la chitine	44
III.2.2.Caractérisation du chitosane synthétisé	45
III.2.2.1.Test de solubilité	45
III.2.2.2.Le dosage conductimétrie	45
III.IPARTIE B : Modification du chitosane et élaboration des billes composites (chitosane/épluchures de pomme de terre)	46
III.1.Etapes d'élaboration des billes composites (chitosane/EPT)	46
III.1.1.Préparation de l'adsorbant	46
III.1.2.Préparation de la solution (gel) du chitosane	47
III.1.3.Préparation du mélange, gel du chitosane/EPT	47
III.1.4.Préparation des composites (Chitosane / EPT)	47
III.1.5.Teste de solubilité chitosane/EPT	48
III.2.Caractérisation des composites du chitosane	48
III.2.1.Test de solubilité	48
III.2.2.Taux d'humidité	48
III.2.3.Densité des composites	49

III.3.Point de charge nulle (pHPZC) des composites (chitosane/EPT)	49
III.4.Le spectre IRTF des composites (chitosane/EPT).....	50
III. PARTIE C : Adsorption du bleu de méthyle	50
III.1.Introduction.....	50
III.2.Caractéristiques du colorant étudié (BM)	50
III.3.Préparation de l'adsorbat «Bleu de méthylène »	51
III.4.Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	51
III.5.Etude paramétrique	52
III.5.1.Effet de la concentration initiale du bleu méthylène	52
III.5.2.Etude cinétique	52
III.5.3.Effet de la masse de l'adsorbant	52
III.5.4.Effet du pH de la solution du BM	53
III.5.5.Effet de la température.....	53
III.5.6.Effet du rapport m/v	53

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1.Introduction	55
IV.PARTIE A : SYNTHÈSE DU CHITOSANE	56
IV.1.Synthèse et caractérisation du chitosane	56
IV.1.1.Extraction de la chitine et sa transformation par voie chimique en chitosane.....	56
IV.2.Test de solubilité de la chitosane synthétisé	56
IV.3.Détermination du DDA du chitosane par dosage conductimétrie	57
IV.4.Caractérisation par la spectroscopie IRTF	58
IV.5.Densité des billes de chitosane synthétisé	59
IV.6.Taux d'humidité de chitosane synthétisée	59
IV.PARTIE B : Elaboration et caractérisation du matériau composite (chitosane/EPT).....	59
IV.1.Modification du chitosane et élaboration des billes composites (chitosane/épluchures de pomme de terre)	59
IV.1.1.Préparation de la poudre des épluchures de pomme de terre	60
IV.1.2.Préparation de la solution (gel) du chitosane	60
IV.1.3.Préparation du mélange, gel du chitosane/épluchures de pomme de terre	61
IV.1.4.Préparation des billes composites (Chitosane / EPT)	61
IV.2.Caractérisation EPT par la spectroscopie IRTF.....	61
IV.3.Caractérisation du composite (chitosane/EPT) non réticulé.....	62
IV.3.1.Test de solubilité.....	62
IV.3.2.Taux d'humidité du composite Chitosane/EPT.....	62
IV.4.Caractérisation du composite non réticulé par la spectroscopie IRTF	63
IV.5.Le pH de point de charge nulle (pHPZC)	63
IV.PARTIE C : Adsorption du bleu de méthyle.....	64
IV.1.Adsorption du bleu de méthylène par les biomatériaux.....	64
IV.1.1.Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	65
IV.2.Etude paramétrique	65
IV.2.1.Effet du temps de contact (cinétique d'adsorption).....	65
IV.2.2.Effet de masse d'adsorbant sur l'adsorption	66
IV.2.3.Effet de la concentration initiale du colorant bleu méthylène.....	66
IV.2.4.Effet du pH initial de la phase aqueuse	66

Table des matières

IV.2.5.Effet du rapport m/v	67
IV.2.Etude paramétrique	67
IV.2.1.Effet du temps de contact (cinétique d'adsorption).....	67
IV.2.2.Effet de masse d'adsorbant sur l'adsorption	68
IV. 2.3.Effet de la concentration initiale du colorant bleu méthylène.....	68
IV .2.4.Effet du pH initial de la phase aqueuse	68
IV.2.5.Effet du rapport m/v	69
IV.2.6.Effet de température	70
IV.3.Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants sur les BIOMATERIAUX	70
IV.3.1.GRANDEUR THERMODYNAMIQUE	72
IV.4.Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène	73
IV.5.CONCLUSION.....	80

