

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Réalisé par

M^{elle} GACEM Louiza

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Modification par voie physique et par voie chimique du chitosane synthétisé à partir de la chitine obtenue des carapaces de crevettes.

Déposé : le 23 / 09 / 2021

Devant le jury :

Mr AOUDJIT	Farid	MCA	UAMO	Président
Mme BETTAYEB	Souhila	MAA	UAMO	Examinatrice
Mme BENHOURIA	Assia	MCB	UAMO	Examinatrice
Mme MERAKCHI	Akila	MCB	UAMO	Promotrice

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de génie des procédés au niveau de l'Institut de Technologie de l'université AMO de Bouira sous l'encadrement de Madame **MERAKCHI Akila**, Maitre de conférences à l'Université de Bouira que je tiens à remercier très vivement de m'avoir encadrée, aidée et apportée son soutien pour accomplir ce projet de fin d'étude tout en ayant bénéficié d'une partie de son savoir-faire, de son expérience et précieux conseils sans lesquels je n'aurais pas pu terminer ce travail. Ses connaissances prodiguées constamment ont été extrêmement constructives tout au long de mon travail.

J'exprime mes respectueux remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement tout le personnel administratif, techniciens-ingénieurs de l'institut de technologie Madame **Rachida, Fatima** et particulièrement Madame **Houria** pour son aide, sa disponibilité, sa gentillesse, et son soutien morale.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du laboratoire de (ST SNV) et surtout à Madame **DAHMANI Khalida** pour son aide et sa motivation.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée de loin ou de près pour réaliser ce travail.

Dédicace

A ma chère mère

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A mon cher père

Ce travail est dédié à mon père, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. Mon père qui trouvera aujourd'hui le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

A mes frères et sœurs et leurs enfants

A mes oncles et tantes

A ma chère copine et sœur Hennaoui Reyan,

Que je remercie infiniment pour les moments agréables qu'on a passé et je lui souhaite tout le bonheur et la réussite dans sa vie.

À mes très chers amis pour leurs aides et soutiens.

SARI Imene, KHALFI Iman, ATOUI Ferial

Chapitre I

Figure I. 1 : Structure chimique du chitine	5
Figure I. 2 : Structure chimique du chitosane	5
Figure I. 3 : Désacétylation de la chitine, formation du chitosane	7
Figure I. 4 : Méthode de production de la chitine et du chitosane	8

Chapitre II

Figure II. 1 : Différentes formes de chitosane modifié physiquement	16
Figure II. 2 : Structure et modification chimique du chitosane	18

Chapitre III

Figure III. 1 : Carapaces de crevettes avant et après broyage.	25
Figure III. 2 : Déminéralisation des carapaces de crevettes par HCL 2N.	26
Figure III. 3 : Déprotéinisation par NaOH 1N.....	27
Figure III. 4 : Blanchiment par H ₂ O ₂	27
Figure III. 5 : Dosage pH-métrique du chitosane	29
Figure III. 6 : Préparation de la poudre de marc de café.	31
Figure III. 7 : Préparation d'hydrogel du chitosane vierge.....	32
Figure III. 8 : Préparation du mélange (hydrogel du chitosane/marc de café)	32
Figure III. 9 : Formation des billes composites (Chitosane / Marc de café)	33
Figure III. 10 : Réticulation des billes ; (a) : chitosane, (b) : composite (chitosane/marc de café)	34
Figure III. 11 : Séchage des billes réticulées ; (a) : billes chitosane, (b) : billes composites (chitosane/marc de café).....	35
Figure III. 12 : Méthode de détermination des masses volumiques des billes par gravimétrie	36
Figure III. 13 : Mesure du diamètre des billes humides à l'aide d'un pied à coulisse; (a) : billes chitosane, (b) : billes composites (chitosane/Mar de café).	36
Figure III. 14 : Analyse IRTF	37

Chapitre IV

Figure IV. 1 : : Réaction de neutralisation du chitosane par NaOH.....	40
Figure IV. 2 : Dosage pH-métrique du chitosane par NaOH.	40
Figure IV. 3 : Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chitosane	41
Figure IV. 4 : Spectre IR du chitosane.	42

Figure IV. 5 : Photographie numérique d'une bille du chitosane.	44
Figure IV. 6 : Photographie numérique d'une bille composite (chitosane/marc de café)	45
Figure IV. 7 : Réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine.....	46
Figure IV. 8 : Photographie numérique des billes du chitosane et les billes composites (chitosane/marc de café) réticulées par l'épichlorohydrine.	46
Figure IV. 9 : Histogrammes de tailles pour des billes (A) : du chitosane réticulées ; (B) : du chitosane non réticulées modélisés par une gaussienne (lignes continues).	49
Figure IV.10 : Histogrammes de tailles pour des billes (C) : composites (chitosane/marc de café) réticulées ; (D) : composites (chitosane/marc de café) non réticulées modélisés par une gaussienne (lignes continues).....	49
Figure IV. 11 : Points de charge nulle des : (A) billes du chitosane réticulées et (B) billes composites réticulées (chitosane/marc de café)	50
Figure IV. 12 : Spectre IRTF des billes du chitosane non réticulées	51
Figure IV. 13 : Spectre IRTF des billes du chitosane réticulées.	52
Figure IV. 14 : Spectre IRTF de la poudre du marc de café	53
Figure IV. 15 : Spectre IRTF des billes composites (chitosane/marc de café) non réticulées.	54
Figure IV. 16 : Spectre IRTF des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées.....	55

Chapitre I

Tableau I. 1: Principales sources de chitine.....	4
Tableau I. 2 : Principales applications du chitosane	12
Tableau I. 3 : Avantages et inconvénients des adsorbants à base du chitosane.....	15

Chapitre IV

Tableau IV. 1: Rendements des différentes étapes d'extraction et de transformation de la chitine en chitosane	39
Tableau IV. 2 : Test de solubilité du chitosane.....	39
Tableau IV. 3 : Principales bandes d'absorption IR du chitosane synthétisé et leurs groupements attribués	42
Tableau IV. 4: Variation de la sphéricité des billes gélifiées en fonction de la concentration en chitosane.....	43
Tableau IV. 5 : Influence de la concentration du chitosane et de la quantité de la poudre de marc de café ([NaOH] = 1M) sur l'obtention et la morphologie des billes composites.	44
Tableau IV. 6 : Tests de solubilité des billes non réticulées.	47
Tableau IV. 7 : Tests de solubilité des billes réticulées..	47
Tableau IV. 8 : Taux d'humidité des billes non réticulées... ..	48
Tableau IV. 9 : Taux d'humidité des billes réticulées... ..	48
Tableau IV. 10 : Densité des billes du chitosane... ..	48
Tableau IV. 11 : Diamètre moyen (d_0) et polydispersité σ des billes du chitosane.....	50

DDA : Degré de désacétylation.

MDa : Mégadalton.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction 1

Chapitre I : Généralités sur le chitosane

I.1. Présentation de la chitine et du chitosane 3

 I.1.1. Historique..... 3

 I.1.2. Sources 3

I.2. Structure chimique 5

I.3. Préparation du chitosane à partir de la chitine 6

 I.3.1. Extraction de la chitine 6

 I.3.2. Obtention du chitosane..... 7

I.4. Propriétés du chitosane 9

 I.4.1. Degré de désacétylation (DD)..... 9

 I.4.2. Cristallinité..... 9

 I.4.3. Solubilité 9

 I.4.4. Poids moléculaire 10

 I.4.5. Viscosité..... 10

 I.4.6. Autres propriétés physico-chimiques..... 11

 I.4.7. Propriétés biologiques..... 11

I.5. Applications générales du chitosane 11

I.6. Applications du chitosane dans les traitements des eaux..... 13

Chapitre II : Modification du chitosane

II.1. Modification du chitosane 15

 II.1.1. Modification physique 16

 II.1.2. Modification chimique..... 17

II.2. Applications du chitosane modifié 19

II.2.1. Relargage de principes actifs pharmaceutiques.....	19
II.2.2. Ingénierie tissulaire.....	19
II.2.3. Agent antimicrobien et autres applications biomédicales.....	19
II.2.4. Application du chitosane modifié dans le traitement des eaux.....	20

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériel	24
III.1.1. Produits chimiques	24
III.1.2. Appareillage	24
III.2. Méthodes	25
Partie A : Synthèse et caractérisation du chitosane.....	25
III.2.1. Synthèse et caractérisation du chitosane	25
III.2.1.1. Procédé d'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes.....	25
III.2.1.2. Synthèse du chitosane par désacétylation de la chitine.....	28
III.2.1.3. Caractérisation du chitosane synthétisé.....	28
Partie B : Elaboration et caractérisation des billes de chitosane et des billes composites à base de chitosane et de marc de café	30
III.2.2. Synthèse des billes de chitosane pur non modifiées	30
III.2.3. Synthèse des billes composites (chitosane / marc de café)	31
III.2.4. Synthèse des billes de chitosane et des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine.....	33
III.2.4.1. Caractérisation des billes élaborées.....	34

Chapitre IV: Résultats et discussions

Partie A : Synthèse et caractérisation du chitosane.....	38
IV.1. Synthèse et obtention du chitosane	38
IV.2. Caractérisation du chitosane	39
IV.2.1. Test de solubilité	39
IV.2.2. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par dosage pH-métrique ..	40

IV.2.3. Caractérisation par la spectroscopie IRTF	41
Partie B : Synthèse et caractérisation des billes du chitosane et des billes composites à base du chitosane et de marc de café.....	43
IV.3. Synthèse et caractérisations des billes du chitosane et des composites (chitosane/marc de café).....	43
IV.3.1. Formation des billes du chitosane	43
IV.3.1.1. Expériences préliminaires	43
II.3.1. Formation des billes composites (chitosane/marc de café) non réticulées chimiquement	44
IV.3.3. Synthèse des billes du chitosane et des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine	45
IV.3.4. Caractérisation des billes élaborées	47
Conclusion	56

Introduction

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

La pollution de l'eau est un problème majeur qui présente un vrai danger pour la vie humaine et la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées mais intimement liées à l'activité humaine : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles.

Le développement de nouvelles technologies plus vertes et plus propres pour le traitement de l'eau est devenu l'un des plus grands défis dans ce domaine pour la génération à venir [1, 2]. Ces technologies doivent être pensées dans le contexte de l'ingénierie verte en réalisant des procédés ou des matériaux sans formation de produits nocifs dans toutes les phases de conception et d'exploitation du traitement, et en tenant compte de leur fin de vie et de la possibilité de valorisation des déchets.

L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et la possibilité de les produire à partir de sources renouvelables. Les polysaccharides font partie de cette famille, ce sont des matériaux d'une importance sans cesse croissante pour l'industrie. Leurs propriétés exceptionnelles expliquent l'engouement pour ces macromolécules naturelles extraites de différentes origines (marine, végétale ou microbienne).

Ces biopolymères, à très bon marché, peuvent participer à l'élaboration de nombreux produits commerciaux à haute valeur ajoutée. Un des plus biomatériau polyvalent, le chitosane qui est obtenu à partir de la chitine extraite commercialement des carapaces de crustacés (et plus partiellement des crevettes), par une série de traitement acido-basique [3]. Le chitosane possède un fort potentiel dans le traitement des eaux en raison de son caractère polycationique [4] et chélatant [5] ainsi dans l'alimentation et nutrition, produits pharmaceutiques, biotechnologie, science des matériaux, agriculture et protection de l'environnement [6] grâce aux propriétés 3B : biocompatibilité, biodégradabilité et biomimétisme [7]. Ses propriétés uniques sont dues à la présence de groupements hydroxyles (OH) et les groupements amine (NH₂).

Il y a aussi l'avantage supplémentaire d'être convertis en une variété de biomatériaux modifiés pour utilisations finales spécifiques.

Dans le contexte où s'inscrit ce travail, nous avons tenté d'atteindre l'objectif, qui consiste à développer un nouveau matériau à base de chitosane modifié physiquement et chimiquement par réticulation.

A cet effet, l'élaboration de ce mémoire est composée de quatre chapitres : Une partie théorique constitue le premier chapitre qui est consacré à décrire le chitosane et ses propriétés physico-chimiques ainsi que ses principales applications. Le deuxième chapitre, présente les différentes méthodes de modification envisagées pour améliorer les propriétés de chitosane et ses applications intéressantes dans plusieurs domaines principalement dans le traitement des eaux. Le troisième chapitre englobe les différents matériels et méthodes utilisés pour réaliser ce travail qui a comme premier objectif, la valorisation des co-produits marins à savoir les carapaces de crevettes pour extraire la chitine et la convertir par la suite en chitosane par désacétylation. Le deuxième objectif est la préparation des billes par modification et réticulation du chitosane ainsi synthétisé. Le quatrième chapitre qui est le dernier chapitre de ce manuscrit regroupe les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions nécessaires.

Et enfin une conclusion générale sera présentée pour récapituler les différents résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur le chitosane

Ce chapitre expose une présentation des généralités sur la chitine et le chitosane, leurs structures chimiques, leurs traitement et transformations ainsi que les propriétés du chitosane et ses différentes applications à l'échelle industrielle, agricole et notamment dans les traitements des eaux.

I.1. Présentation de la chitine et du chitosane

I.1.1. Historique

La chitine a été découverte pour la 1^{ère} fois en 1811 par le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France). Il l'a isolé à partir d'un certain type de champignon. 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) [8].

Le chitosane a été découvert en 1859 par C. Rouget en traitant la chitine avec du KOH concentré à température élevée [9]. Ce produit a pu être dissout dans les acides. Cependant, seulement en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [8].

A partir des années 1970, la chitine et le chitosane ont commencé à susciter un intérêt réel en raison des grandes quantités de déchets que produisaient les conserveries de crustacés [10]. Les gouvernements, notamment américain et japonais, ont alors cherché à valoriser ces déchets et ont lancé les 1^{ers} programmes de recherches.

I.1.2. Sources

La chitine est un composant d'origine naturelle issue de la biomasse, elle est produite par des insectes (blattes, coléoptères, fourmis), les arachnides (scorpions, araignées), les animaux marins (crabes, crevettes, homards, langoustines, calamars) et les champignons [11].

Le tableau suivant (tableau I.1) résume les principales sources de chitine

Tableau I. 1: Principales sources de chitine [4].

Sources	Sites de présence	Teneur en chitine (%)
Arthropodes : – Crustacés – Insectes – Arachnides	– Exosquelette – Cuticules	2 - 72
Mollusque : – Seiches – Pieuvres/calamars	– Coquille	6 - 40
Pogonophores	– Tubes	33
Onidaires	– Capsules d'œuf – Membranes	3 - 30
Annélides : – Sangsue – Lombric	– soies	0,2 - 38
Brachiopodes	– Cuticules – Coquilles	4 - 30
Champignons : – Levures – Ascomycètes – Pénicillium – Chytridiacés	– Paroi cellulaire – Tige – Spore	3 - 20

Le chitosane est un polymère naturel de la famille des polysaccharides, il est principalement dérivé de la chitine, et obtenu par N-desacétylation en milieu alcalin concentré. Il se trouve aussi chez certains champignons et certains insectes, mais son abondance est beaucoup moins étendue que celle issue de la chitine [12].

I.2. Structure chimique

La chitine est le deuxième produit naturel le plus omniprésent polysaccharide après la cellulose sur terre et est composé de 2-acétamido-2-désoxy-β (1-4) D-glucose1 (N-acétylglucosamine) (Figure I.1). Il est souvent considéré comme un dérivé de la cellulose, même s'il ne se produit pas dans les organismes produisant de la cellulose. Il est structurellement identique à la cellulose, mais il a des groupements acétamide (-NHCOCH₃) aux positions C-2. De même le dérivé principal de la chitine, le chitosane est un polymère linéaire d'un 2-amino-2-désoxy-β (1-4) β-D-glucopyranose et est facilement dérivé par N-désacétylation, et est par conséquent un copolymère de N-acétylglucosamine et de glucosamine (Figure I.2). On estime que la chitine est produite annuellement presque autant que la cellulose. Il est devenu d'un grand intérêt non seulement en tant que ressource sous-utilisée mais aussi comme nouveau biomatériau fonctionnel de haut potentiel dans divers domaines et les progrès récents en la chimie de la chitine sont assez importantes [13].

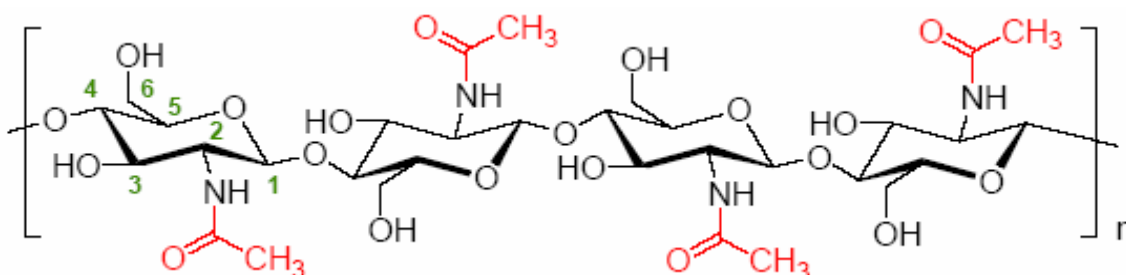


Figure I. 1 : Structure chimique de la chitine [14].

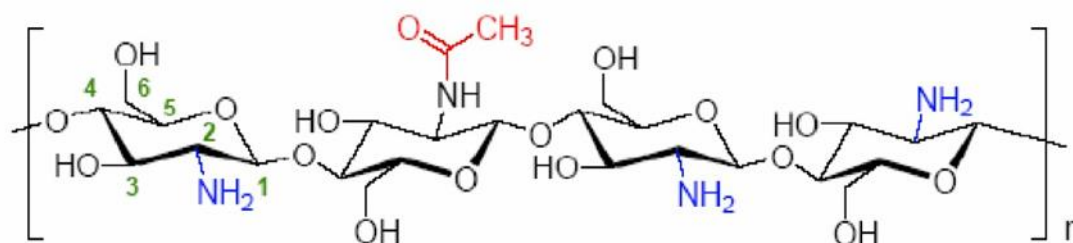


Figure I. 2 : Structure chimique du chitosane [14].

I.3. Préparation du chitosane à partir de la chitine

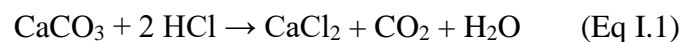
I.3.1. Extraction de la chitine

La production de chitine repose sur la purification de la matière première. Cette dernière est soumise à un traitement acide pour la déminéralisation, un traitement alcalin pour la déprotéinisation et l'ajout d'un agent oxydant pour la décoloration. Il est important de bien préparer la matière première pour ne pas dégrader la chitine.

- **Déminéralisation**

Les carapaces de crustacés sont soumises après broyage à un traitement acide pour extraire les sels inorganiques, principalement le carbonate de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique à des concentrations de 1 à 10 mol.l⁻¹. La durée de traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante [15].

La décalcification des carapaces se produit selon la réaction suivante :



- **Déprotéinisation**

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca (OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄, de concentrations de 0,1 à 5 mol/l. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-140°C). No et Meyers [16] ont rapporté que la proportion du solide à la solution alcaline allant de 1:10 à 1:20 (w/v) est recommandée pour que l'élimination des protéines soit efficace.

- **Blanchiment**

A la fin de ces deux traitements (déprotéinisations et déminéralisation), il peut subsister une coloration due à des pigments incomplètement éliminés [17], on effectue alors une étape de décoloration par un agent oxydant (KMNO₄, NaOCl ou H₂O₂) avec un risque de dépolymérisation et/ou oxydation des unités situées aux extrémités de la chaîne polymérique.

I.3.2. Obtention du chitosane

La désacétylation de la chitine, qui consiste à substituer le groupement acétyle par un atome d'hydrogène, donne du chitosane comme résidu. Si l'étape de désacétylation est répétée plus d'une fois, le DDA peut atteindre les 95-96%. Si une désacétylation complète est obtenue après plusieurs étapes du processus, la longueur des chaînes devient relativement petite à la fin du traitement [18].

Cette étape est effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40-50 %) à une température ≥ 100 °C, pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine [16].

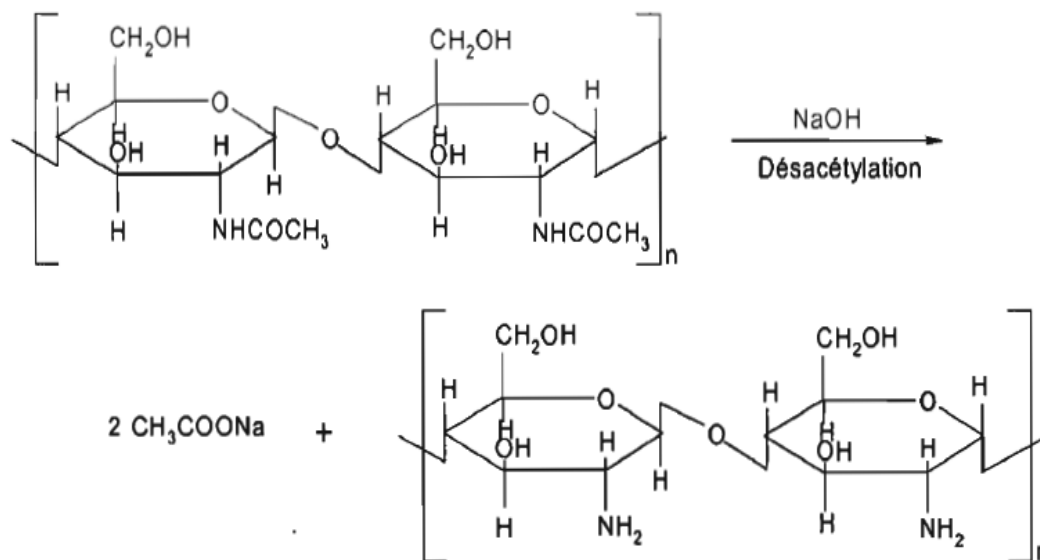


Figure I. 3 : Désacétylation de la chitine, formation du chitosane [10].

La procédure générale d'obtention du chitosane à partir de la chitine est résumée dans la figure suivante.

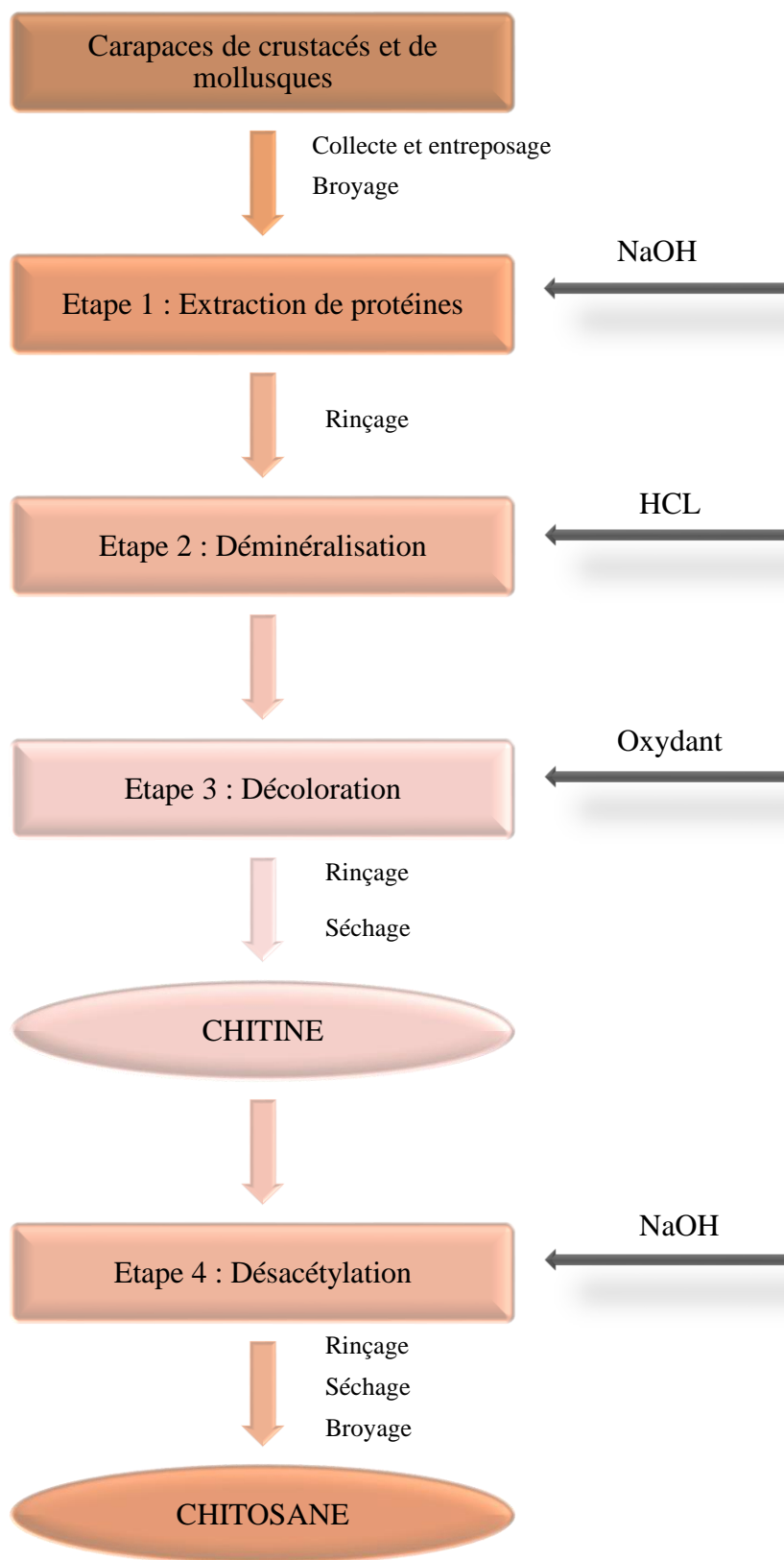


Figure I. 4 : Méthode de production de la chitine et du chitosane.

I.4. Propriétés du chitosane

I.4.1. Degré de désacétylation (DD)

Le traitement alcalin de la chitine conduit généralement à une désacétylation partielle. Le degré de désacétylation (DD) du chitosane est extrêmement important car il a une influence sur les propriétés des chaînes macromoléculaires des polymères et leur comportement en solution [19] comme la solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaires, la conformation du polymère et par conséquent la viscosité des solutions.

Plusieurs méthodes pour déterminer le degré de désacétylation ont été élaborées, des plus simples, comme le titrage pH-métrique, la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie infrarouge, l'analyse élémentaire, aux complexes qui nécessitent un équipement compliqué et coûteux, comme la spectroscopie RMN 1H et la spectroscopie RMN 13C. Dans la même méthode, il existe généralement de nombreuses procédures analytiques pour effectuer des mesures et des calculs et de nombreuses façons d'interpréter les résultats [20].

I.4.2. Cristallinité

Le chitosane a différentes formes polymorphiques et une structure semi cristalline due aux liaisons d'hydrogène inter- et intra-moléculaire. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) [21].

Ces différentes formes de polymorphismes de la chitine et du chitosane peuvent être identifiées, entre autres, par résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie IR et diffraction de rayons-X [22,23].

I.4.3. Solubilité

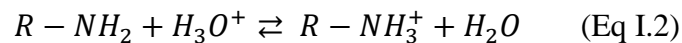
Le chitosane peut se solubiliser dans des solutions acides ($\text{pH} < 6,0$), mais est insoluble dans l'eau, les solvants organiques et les bases aqueuses. En effet, le chitosane est une base forte et possède des groupes d'amines primaires avec un pK_a égal à 6,3. À cause de la présence des groupes amines, la charge et les propriétés du chitosane vont varier avec le pH [24].

Lorsque le pH est faible, les amines subissent une protonation et deviennent chargées positivement, le chitosane devient alors un polyélectrolyte cationique hydrosoluble. Il est d'ailleurs le seul polycation d'origine naturelle.

Il est alors préférable d'utiliser un chitosane au DDA supérieur à 70 % pour avoir une solubilité minimale de celui-ci. La solubilité est aussi dépendante de la nature de l'acide utilisé, de la force ionique et de la distribution des groupes acétyl sur la chaîne macromoléculaire [4].

Le solvant le plus couramment utilisé pour la dissolution du chitosane est l'acide acétique en solution aqueuse

Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent une dissolution facile dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupes amines suivant l'équilibre [25] :



I.4.4. Poids moléculaire

Le poids moléculaire du chitosane joue un rôle important dans la détermination de sa bioactivité [26]. Le chitosane est un polymère qui peut atteindre des poids moléculaires (PM) élevés, atteignant jusqu'à 1-3 MDa dans le cas de produits extraits par des processus contrôlés d'extraction et de désacétylation. Le PM va affecter la solubilité du chitosane et ses propriétés rhéologiques (notamment sa viscosité). Cela peut influencer significativement sur les propriétés du polymère en solution [3].

I.4.5. Viscosité

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [27]. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) [28], du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) [29] et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée).

Pour la mesure de la viscosité, une équation de Mark-Houwink a pour but d'accéder au poids moléculaire moyen [30] :

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (\text{Eq I.3})$$

Où :

$[\eta]$: viscosité intrinsèque [cm^3 / g]

\bar{M}_v : masse moléculaire moyenne en viscosité [g / mol],

K, a : constantes viscosimétriques dépendant du type de solvant, du polymère et de la température.

I.4.6. Autres propriétés physico-chimiques

- Solubilité dans divers milieux / solutions aqueuses.
- Viscosité, multifonctionnalité, polyélectrolyte.
- Comportement, formation de polyoxysel, flexibilité.
- Capacité à former un gel, une membrane, un film, des billes, etc.
- Chélation des métaux, propriétés optiques.

I.4.7. Propriétés biologiques

- Non-toxicité, biodégradabilité.
- Biocompatibilité.
- Antimicrobien, antioxydant.
- Anticholestérolémique, anti-inflammatoire.
- Analgésique, hémostatique.
- Amplificateur d'adsorption, granulation et cicatrice.
- Formation, activation des macrophages.

I.5. Applications générales du chitosane

Le tableau I.2 présente les principales applications du chitosane

Tableau I. 2 : Principales applications du chitosane [31].

Domaine d'exploitation	Applications
Biomedical	<ul style="list-style-type: none"> - Sutures chirurgicales - Implants dentaires - Peaux artificielles - Reconstructions osseuses
Agriculture	<ul style="list-style-type: none"> - Mécanisme défensive - Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	<ul style="list-style-type: none"> - Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds, colorants etc.) - Diminution de la turbidité - Diminution des odeurs - Bactericides
Alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> - Non digestible (diète aux fibres) - Hypocholestérolémiant - Agent de conservation <ul style="list-style-type: none"> - Stabilisateur - Antimicrobien - Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> - Crèmes - Traitement de l'acné - Produits hydratants <ul style="list-style-type: none"> - Formulation de dentifrices - Formulation de shampoings
Biopharmaceutique	<ul style="list-style-type: none"> - Immunostimulants Antitumoraux Anticoagulants Bactériostatiques <ul style="list-style-type: none"> - Libérations contrôlées (matrices)

I.6. Applications du chitosane dans les traitements des eaux

Le chitosan peut être utilisé dans plusieurs domaines d'application, notamment le traitement de l'eau, technologies pharmaceutiques et de santé, durabilité de l'environnement, tissus, bio-ingénierie, cosmétiques, fabrication d'aliments et développement agricole [32].

Sewvandi et Adikary [33] ont déclaré que la distribution considérable de la taille des pores du chitosan contribue à ses caractéristiques de liaison uniques pour les ions métalliques, y compris le cadmium, cuivre, plomb, mercure, zinc et chrome. De plus, le chitosane réduira la concentration d'ions métalliques proche de zéro [34]. Le mécanisme d'adsorption du chitosane sur les ions métalliques serait due à la présence d'amine. Ce groupe active une liaison de coordination d'ions métalliques à une valeur proche de 0 [33, 35]. Le lien est établi entre les paires d'électrons sans azote dans le groupe amine et les orbitales vides du métal.

Quel que soit le processus et la manière (chélation vs attraction électrostatique), l'adsorption d'un métal par le chitosane repose sur le pourcentage d'unités désacétylées (groupe des amines libres), la taille de la matrice polymère, la nature cristalline, la masse moléculaire, le conditionnement du polymère, l'attributs structurels du chitosane, pH de la solution, nature et quantité d'acide utilisé pour la solution, la concentration de la solution, la sélectivité des ions métalliques et la spéciation.

Le chitosane possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux : Pd > Au > Pt > Cu > Ni > Zn > Mn > Pb > Co > Cr > Cd > Ag, avec une affinité plus ou moins grande et variable selon le pH, la force ionique et la présence d'autres métaux qui entrent en compétition. Plusieurs technologies exploitent ainsi ces propriétés afin de décontaminer les eaux usées, notamment les membranes en gel, l'ultrafiltration avec complexe métal-chitosane, l'osmose inverse, la nanofiltration et la pervaporation [36].

Plusieurs études démontrent que le chitosane est un agent coagulant et flocculant efficace dans le traitement des eaux usées industrielles (production de volailles, d'oeufs, de fromage, de viande, de gâteaux aux fruits, de fruits de mer, etc.) [37]. Des réductions de 70 à 98 % de la teneur en MES et de 55 à 80 % la demande chimique en oxygène (DCO) ont été observées pour ces eaux usées [38]. Le chitosane peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres coagulants, tels les sels métalliques d'aluminium ou de fer. Le procédé de coagulation-floculation par ajout de chitosane est actuellement utilisé dans la moitié des cas de traitement

d'eaux usées au Japon, et selon une proportion variable dans certains autres pays asiatiques [39].

Les effluents colorés (ou les agents de teintures : pigments et colorants) se rencontrent souvent sous forme parfaitement dissoute (et non plus sous forme d'aloïdes) et peuvent présenter une affinité pour le chitosane [40].

Le procédé le plus classique de traitement des effluents colorés par le chitosane consiste en une adsorption des composés anioniques (typiquement les colorants portant des groupements sulfoniques) sur les fonctions aminées protonées en milieu acide par un mécanisme d'attraction électrostatique ou d'échange d'ions [41 - 44].

Il convient toutefois de noter que ce mécanisme d'échange ionique et/ou d'attraction électrostatique peut également se produire directement en solution entre le colorant et le chitosane dissout.

Le tableau suivant présente les avantages et les et inconvénients des adsorbants à base du chitosane.

Tableau I. 3 : Avantages et inconvénients des adsorbants à base du chitosane [45,46].

Adsorbant	Avantages	Inconvénients
Matériau à base du Chitosane	<ul style="list-style-type: none"> - Polymère naturel peu coûteux - Doux pour l'environnement - Capacités exceptionnelles pour les liaisons métalliques et les colorants - Rendement et sélectivité élevés en détoxification des solutions très diluées ou concentrées - Excellentes propriétés de diffusion - Régénération facile. 	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorbant non poreux. - Capacité de sorption dépendant de l'origine du polysaccharide et du degré de désacétylation - Dépend du pH - Exige la modification chimique pour améliorer sa capacité d'adsorption. - Basse affinité pour les colorants basiques

Conclusion

La chitine et le chitosane sont des aminopolysaccharides naturels avec des structures uniques et des propriétés intéressantes telles que la biocompatibilité et la biodégradabilité ; ils sont non toxiques, ont une large gamme d'applications, et les sources de matières premières pour leur production sont illimitées. Ce sont des biopolymères les plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût. Actuellement, il est connu que la chitine et le chitosane (collectivement appelés les substances chitineuses), sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable.

Chapitre II

Modification du chitosane

Les applications de la poudre du chitosane sont limitées en raison que cette dernière ne peut pas être utilisée pratiquement dans les colonnes où la phase mobile est aqueuse, à cause de sa haute cristallinité et hydrophobie qui augmentent sa résistance à débit de solvant, taux de transfert de masse, colmatage des colonnes et chutes de pression élevées qui, par conséquent, entraîne des coûts d'exploitation plus élevés. Deux autres facteurs, la faible surface spécifique et la faible porosité diminuent également la capacité et le taux d'adsorption, car l'accès aux sites d'adsorption intérieurs sera restreint [46].

Dans les poudres de chitosane, tous les sites d'adsorption (groupes amino et hydroxyle) ne sont pratiquement pas actifs ou accessibles pour les adsorbats [47]. Les grosses molécules d'adsorbat ne peuvent pas accéder au réseau de la poudre de chitosane pendant le processus d'adsorption. De plus, l'encombrement stérique est augmenté avec l'augmentation de la saturation due au tassement des particules de chitosane. Aussi, la mesure des adsorbats avec des techniques de spectroscopie est difficile sans séparation des solides et phases de solution (par exemple, par filtration ou centrifugation) car les particules de chitosane peuvent interférer.

Les inconvénients et les restrictions de l'utilisation des poudres de chitosane impliquent que cette forme de matériau ne peut pas être approprié comme adsorbant. Pour surmonter ces obstacles, la poudre de chitosane est soumise à des tests physiques et/ou modifications chimiques en convertissant la poudre en différentes formes.

II.1. Modification du chitosane

Le chitosane présente de graves limitations, à savoir une stabilité chimique et mécanique inférieure (en raison de la nature hydrophile), une sensibilité au pH élevée et une solubilité dans la plupart des acides organiques, une faible surface spécifique sans porosité. Ainsi pour élargir son domaine d'application, plusieurs tentatives de modification physique et chimique pour obtenir des biocomposites / nanocomposites ont été menées [48].

Ce matériau peut être modifié de manière relativement facile par voie physique ou par voie chimique (réticulation, greffage de groupement fonctionnel spécifique).

Ces modifications ont pour but ;

- D'augmenter les performances de fixation (augmenter les sites fonctionnels)

- D'améliorer la sélectivité (en apportant des groupements spécifiques qui conduisent éventuellement à changer le mécanisme de fixation).
- D'accélérer le mécanisme de transfert (en minimisant la résistance au mécanisme de transfert)
- Stabiliser le matériau (en limitant la dégradation ou la solubilisation du polymère).
- Étendre le champ d'application du bioadsorbant (en modifiant en particulier la plage de pH).

II.1.1. Modification physique

Cette modification a été réalisée par diverses techniques pour obtenir un polymère accompli sous forme de poudres, billes, flocons, nanoparticules, hydrogels, films, fibres et membranes.

Le chitosane est d'abord mis en solution en milieu acide, souvent en milieu acide acétique. Il est ensuite extrudé dans un fluide (air, gaz, solution...) au travers d'une aiguille à débit relativement lent pour préparer des billes de gel ou au travers d'une filière à débit plus élevé pour préparer des fibres [49]. La membrane peut également être synthétisée par traitement du chitosane avec de l'acide acétique où la solution est versée dans une boîte de Pétri et une fois le solvant évaporé, la membrane est neutralisée avec de l'hydroxyde de sodium [50].

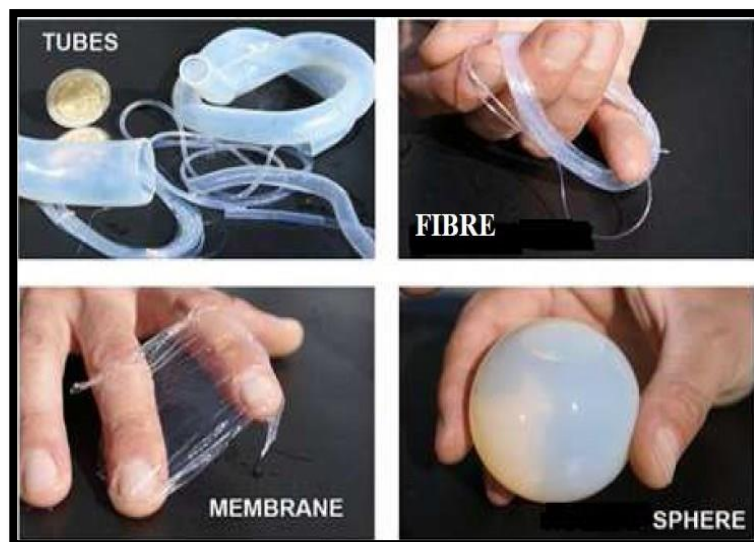


Figure II. 1: Différentes formes de chitosane modifié physiquement.

L'un des moyens attrayants de modification physique est de fournir de nouveaux caractères souhaitables au chitosane et de synthétiser des biocomposites à base de chitosane ou en mélangeant du chitosane avec le support ou en mélangeant la matrice de réinformation [51], au moins deux polymères sont mélangés pour obtenir un nouveau matériau avec différentes propriétés des composants individuels. La miscibilité et la compatibilité entre les polymères mélangés sont déterminées par leurs propriétés mécaniques et thermiques [52]. Le procédé de mélange est efficace dans une application pratique en raison de sa simplicité de fonctionnement et de la disponibilité de divers composés organiques et polymères naturels. Le mélange permet le large éventail de propriétés par l'union des deux composants, à savoir le chitosane et la matrice de renforcement pour obtenir des biopolymères physiquement et chimiquement stables requis pour les applications spécifiques [48].

II.1.2. Modification chimique

Ce type de modification représente l'application de divers traitements chimiques tels que la réticulation, la sulfonation, la carboxyméthylation, la dépolymérisation, la nitration, l'alkylation, la sulfonation, la phosphorylation, la formation de bases de schiff, l'acylation et la copolymérisation par greffage. Divers nouveaux dérivés de chitosane extensifs peuvent être obtenus par des modifications chimiques. La modification chimique a deux objectifs principaux : (1) améliorer les propriétés d'adsorption des polluants et (2) améliorer la stabilité du chitosane dans l'eau ou en milieu acide. La modification chimique incorpore les différents groupes fonctionnels dans le chitosane peut impliquer le groupe $-NH_2$ en position C-2 (réactions spécifiques) ou des groupes $-OH$ en positions C-3 et C-6 (réactions non spécifiques) [53].

Les différents réactifs de liaison tels que le glyoxal, le formaldéhyde, le glutaraldéhyde, l'épichlorohydrine sont couramment utilisés pour modifier le chitosane. Les propriétés chimiques du produit après réticulation sont relativement stables, insoluble dans les acides et les bases, et pourrait être utilisé comme support pour l'adsorption de résines, de médicaments ou d'enzymes immobilisées, d'adsorbants de métaux lourds, etc [54].

La copolymérisation par greffage est également une méthode prometteuse qui permet la liaison covalente entre les groupes fonctionnels greffés sur la colonne vertébrale de chitosane. Les objectifs du greffage de nouveaux groupes fonctionnels sur le chitosane sont de modifier la gamme de pH et les sites d'adsorption afin d'améliorer la sélectivité d'adsorption pour le polluant cible [48].

La figure suivante présente la structure du chitosane et dérivés.

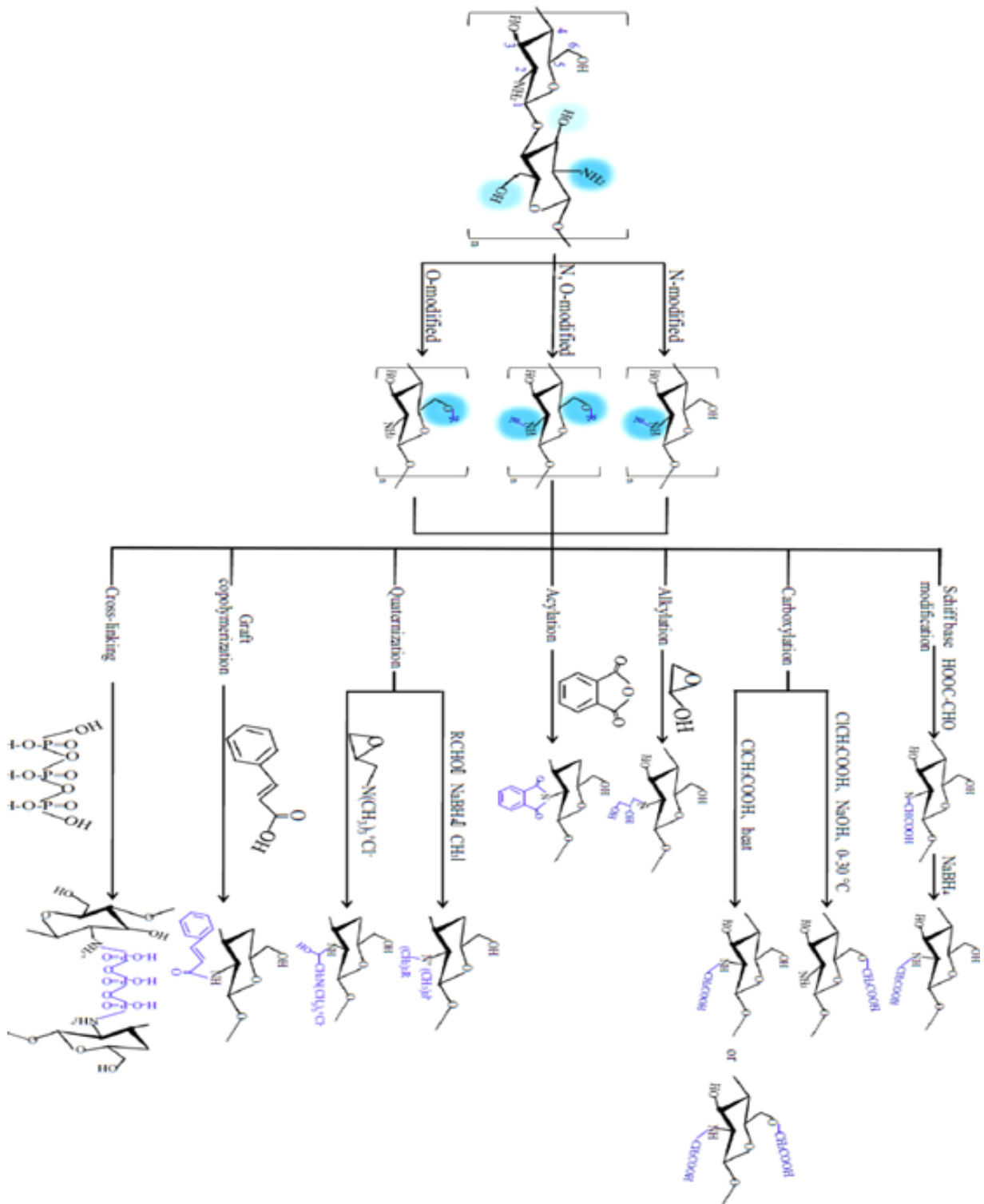


Figure II. 2 : Structure et modification chimique du chitosane [54].

II.2. Applications du chitosane modifié

Les applications potentielles des chitosanes modifiées dans des domaines aussi importants, le relargage de principes actifs, l'ingénierie tissulaire et le biomédical vont être à présent discutées. Quelques perspectives seront également abordées.

II.2.1. Relargage de principes actifs pharmaceutiques

Le chitosane possède des caractéristiques biologiques intéressantes comme la sensibilité au pH, la non-toxicité et la biocompatibilité [55,56], ce qui en fait un candidat idéal pour les applications biopharmaceutiques.

D'ailleurs le chitosane est biodégradable et métabolisé par certains enzymes humains comme le lysozyme [55]. Le chitosane peut être utilisé comme vecteur pour transporter et libérer des substances médicamenteuses. Dans ce type d'application il est important que le chitosane soit hydrosoluble et chargé positivement. Ces propriétés lui permettent d'interagir avec des polymères chargés négativement (les protéines par exemple).

Des particules de chitosane greffé par l'acide poly (acrylique) ont été proposées comme transporteur de médicaments et de protéines [57].

Kumbar et al. [58] ont préparé des microsphères réticulées du chitosane utilisées pour encapsuler l'indométacine, un anti-inflammatoire non-stéroïdien utilisé dans le traitement de l'arthrite.

II.2.2. Ingénierie tissulaire

Dans le domaine de l'ingénierie tissulaire, les recherches sont actuellement basées sur l'utilisation de vecteurs non viraux poreux comme les matrices de chitosane modifié pour la reconstitution des tissus. Récemment, le chitosane et ses dérivés ont été décrits comme de bons candidats pour régénérer des cartilages car ils se dégradent pendant que les nouveaux tissus se forment, sans aucune réaction inflammatoire et sans produit toxique de dégradation [58,59].

II.2.3. Agent antimicrobien et autres applications biomédicales

Les chitosanes modifiés présentent des propriétés intéressantes pour être utilisées dans la cicatrisation des blessures car ils ont une activité bactériostatique plus importante que celle du chitosane pur. L'acide tita acétique de diamine d'éthylène (EDTA) greffé sur du chitosane

augmente l'activité antibactérienne du biopolymère en complexant le magnésium qui dans des circonstances normales stabilise la membrane externe des bactéries gram-négative [60].

L'augmentation de cette activité antimicrobienne est également observée avec le carboxyméthylchitosane (CMC), qui fixe les ions métalliques pour les rendre indisponibles pour les bactéries [61] ou les membranes de cellules [62]. Ces matériaux peuvent être employés pour traiter des blessures : par exemple, le carboxyméthylchitosane (CMC) a été utilisé dans le traitement des poches périodontiques en dentisterie [61] et le chitosane greffé avec de l'EDTA sous forme de gel a été utilisé pour des traitements topiques [60].

On peut également citer d'autres applications biomédicales potentielles. Par exemple, en raison de leur bonne compatibilité avec le sang et leur efficacité pour faire croître les cellules, les chitosanes greffés pourraient être employés dans le domaine des applications cardiovasculaires [63,64].

II.2.4. Application du chitosane modifié dans le traitement des eaux

a) Adsorption des ions métalliques

Le greffage des fonctions carboxyliques a fréquemment été considéré comme un processus intéressant pour augmenter les propriétés de l'adsorption du chitosane. Généralement, le but de ces modifications est de concevoir des dérivés de chélation pour l'adsorption des cations métalliques [65,66]. Le greffage des composés soufrés sur le chitosane est l'objet de nombreuses études pour la conception de chélation des résines à base de chitosane [67,68]. Ces dérivés soufrés sont efficaces pour la récupération du mercure et de l'adsorption des métaux précieux, en raison de l'affinité de chélation de composés soufrés pour des ions métalliques. Des groupes sulfoniques ont été également greffés sur le chitosane pour améliorer la capacité d'adsorption des ions métalliques dans les solutions acides [69]. Une grande attention a été accordée au greffage de la couronne éther sur le chitosane pour la fabrication des nouveaux adsorbants des ions métalliques à l'aide d'une réaction de base de Schiff [70,71]. Ainsi, il est prévu que dans un proche avenir ces nouveaux types chitosane éthers couronnes avec des larges applications allant pour la séparation et la concentration des ions des métaux lourds dans les analyses environnementales.

Chen et ses collègues [72] ont synthétisé le chitosane réticulé par la réaction homogène du chitosane dans une solution aqueuse d'acide acétique avec l'épichlorhydrine et étudié les adsorptions d'ions Cu (II), Zn (II) et Pb (II). L'adsorption de ces ions métalliques

dans la solution aqueuse suivie d'une couverture monocouche d'adsorbants à travers adsorption physique.

Yong et al. [73] ont amélioré l'efficacité d'élimination du Cu^{2+} et du Cd^{2+} à partir des eaux usées par modification des billes de chitosane tout au long de l'introduction de groupements thiol à leur squelette pour obtenir des billes de chitosan thiolées, ETB. L'amélioration de la suppression a été accréditée auprès du théorie de l'acide-base dur-doux.

Trimukhe et al. Ont utilisé disocyanate d'hexaméthylène et de l'anhydride trimellitique pour réticuler le chitosane, et comparé la composition de complexes métalliques formés par la coordination du chitosane avec des ions métalliques Hg, Cu, Pb, Zn, Cd et Mn avant et après réticulation. La capacité du chitosane à adsorber les ions métalliques était la suivante : $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mn}$ [74]. De plus, les microsphères de chitosane obtenu par réticulation du chitosane avec du tripolyphosphate également ont une adsorption importante sur les ions métalliques et pourraient être utilisés efficacement dans le traitement des eaux usées [75].

Le rapport de E. Igberase et al [76], présente l'utilisation de billes de chitosane réticulées avec une greffe de polyaniline pour extraire le cadmium et le plomb d'une solution aqueuse. Parce qu'il y a un groupe amine dans polyaniline qui absorbe efficacement les ions métalliques, il est cependant important de créer un adsorbant qui adsorbera les ions métalliques beaucoup plus rapidement que tout autres matériaux composites de chitosane. Des billes de chitosane ont été réticulées avec de l'acide chlorhydrique puis greffé avec de la polyaniline. La caractérisation des billes a été basée sur Microscope électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX).

Malwal et Gopinath [77,78] ont préparé des billes de chitosane magnétique hybride, qui ont été réticulés avec du glutaraldéhyde et stabilisés avec de la silice. De plus, l'incorporation des nanoparticules Fe_3O_4 dans le réseau de chitosane a contribué à l'amélioration de l'efficacité d'adsorption de l'échantillon. Par conséquent, ces billes hybrides ont été utilisées comme adsorbants pour éliminer efficacement l'arsenic de l'eau [79].

b) Adsorption des sels minéraux

Sowmya et Meenakshi [80] ont synthétisé une résine à base de chitosane avec un plus grand nombre de groupes aminos qui ont été introduits par mélamine greffée à l'aide de

glutaraldéhyde comme réticulant. La bille de chitosane modifiée a été utilisée pour l'absorption de nitrate et de phosphate à partir d'une solution aqueuse et cet adsorbant a montré des performances efficaces grâce au mécanisme d'échange d'ions. De façon intéressante, cette bille a montré des performances élevées même après le 10^{ème} cycle de régénération.

c) Elimination des colorants

Le chitosane, en raison de son contenu élevé des groupes fonctionnels amines et hydroxyles, a une affinité très élevée pour de nombreuses catégories y compris les colorants dispersés, directe, réactive, anionique, soufré et naphthol [81]. La seule classe pour laquelle le chitosane a faible affinité est les colorants cationiques [82].

Pour surmonter ce problème Crini al. [83] ont suggéré l'utilisation des dérivés de chitosane de N-benzyl monoetdisulfonate, afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des colorants cationiques hydrophobiques et d'améliorer sa sélectivité. Des groupes carboxyle greffés sur le chitosane peuvent aussi servir d'électrons donneurs dans un environnement alcalin pour conférer la capacité de chitosane d'adsorber des colorants cationiques dans des solutions aqueuses.

Des billes de gel de chitosane modifié avec dérivés phénol trouvé pour être efficace dans l'adsorption des colorants cationiques, comme le violet cristal (CV) et brun Bismarck Y (BB) [82].

Mahaninia & Wilson [84] ont révélé que les billes de chitosane réticulées et préparées avec 5 % en poids de glutaraldéhyde et 5 % en poids d'épichlorhydrine possèdent une bonne affinité pour le colorant roxarsone dans une colonne à lit fixe.

Preeti Pal et Anjali Pal [85] ont découvert que les billes de chitosane modifié par un tensioactif (SMCS) après l'élimination de Pb^{2+} pourrait être utilisée avec succès pour l'élimination des colorants cationique et anionique, à savoir le violet cristal (CV) et la tartrazine (TZ). L'approche de cette étude est nouvelle et elle peut être un bon exemple de recyclage des boues d'épuration. Et elle peut satisfaire le concept de « recyclage et réutilisation des déchets » ou « système en boucle fermée dans l'industrie écologique ».

Conclusion

Aujourd'hui, le chitosane est probablement considéré comme un polysaccharide biofonctionnel avec la croissance la plus notable et le potentiel d'applications dans divers domaines. Les progrès de la chimie de chitine et la nécessité de remplacer les additifs et les polymères non naturels par des polymères ont ouvert de nombreuses nouvelles opportunités pour le chitosane et ses dérivés. Grâce à la spécificité des groupes réactifs de ce dernier et différentes modifications attribuées, un large éventail de propriétés physico-chimiques et biologiques peuvent être obtenues à partir de ce polysaccharide.

Chapitre III

Matériels et méthodes

L'objectif principal de ce travail est la valorisation et l'exploitation des déchets marins : les carapaces de crevettes en vue de l'obtention d'un biopolymère, le chitosane. Ce dernier sera modifié physiquement et chimiquement pour améliorer ses propriétés et élargir ses applications notamment ses applications environnementales. De ce fait, ce travail est subdivisé en trois parties :

- La première étape consiste en l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes et sa transformation chimique par désacétylation pour l'obtention du chitosane.
- La caractérisation du chitosane ainsi obtenu pour déterminer ses différentes caractéristiques principalement son degré de désacétylation (DDA).
- La préparation et la caractérisation des billes par modification du chitosane synthétisé.

III.1. Matériel

III.1.1. Produits chimiques

- Hydroxyde de sodium NaOH $\geq 98\%$ (SIGMA-ALDRICH) ;
- Acide chlorhydrique HCl à 37% (SIGMA-ALDRICH) ;
- Peroxyde d'hydrogène H₂O₂ à 30% (BIOCHEM Chemopharma) ;
- Acide acétique glacial $\geq 99.85\%$ (SIGMA-ALDRICH) ;
- Ethanol 96% (Honeywell) ;
- Acétone $\geq 99.5\%$ (Honeywell).

III.1.2. Appareillage

- Balance magnétique de marque RADWAG (S/N 466740), Pmax =310g.
- Balance de marque RADWAG (S/N466733), Pmax=2100g.
- Agitateur à plaque chauffante de marque VELP scientifica (S/N 333524).
- pH mètre de marque HANNA type (HI5221).
- Conductimètre de marque HANNA type (HI5321).
- Etuve de marque MEMMERT (max=300 °C).
- Distillateur de marque NUVE (SN 02.0672), max = 100C°.
- Spectrophotomètre Infra rouge à transformées de Fourier FT-IR de marque JASCO FT-IR- 4200, ATR PRO450-S.

III.2. Méthodes

Partie A : Synthèse et caractérisation du chitosane

Cette première partie expérimentale comporte deux sous-parties : l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes et sa conversion en chitosane par désacétylation, ainsi que la caractérisation physico-chimique et spectroscopique du chitosane ainsi obtenu.

III.2.1. Synthèse et caractérisation du chitosane

III.2.1.1. Procédé d'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes

Le chitosane utilisé pour réaliser ce modeste travail a été synthétisé par désacétylation de la chitine extraite des carapaces de crevettes rouges. Ci-après, les différentes procédures suivies pour obtenir ce biopolymère sont détaillées.

Les résidus de crevettes utilisés pour extraire la chitine ont été collectés à partir des restaurants situés à Bab Ezzouar, Alger, Pour obtenir la chitine une étape de prétraitement a été nécessaire : les carapaces de crevettes ont été nettoyées soigneusement à l'eau du robinet, bouillies dans l'eau distillée pendant une heure, puis séchées à température ambiante pendant 24 h à l'air libre et enfin broyées en fine poudre.



Figure III. 1 : Carapaces de crevettes avant et après broyage.

L'extraction typique de chitine à partir des carapaces des crustacés est composée généralement de trois étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation et le

blanchiment. Le protocole expérimental adopté dans cette étude pour l'extraction de la chitine est inspiré de l'étude de Kadouche S. et al. [86] et Michael Odote P et al. [87].

a) Déminéralisation

Dans le but de solubiliser le carbonate de calcium, la poudre des exosquelettes obtenue a été immergée dans l'acide chlorhydrique 2N avec un rapport de masse du solide / volume du liquide 1:10 (w/v) et l'ensemble a été soumis à une agitation modérée pendant 2 jours à température ambiante pour éliminer le CO₂ produit. La solution a été ensuite filtrée et le filtrat a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité puis séché à l'étuve pendant une nuit à une température de 50 °C.



Figure III.2 : Déminéralisation des carapaces de crevettes par HCL 2N.

b) Déprotéinisation

Les carapaces déminéralisées ont été menées à un traitement alcalin par la soude 1N à 80 °C dans un bain marie pendant 6 heures avec des proportions solide/liquide 1:20 (w/v). Une filtration suivie d'un lavage à l'eau distillée a été nécessaire jusqu'à neutralité, afin d'éliminer toutes les protéines qui ont été séparées de la chitine. La matière récupérée a été étuvée pendant une nuit à 40°C.



Figure III.3 : Déprotéinisation par NaOH 1N.

c) Blanchiment

Cette étape consiste à éliminer les pigments qui forment dans les carapaces de crustacées des complexes avec la chitine, telle que les dérivés de β -carotène.

Pour ce fait, la matière sèche issue des deux étapes précédentes a été traitée avec un agent oxydant qui est le peroxyde de l'hydrogène H_2O_2 avec un rapport du solide au solvant 1:15 (w/v), sous agitation magnétique modérée qui a été maintenue durant 5 heures. Après ces trois étapes fondamentales, la chitine obtenue a été rincée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH des eaux de lavage puis séchée à $50^\circ C$ pendant 24 heures.



Figure III.4 : Blanchiment par H_2O_2 .

III.2.1.2. Synthèse du chitosane par désacétylation de la chitine

La désacétylation est une réaction qui doit être réalisée dans des conditions bien plus dures que la déprotéinisation. Elle nécessite une substitution suffisante des groupements acétyls pour aboutir au chitosane. Pour cela, la chitine obtenue a été mise en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 45% en masse à température ambiante pendant 35 jours avec un rapport solide au solvant 1:50 (w/v). Le produit obtenu a été ensuite filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH des eaux de lavage puis étuvé à 50 °C pendant 24 heures.

III.2.1.3. Caractérisation du chitosane synthétisé

Le chitosane obtenu a été caractérisé par les méthodes suivantes :

- Test de solubilité ;
- Dosage pH-métrique ;
- Spectroscopie infrarouge (FTIR) ;

a) Test de solubilité

Afin de tester la solubilité du chitosane synthétisés dans différents solvants et à différentes concentrations (eau distillée, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, la soude, l'éthanol et l'acétone), une quantité de 10 mg d'échantillon a été introduite séparément et sous agitation pendant 24h dans un volume de 100 ml de solvant.

b) Caractérisation par dosage pH-métrique

Le dosage pH-métrique permet aussi de déterminer le DDA du chitosane. Ce dosage a été effectué selon les étapes suivantes [88, 89] :

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

Avec cette méthode, le DDA du chitosane se calcule par la relation ci-après.

$$DDA = \frac{203 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N}{m + 42 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N} \times 100$$

Où :

- o **N** : représente la normalité de la solution de NaOH (N).
- o **V₁ et V₂** : sont les volumes (L) équivalents de NaOH.
- o **m** : est la masse du chitosane (g).
- o **203 (g/mol)** : est la masse moléculaire du monomère acétylé.
- o **42 g/mol** : est la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.



Figure III.5 : Dosage pH-métrique du chitosane.

c) Caractérisation par spectroscopie IRTF

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou de tester la pureté d'une substance. Elle permet aussi d'identifier les plages de fréquences d'absorption d'un échantillon et de déterminer par la suite les groupements chimiques conséquents [90]. Pour étudier sa structure et sa composition, le chitosane synthétisé a été caractérisé par cette technique à l'aide d'un spectrophotomètre de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S » au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira. La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} .

Partie B : Elaboration et caractérisation des billes du chitosane et des billes composites à base du chitosane et de marc de café

L'objectif principal du deuxième volet de la partie expérimentale est la préparation d'un nouveau matériau à base d'un biopolymère modifié par deux voies : une voie physique pour former des billes non modifiées chimiquement et par voie chimique pour former des billes réticulées chimiquement en utilisant l'épichlorohydrine comme agent réticulant.

La synthèse des billes repose sur le mécanisme d'extrusion en utilisant de chitosane vierge et d'un mélange (chitosane/Marc de café).

III.2.2. Synthèse des billes du chitosane pur non modifiées

- **Expériences préliminaires**

L'élaboration des billes du chitosane non réticulées chimiquement (BChNR) a été effectuée par voie physique en adaptant les protocoles expérimentaux décrits par F. Zhao et *al.* [91] et W. Wan Ngah et *al.* [92]. Afin de préparer des billes bien gélifiées, sphériques et uniformes, des expériences préliminaires ont été effectuées pour déterminer les concentrations optimales du chitosane et de la soude.

La formation des billes a été faite par dissolution d'un gramme du chitosane dans un volume (variant de 20 à 70 ml) d'acide acétique 2 % (v/v) sous agitation magnétique jusqu'à la solubilisation complète du chitosane. Le mélange obtenu a été laissé reposer pour un temps suffisant afin de permettre aux éventuelles bulles d'air formées lors de l'agitation de s'éliminer de la solution. Par la suite, la solution visqueuse du chitosane obtenue a été ajoutée goutte à goutte dans une solution de NaOH 1M ($V_{\text{NaOH}} = 3.V_{\text{Chitosane}}$) à l'aide d'une burette de 50 ml. Les billes ainsi formées ont été laissées dans le bain de soude pendant 2 jours. Par la suite, elles ont été récupérées par filtration et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la stabilisation du pH des eaux de lavage. Enfin, les billes ont été stockées sous forme humide dans l'eau distillée jusqu'à utilisation.

III.2.3. Synthèse des billes composites (chitosane / marc de café)

a) Préparation de la poudre du marc de café

Une quantité de marc de café a été collectée puis lavées plusieurs fois avec de l'eau de robinet jusqu'à la décoloration des eaux de lavage, puis rincées à l'eau distillée. Enfin séchée à l'air libre pendant 3 jrs jusqu'à utilisation.

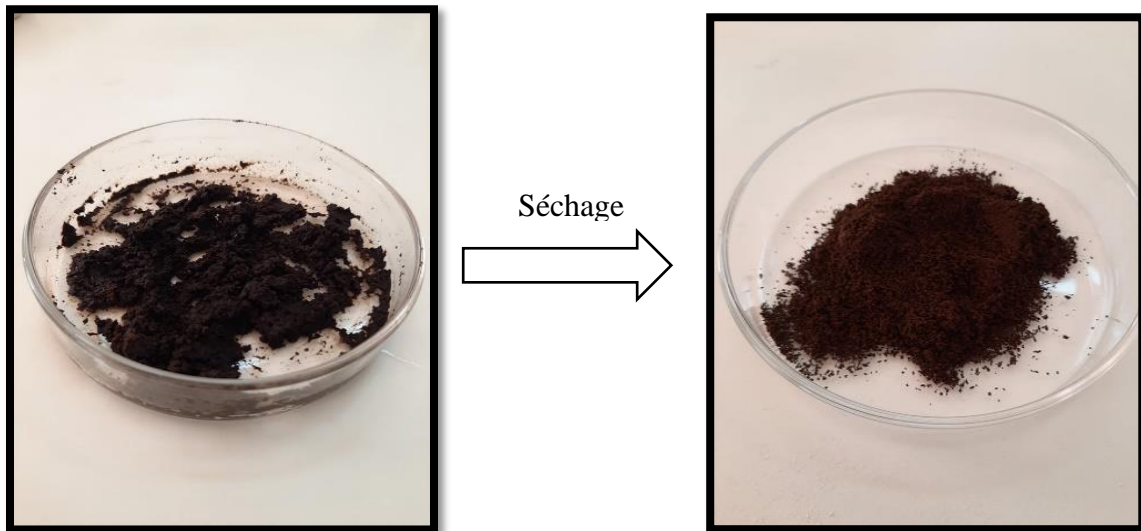


Figure III.6 : Préparation de la poudre du marc de café.

b) Préparation de l'hydrogel du chitosane

Le gel du chitosane a été préparé en dissolvant 1 g du chitosane dans 30 ml d'une solution d'acide acétique 2% sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène à température ambiante. La solution du chitosane obtenue a été laissée reposer afin de permettre aux éventuelles bulles d'air ainsi formées lors de l'agitation de s'éliminer.

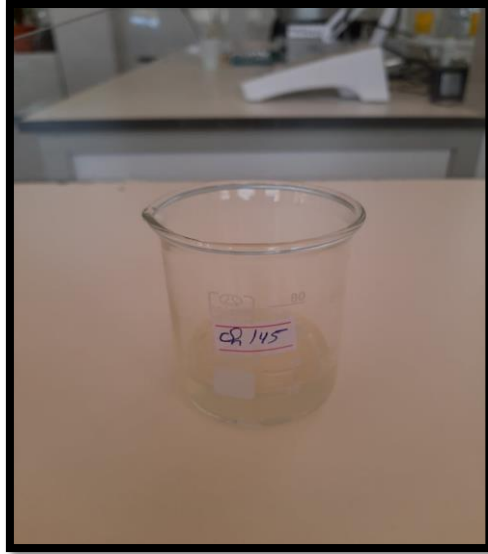


Figure III.7 : Préparation d'hydrogel du chitosane vierge.

c) Préparation du mélange (hydrogel du chitosane/marc de café)

Une quantité de 1 g du marc de café a été rajouté au gel du chitosane (1g du chitosane / 40mL d'acide acétique). Le tout a été mélangé et laissé reposer. Ce mélange obtenu sera utilisé pour la préparation des billes.



Figure III.8 : Préparation du mélange (hydrogel du chitosane/marc de café)

d) Préparation des billes composites (Chitosane / Marc de café)

Pour la formation des billes, le mélange (gel du chitosane et la poudre du marc de café) a été versé goutte à goutte dans une solution de NaOH ($V_{\text{NaOH}} = 3.V_{\text{Chitosane}}$) de concentration 1M, à l'aide d'une burette de 50 ml. Les billes ainsi formées ont été laissées dans le bain de soude pendant 24h. Par la suite, elles ont été récupérées par filtration et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la stabilisation du pH des eaux de lavage. Enfin, les billes ont été stockées sous forme humide dans l'eau distillée jusqu'à utilisation.



Figure III.9 : Formation des billes composites (Chitosane / Marc de café)

III.2.4. Synthèse des billes du chitosane et des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine

L'étape de réticulation consiste à créer une structure réticulée grâce à l'utilisation d'agents de pontage qui permettent de relier les chaînes entre elles et modifier la plage du pH dans laquelle le polymère est soluble [4].

Afin de préparer des billes réticulées, on a eu recours aux produits suivants : le chitosane pur, le mélange (chitosane et marc de café), l'épichlorohydrine et l'éthanol.

Une quantité de billes (billes du chitosane ou billes composites humides (chitosane/MC)) formées préalablement par voie physique a été placée pendant 6 heures à température ambiante dans un bain contenant un volume de soude 2M ($V_{\text{NaOH}} = 3 \cdot V_{\text{billes humides}}$), et de l'épichlorohydrine, ($m_{\text{Ep}} = 0,4 \times \text{masse (billes humides)}$). Après réticulation, les billes ont été récupérées par filtration et lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale de l'épichlorohydrine en excès. Ceci a été vérifié en effectuant un test avec AgNO_3 dans les eaux de lavage, les ions Ag^+ forment un précipité blanc avec les ions chlorure de l'épichlorohydrine. Les billes ont ensuite été stockées sous forme humides dans l'eau distillée jusqu'à utilisation.

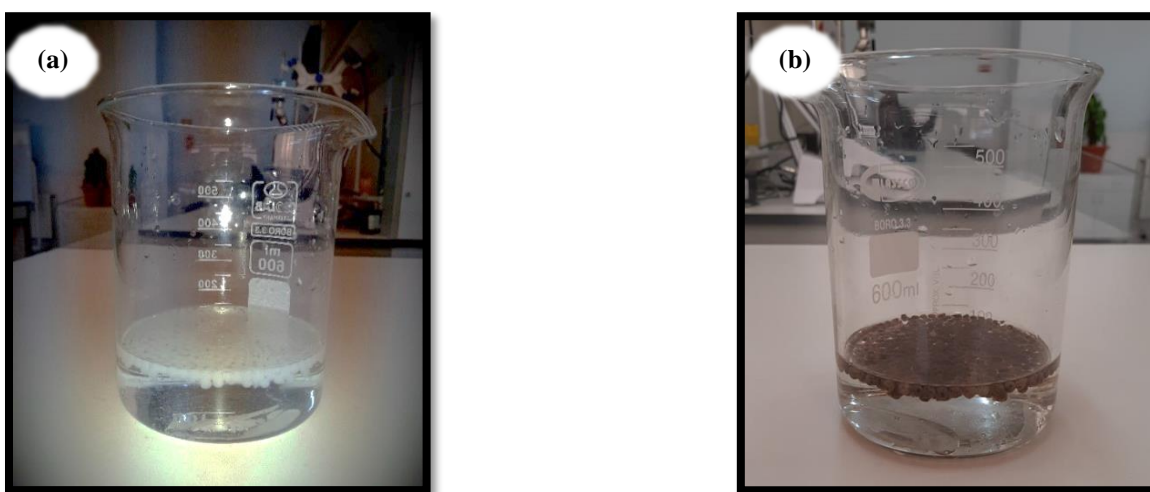


Figure III.10 : Réticulation des billes ; (a) : du chitosane, (b) : composites (chitosane/marc de café).

III.2.4.1. Caractérisation des billes élaborées

Les billes du chitosane et les billes composites (chitosane/marc de café) réticulées ainsi obtenues ont été caractérisées par des méthodes physicochimiques et spectroscopique afin de déterminer leurs propriétés.

a) Test de solubilité

Pour tester la solubilité des différentes billes synthétisées dans l'eau distillée, dans l'acide acétique et dans la soude, 10 mg d'échantillon ont été introduits séparément et sous agitation magnétique pendant 24h dans un volume de 100 ml.

b) Taux d'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité des différentes billes élaborées, des échantillons de billes humides ont été pesés et mis à l'étuve à 50 °C jusqu'à ce que leur masse soit stable. Le taux d'humidité est déterminé selon la formule suivante :

$$T(\%) = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100$$

Où :

m_h : masse initiale des billes humides en g.

m_s : masse finale des billes sèches en g.

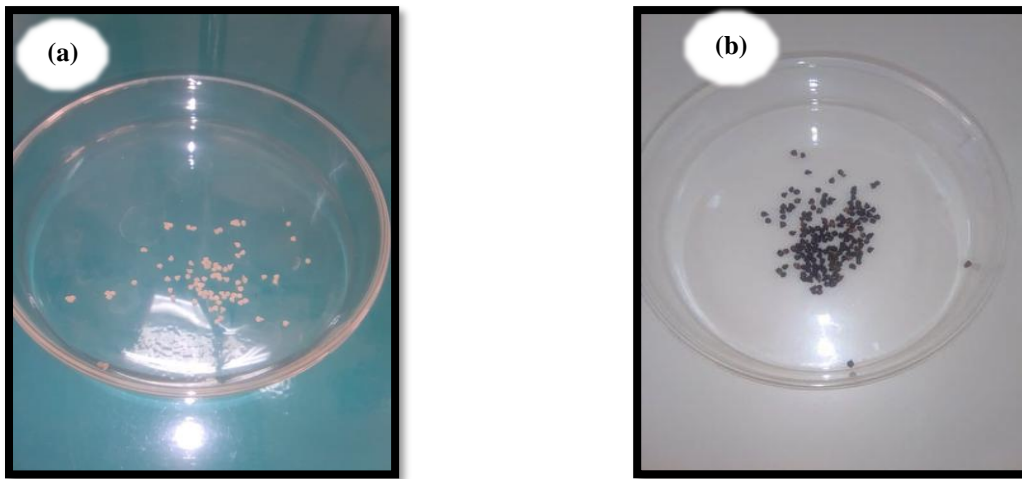


Figure III.11 : Séchage des billes réticulées ; (a) : billes du chitosane, (b) : billes composites (chitosane/marc de café).

c) Densité

La densité des billes du chitosane a été déterminée à partir d'une moyenne de 3 expériences en utilisant un pycnomètre de 20 ml et une balance analytique.

La densité des différentes billes est déterminée par la formule suivante :

$$\rho_{billes} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \rho_{liquide} \quad \text{et} \quad \rho_{liquide} = \frac{M_2 - M_1}{V}$$

Où :

M_1 : masse du pycnomètre vide (g).

M_2 : masse du pycnomètre après l'ajout de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (g).

M_3 : masse du pycnomètre après l'ajout des billes (g).

M_4 : masse du pycnomètre après le retrait de l'eau distillée qui dépasse le trait de jauge (g).

V : volume du pycnomètre (20 ml).

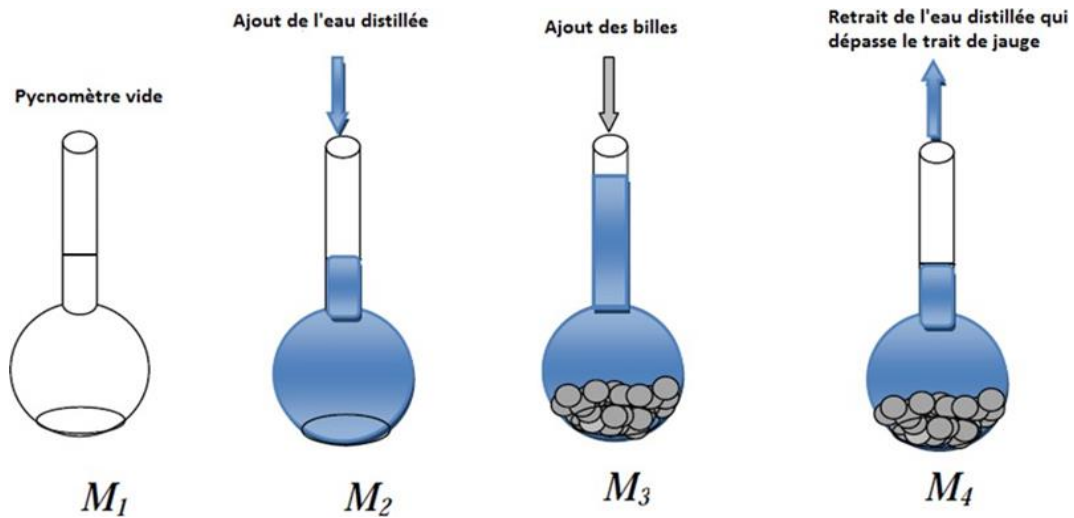


Figure III.12 : Méthode de détermination des masses volumiques des billes par gravimétrie.

d) Diamètre moyen des billes

La mesure des diamètres des différentes billes du chitosane vierge et composite a été effectuée à l'aide d'un instrument de pied à coulisse à lecture digitale sur un échantillon représentatif de billes. Le diamètre moyen de chaque type de billes a été estimé en modélisant les résultats obtenus par une distribution gaussienne.

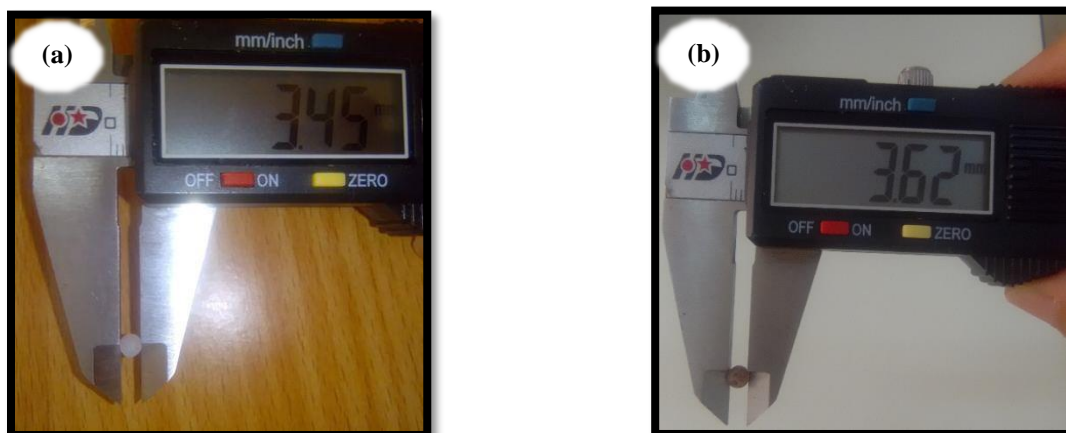


Figure III.13 : Exemples de mesure du diamètre des billes humides à l'aide d'un pied à coulisse ; (a) : billes du chitosane, (b) : billes composites (chitosane/Mar de café).

e) Point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur du pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Pour déterminer le pH_{PZC} , on utilise la méthode de dérive du pH qui consiste à mettre en suspension une quantité de 0,15 g de billes dans 50 ml d'une solution aqueuse de pH variant de 2 à 12 (avec un pas de 2). L'ajustement du pH a été fait à l'aide de solutions d'HCl ou de NaOH à 0,1 N. Les suspensions ont été laissées s'équilibrer à température ambiante pendant 48 heures et le pH final a été alors déterminé.

f) Caractérisation des billes par IRTF

Les spectres IRTF des différentes billes du chitosane ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S ». La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} . Cette analyse a été réalisée au niveau de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université de Bouira.



Figure III.14: Analyse des billes par l'IRTF.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre les résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que leurs discussions seront exposés. Nous présenterons et discuterons dans un premier temps, les résultats relatifs à la synthèse et la caractérisation du chitosane et en deuxième temps, les résultats relatifs à l'élaboration et la caractérisation des billes réticulées et non réticulées du chitosane et du mélange (chitosane/marc de café).

Partie A : Synthèse et caractérisation du chitosane

IV.1. Synthèse et obtention du chitosane

Dans le but d'extraire la chitine à partir des déchets de crevettes, une quantité de 247,5 g de poudre sèche des carapaces a été traitée avec une solution d'acide chlorhydrique (2N) pendant deux jours sous agitation continue, à la température ambiante pour éliminer les composés minéraux qu'elle contient. Ensuite, on a continué l'extraction avec une solution basique d'hydroxyde de sodium (1N) pendant 6 h à une température de 80°C, pour dissocier le complexe chitine-protéines. Par la suite, on a poursuivi le traitement par un blanchiment avec un agent oxydant qui est le peroxyde de l'hydrogène H₂O₂ (0,315%) avec un rapport du solide au solvant 1:15 (w/v), sous agitation magnétique maintenue durant 6 heures. Cette étape sert à éliminer les substances colorantes, qui sont la β-carotène. On obtient à la fin de ces traitements une poudre de couleur blanche qui est la chitine. Cette dernière a été traitée par une solution basique concentrée d'hydroxyde de sodium à 45 % pendant 35 jours à température ambiante, au profil d'une réaction de désacétylation qui conduit à l'obtention du polymère recherché, le chitosane.

Le rendement de chaque étape se calcule par l'équation suivante :

$$\text{Rendement \%} = \frac{\text{Masse de l'échantillon après réaction}}{\text{Masse de l'échantillon avant réaction}}$$

Les résultats des rendements obtenus de chaque étape d'extraction ainsi que l'étape de désacétylation, sont regroupés dans le tableau IV.1 suivant.

Tableau IV.1 : Rendements des différentes étapes d'extraction et de transformation de la chitine en chitosane.

Etape	Déminéralisation	Déprotéinisation	Blanchiment	Désacétylation
Rendement (%)	27,29	62,93	99,15	87,77

➤ Le rendement global de synthèse du chitosane est :

$$\text{Rendement global \%} = \frac{36,63}{247,5} = 14,8 \%$$

IV.2. Caractérisation du chitosane

IV.2.1. Test de solubilité

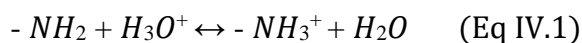
Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou dilués. Par contre, il est soluble dans la plupart des solutions organiques acides [93,94-95,96].

Le tableau suivant présente les résultats du test de solubilité du chitosane dans les différentes solutions.

Tableau IV. 2 : Test de solubilité du chitosane.

Solvant	Eau distillée	Acide Acétique 0,5 M	Acide Acétique 1 M	Acide Acétique 2 M	NaOH 1M et 2M	HCl1M	Acétone	Ethanol
Chitosane	insoluble	soluble	Soluble	soluble	insoluble	soluble	insoluble	insoluble

D'après les résultats obtenus, le chitosane est insoluble dans les solutions basique et neutre par contre, il est soluble dans le milieu acide. En effet il se dissout sans ce milieu par protonation des fonctions amine (-NH₂) libres présentes sur la macromolécule suivant cet équilibre acido-basique:



Et ces protons proviennent de la dissociation de l'acide acétique suivant cet équilibre :



La solubilité du chitosane en milieu acide confirme la conversion de la chitine en chitosane.

IV.2.2. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par dosage pH-métrique

L'une des méthodes les plus simples pour déterminer le DDA du chitosane par dosage pH métrique est la méthode de Broussignac [97]. Cette méthode est utilisée grâce à ça demande en réactifs et en équipements de faible coût.

Une solution contenant le chitosane solubilisé dans l'acide chlorhydrique a été neutralisée par l'hydroxyde de sodium (figure IV.1). Le volume de soude utilisée correspond à la fois au volume nécessaire pour neutraliser l'acide HCl en excès utilisé pour la dissolution du chitosane et pour neutraliser les fonctions ammonium du chitosane.

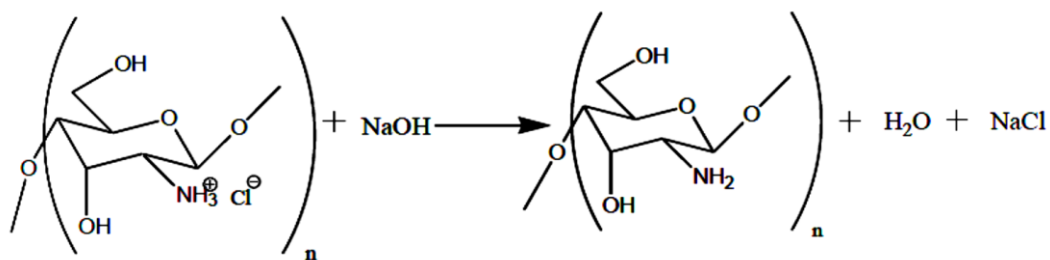


Figure IV. 1 : Réaction de neutralisation du chitosane par NaOH.

La courbe de neutralisation obtenue est donnée sur la figure IV.2 suivante.

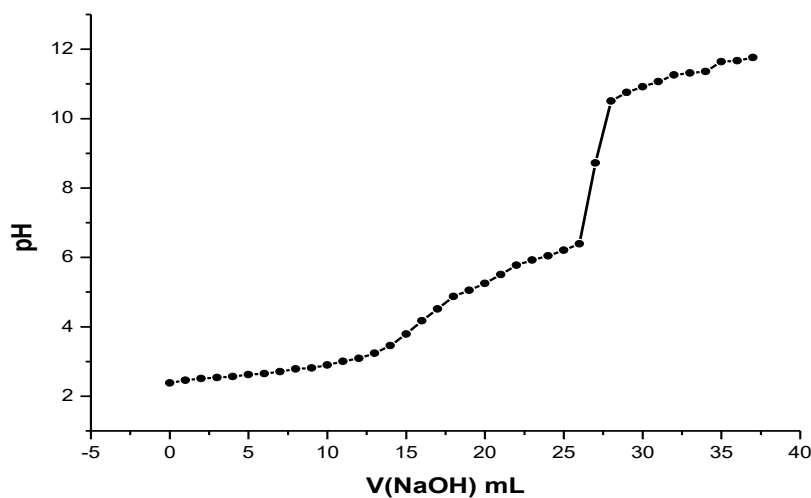


Figure IV. 2 : Dosage pH-métrique du chitosane par NaOH.

Cette courbe présente deux points d'inflexion. La position des points d'inflexion est facilement identifiable dans la figure IV.3 qui correspond à la variation de la deuxième dérivée du pH en fonction du volume de NaOH rajouté au cours du dosage. Le premier point d'inflexion correspond au volume de soude pour neutraliser l'acide HCl en excès (V1) et le second à la neutralisation de l'acidité totale du milieu (V2).

La différence de volume de NaOH entre ces deux points ($V2 - V1$) correspond à la quantité de NaOH nécessaire à la neutralisation des fonctions ammonium du chitosane.

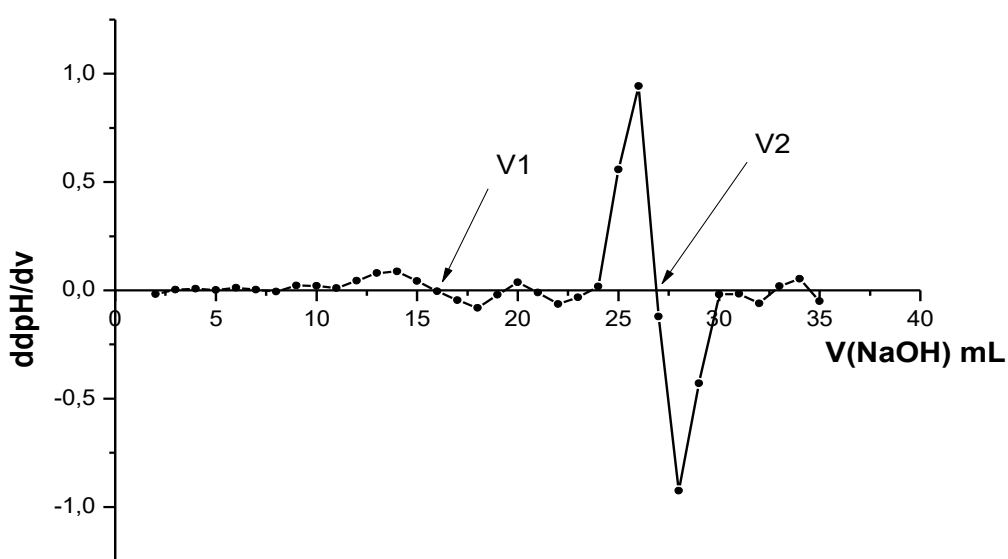


Figure IV. 3 : Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chitosane.

D'après les résultats obtenus, le chitosane synthétisé est caractérisé par un degré de désacétylation de **65,06 %**.

IV.2.3. Caractérisation par la spectroscopie IRTF

Le spectre obtenu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du chitosane synthétisé est montré à la figure IV.4 suivante.

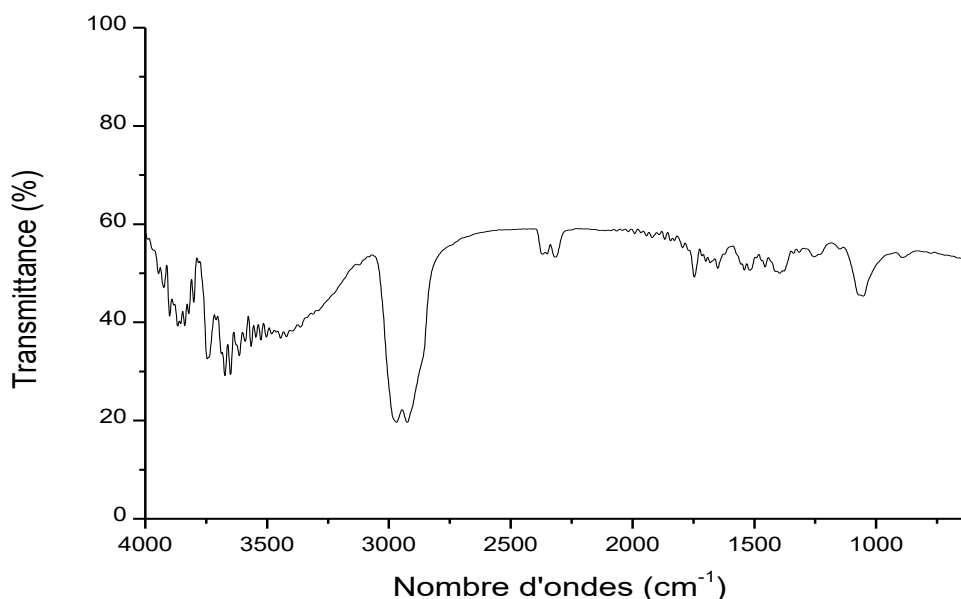


Figure IV. 4 : Spectre IR du chitosane.

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le chitosane. Les principales bandes qui apparaissent sont résumées sur le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Principales bandes d'absorption IR du chitosane synthétisé et leurs groupements attribués.

Fréquences (cm ⁻¹) données par la littérature [87]	Fréquence (cm ⁻¹) enregistrée	Attribution
3100-3500	3431,12	Vibrations d'élongation de -NH et -OH
2800-3000	2985,15 2924,06	Vibrations d'élongation de -CH et -CH ₂
1650-1555	1638,39 1541,99	Vibration d'élongation de C=O
	1579,69	Vibration de déformation de N-H
1500-1000	1393,33	Vibration de déformation de CH ₃ et de O-H
1150-1060	1070,25	Vibration d'élongation du C-O-C de cycle glucosidique.

Partie B : Synthèse et caractérisation des billes du chitosane et des billes composites à base du chitosane et de marc de café

IV.3. Synthèse et caractérisations des billes du chitosane et des composites (chitosane/marc de café)

IV.3.1. Formation des billes du chitosane

IV.3.1.1. Expériences préliminaires

La morphologie des billes du chitosane a été étudiée en fonction de la concentration du chitosane et celle de la soude dont le but de déterminer les concentrations optimales qui donnent des billes bien gélifiées, sphériques et uniformes. Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Variation de la sphéricité des billes gélifiées en fonction de la concentration en chitosane.

Masse du chitosane (g)	Volume de la solution d'acide acétique 2% (mL)	Morphologie des billes
1	60	Des billes aplaties très fragiles
1	50	Des billes sphériques mais fragiles
1	45	Billes gélifiées, sphériques et uniformes
1	40	Billes ovales avec queue
1	30	Difficulté de formation des billes
1	20	Pas de formation des billes

La concentration de la solution de soude influe aussi sur la formation de billes. En effet, la formation des billes bien gélifiées, sphériques et uniformes se fait au-delà d'une concentration de 1 M de NaOH.

Les résultats obtenus ont montré que la morphologie sphérique des billes est obtenue avec une quantité d'1 g du chitosane dans 45 mL d'acide acétique (2%) et un bain de soude de concentration 1M.



Figure IV. 5 : Photographie numérique d'une bille du chitosane.

II.3.1. Formation des billes composites (chitosane/marc de café) non réticulées chimiquement

La morphologie des billes composites (chitosane/ marc de café) a été étudiée en fonction de la quantité du chitosane, de celle de la poudre de marc de café et du volume de l'acide acétique utilisé pour former le gel dont le but de déterminer le mélange optimal qui donne des billes bien gélifiées, sphériques et uniformes. Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau IV.5 suivant.

Tableau IV.5 : Influence de la concentration du chitosane et de la quantité de la poudre de marc de café ([NaOH] = 1M) sur l'obtention et la morphologie des billes composites.

Masse du chitosane (g)	Masse de marc de café (g)	Volume de la solution d'acide acétique 2% (mL)	Morphologie des billes
1	1	40	Des billes sphériques uniformes
1	1	45	Des billes sphériques avec queue
1	1,5	40	Des billes sphériques avec queue
1	2	45	Des billes sphériques avec queue

D'après ces résultats, la morphologie sphérique des billes composites est obtenue avec une quantité d'1 g du chitosane et de 1 g de poudre de marc de café dans 40 mL d'acide acétique (2%) et un bain de soude de concentration 1M.



Figure IV. 6 : Photographie numérique d'une bille composite (chitosane/marc de café).

IV.3.3. Synthèse des billes du chitosane et des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine

Les billes du chitosane et les billes composites (chitosane/coquilles d'œufs) réticulées ont été préparées par réticulation chimique des billes non modifiées sous forme humide en utilisant l'épichlorohydrine comme agent réticulant. En effet, la réticulation stabilise le chitosane dans les milieux acides et le rend insoluble pour meilleure utilisation environnementale. De meilleures propriétés mécaniques sont aussi observées [98, 99].

La réticulation chimique avec l'épichlorohydrine est une méthode de base pour la production de nouveaux matériaux à base de chitosane. Cet agent de réticulation est connu depuis 50 ans et est relativement facile à utiliser. L'épichlorohydrine est l'agent de réticulation le plus utilisé dans la chimie des polysaccharides [100]. Cet agent bi-fonctionnel comprend deux groupes fonctionnels réactifs, à savoir un groupe époxyde et une fraction chloroalkyle, qui peuvent former des liaisons avec les groupes $-OH$ du chitosane.

Le cycle époxyde de l'épichlorohydrine peut subir une substitution nucléophile pour former des liaisons éther via les groupes hydroxyle déprotonés du chitosane selon le mécanisme de réticulation présenté à la figure suivante.

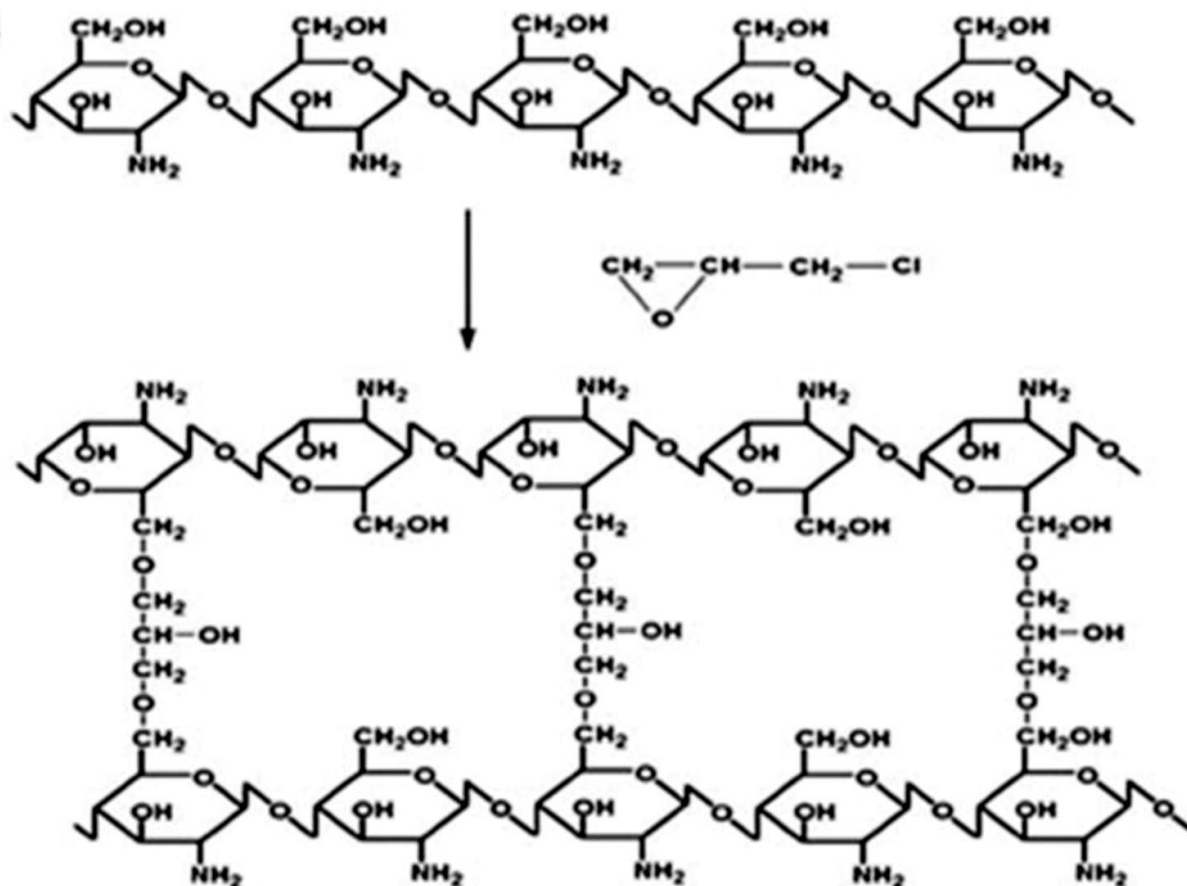


Figure IV. 7 : Réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine.

Les photographies numériques présentées sur la figure IV.8 montrent les billes de chitosane (a) et les billes composite (chitosane/marc de café) réticulées chimiquement par l'épichlorohydrine (b).



Figure IV. 8 : Photographie numérique des billes de chitosane et les billes composite (chitosane/marc de café) réticulées par l'épichlorohydrine.

IV.3.4. Caractérisation des billes élaborées

➤ Teste de solubilité

Les résultats expérimentaux du test de solubilité des billes élaborées à base de chitosane montrent que les billes composites (chitosane/marc de café) non modifiées (non réticulées) sont solubles dans les solutions acides et insolubles dans l'eau distillée et les milieux alcalins. Cependant après réticulation chimique par l'épichlorohydrine, ces billes deviennent insolubles dans tous les milieux testés. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau IV.6 : Tests de solubilité des billes non réticulées.

Billes Solvant	Billes (chitosane) non réticulées	Billes (chitosane/marc de café) non réticulées
Acide acétique	Solubles	Solubles
Eau distillé	Solubles	Insolubles
NaOH	Insolubles	Insolubles

Tableau IV.7 : Tests de solubilité des billes réticulées.

Billes Solvant	Billes (chitosane) non réticulées	Billes (chitosane/marc de café) non réticulées
Acide acétique	Insolubles	Insolubles
Eau distillé	Insolubles	Insolubles
NaOH	Insolubles	Insolubles

➤ Taux d'humidité

Les tableaux suivants regroupent les résultats relatifs aux taux d'humidité des billes élaborées.

Tableau IV.8 : Taux d'humidité des billes non réticulées.

Echantillon	Billes du chitosane non réticulées	Billes (chitosane/marc de café) non réticulées
Taux d'humidité %	96.82 %	91.00 %

Tableau IV.9 : Taux d'humidité des billes réticulées.

Echantillon	Billes du chitosane réticulées	Billes (chitosane/marc de café) réticulées
Taux d'humidité %	96.77 %	91.19 %

Comme tous les hydrogels, ces billes contiennent beaucoup d'eau. Le taux d'humidité trouvé est de l'ordre de ≈ 96 % pour les billes du chitosane, et de ≈ 91 % pour les billes composites (chitosane/marc de café).

➤ Densité des billes

La densité des billes humides préparées a été déterminée à partir d'une moyenne de 3 expériences en utilisant un pycnomètre de 20 ml et une balance de précision.

Tableau IV.10 : Densité des billes du chitosane.

Echantillon	Billes du chitosane réticulées	Billes du chitosane non réticulées	Billes (chitosane/marc de café) réticulées	Billes (chitosane/marc de café) non réticulées
Densité (g/ml)	1,024	1,020	1,073	1,071

La densité des différentes billes élaborées est toute supérieure à celle de l'eau distillée ce qui permet aux billes de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.

➤ **Diamètre moyen des billes**

Les paramètres de la distribution en taille des billes élaborées ont été obtenus à l'aide d'un instrument de pied à coulisse à lecture digitale. Pour avoir des résultats précis, la mesure du diamètre a été effectuée pour 100 billes humides et cela pour chaque type de billes élaborées.

Les résultats obtenus ont été modélisés par une fonction gaussienne afin d'accéder au diamètre moyen des billes et sont présentés sur les figures IV.9 et IV.10 suivantes.

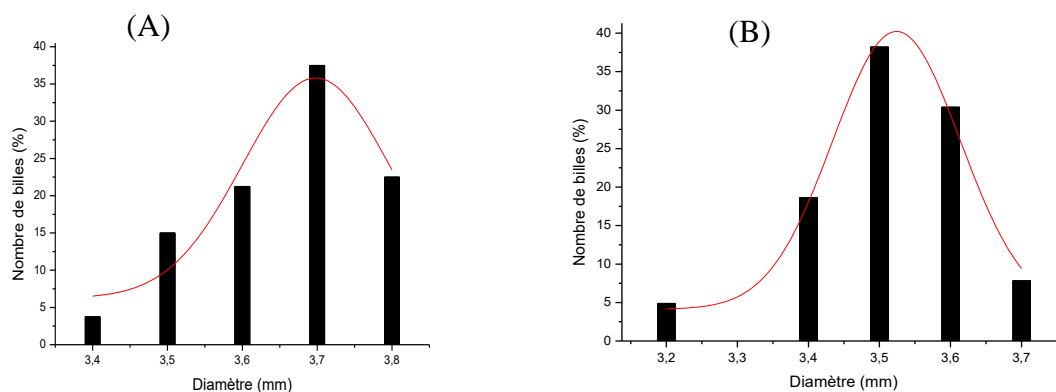


Figure IV. 9 : Histogrammes de tailles pour des billes (A) : du chitosane réticulées ; (B) : du chitosane non réticulées modélisés par une gaussienne (lignes continues).

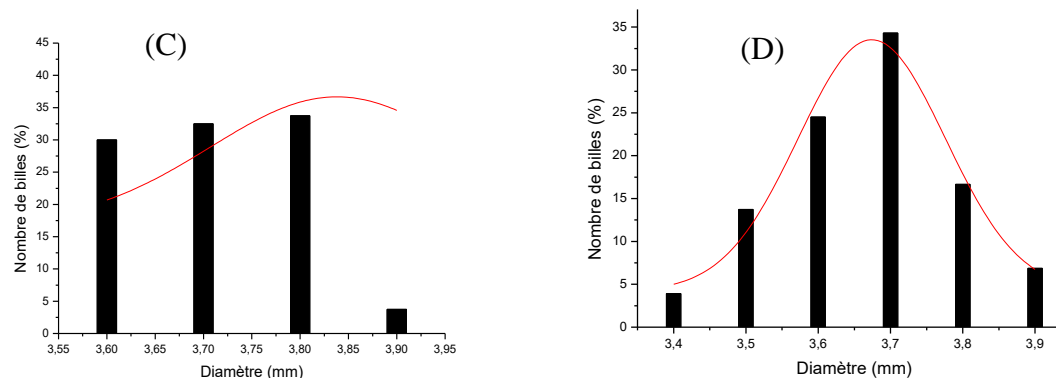


Figure IV. 10 : Histogrammes de tailles pour des billes (C) : composites (chitosane/marc de café) réticulées ; (D) : composites (chitosane/marc de café) non réticulées modélisés par une gaussienne (lignes continues).

Selon les résultats obtenus, la répartition des diamètres des différentes billes du chitosane élaborées est homogène et suit la logique de la courbe de Gauss.

Tableau IV.11 : Diamètre moyen (d_0) et polydispersité σ des billes du chitosane.

Billes	Chitosane réticulées	Chitosane non réticulées	Chitosane/marc de café réticulées	Chitosane/marc de café non réticulées
$d_0(\text{mm})$	3,69	3,52	3,83	4,04
σ	0,097	0,089	0,055	0,119

➤ **Point de charge nulle des billes**

pH_{PZC} Ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des billes est nulle. Les résultats obtenus pour les deux matériaux élaborés et réticulés par l'épichlorhydrine sont montrés sur la figure IV. 11.

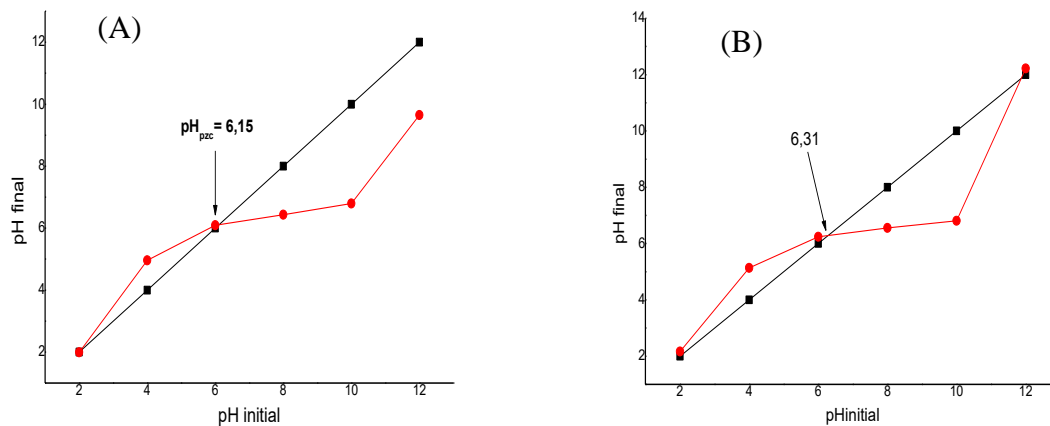


Figure IV. 11 : Points de charge nulle des : (A) billes du chitosane réticulées et (B) billes composites réticulées (chitosane/marc de café).

La figure IV.11 montre que le pH_{PZC} des billes du chitosane réticulées est égale à 6,15 et celle des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées est égale à 6,31.

Selon le pH de la solution, ces matériaux à base du chitosane (billes) seront échangeurs cationiques ou anioniques. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des billes seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la

présence des ions OH^- de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement.

➤ **Caractérisation des billes par IRTF**

a. Spectre IR des billes du chitosane non réticulées et réticulées

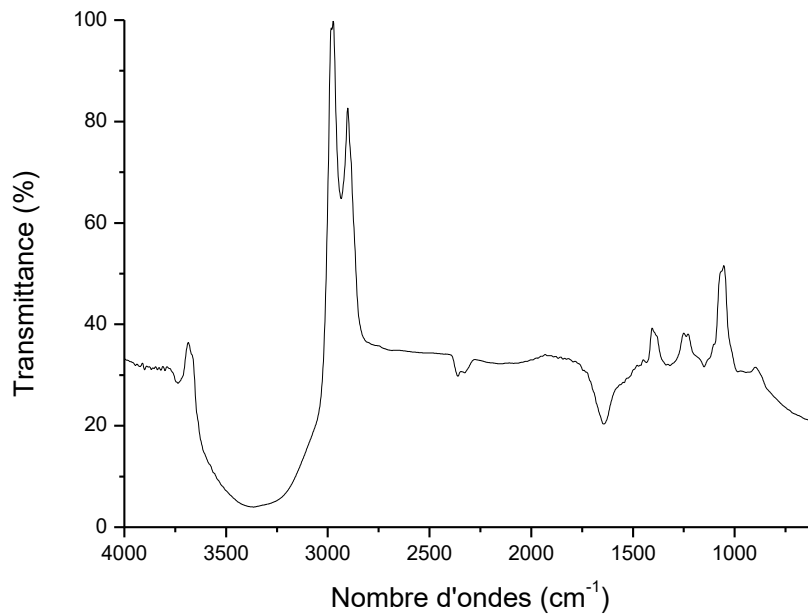


Figure IV. 12 : Spectre IRTF des billes du chitosane non réticulées.

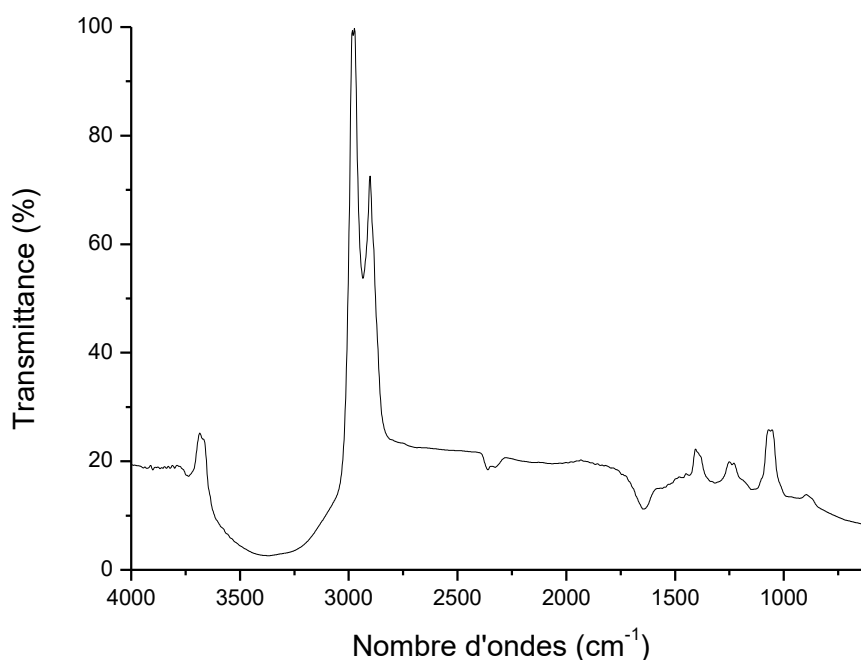


Figure IV. 13 : Spectre IRTF des billes de chitosane réticulées.

Dans tous les spectres IRTF des billes humides de chitosane réticulées et non réticulées (figures IV.13 et IV.14), les bandes spécifiques au chitosane apparaissent. En effet, les deux spectres montrent une large bande à 3100-3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de -NH et -OH. Les bandes observées à 1638 cm^{-1} et 1647,22 cm^{-1} dans les différents spectres des billes sont correspondant aux vibrations d'élongation de C=O (Amide I).

Après modification du chitosane par formation de billes, les bandes d'absorption caractéristiques des groupements -OH (3100-3500 cm^{-1}) sont plus intenses que celle observée dans le cas du chitosane poudre, ce qui peut suggérer une diminution de la cristallinité du chitosane après modification [101]. Ces résultats prouvent le fait que la modification du chitosane a eu lieu.

b. Spectre IR des billes de la poudre de marc de café

Le café est l'une des boissons les plus largement consommées au monde et le marc de café est un résidu solide obtenu après percolation sous haute pression du café, c'est le principal résidu industriel estimé à l'échelle mondiale à 6 millions de tonnes/an [102]. En

considérant cette quantité importante du marc de café produite à travers le monde, sa réutilisation est un sujet relevant.

Les carboxylates sont les principaux constituants des grains de café [103] de même pour le marc de café. Mussato et al. [104] ont déterminé la composition chimique du marc de café, ils ont trouvé que c'est un résidu riche en sucre polymérisé dans les structures cellulose et hémicellulose qui correspond pratiquement à 50% de la matière sèche.

Le marc de café utilisé pour préparer les billes composites (chitosane / marc de café) a été analysé par spectroscopie infrarouge. Le spectre obtenu est reproduit sur la figure suivante.

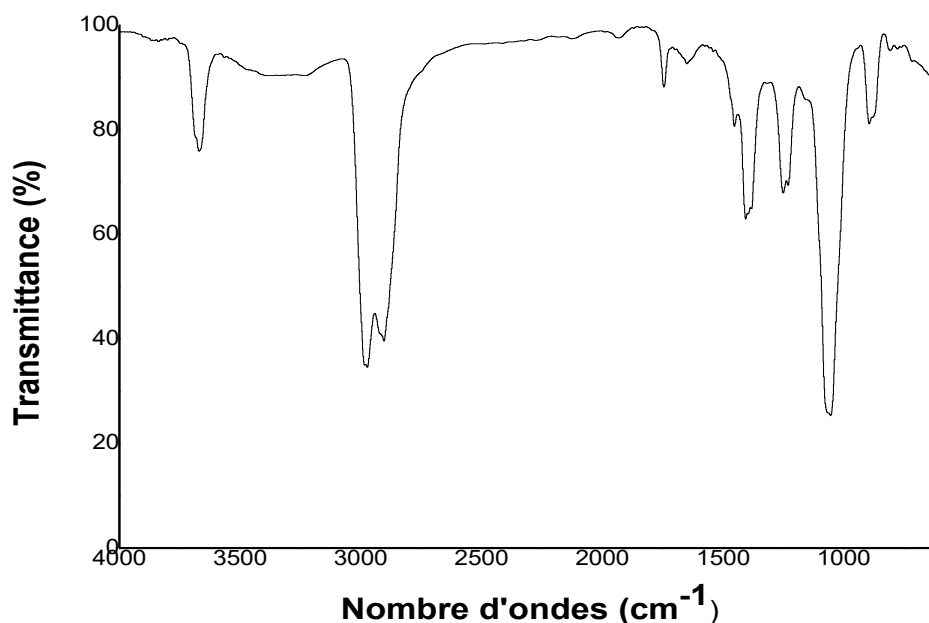


Figure IV. 14 : Spectre IRTF de la poudre du marc de café.

D'après ce spectre (figure IV.15), la bande observée à 3667 cm⁻¹ est attribuée à l'extension de la liaison O-H due aux liaisons hydrogène inter et intramoléculaire des composés polymérisés (associations macromoléculaires), tels que les alcools, phénols et acides carboxyliques se trouvant dans la cellulose et lignine. La vibration de liaison O-H indique la présence des groupements hydroxyyles libres et acides carboxyliques [105,106]. La bande à 2985 cm⁻¹ indique la vibration symétrique et asymétrique de la liaison C-H des acides

aliphatiques [107,105]. Le pic obtenu à 1743 cm^{-1} est attribué à la liaison carboxyle issue des dérivés xanthine de la caféine [108]. La bande observée à 1384 cm^{-1} est attribuée à la déformation de la liaison C-H dans la cellulose et l'hémicellulose.

c. Spectre IR des billes composites (chitosane/ marc de café) réticulées et non réticulées

Les spectres IRTF des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées et non réticulées sont reproduits sur les deux figures suivantes.

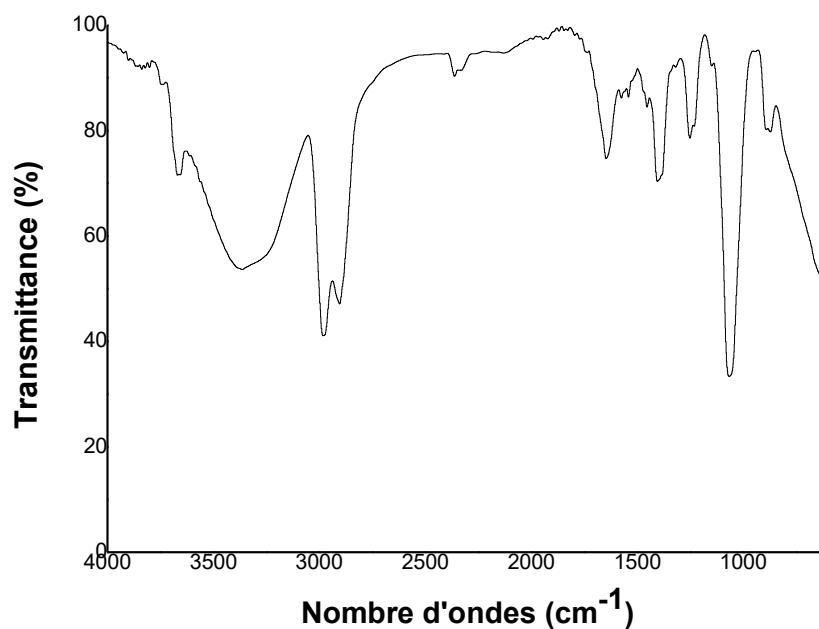


Figure IV. 15 : Spectre IRTF des billes composites (chitosane/marc de café) non réticulées.

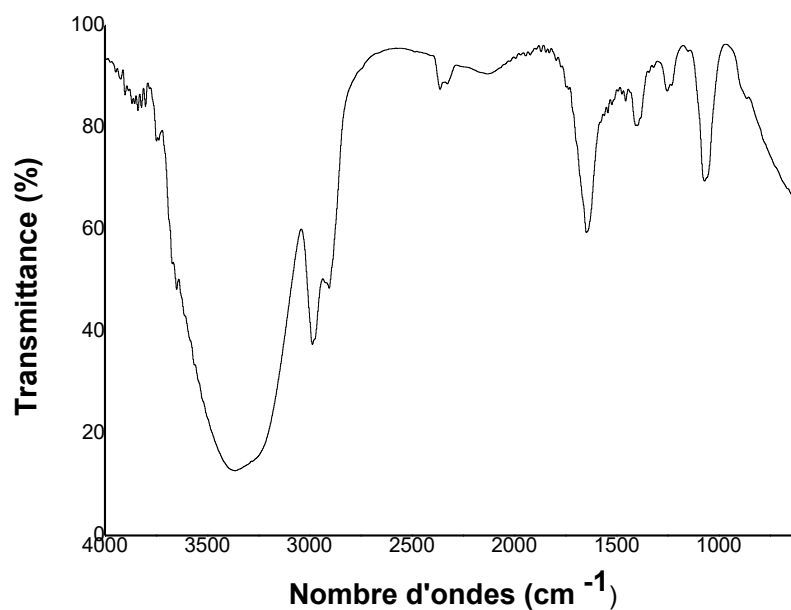


Figure IV. 16 : Spectre IRTF des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées.

Après modification et réticulation, les principales bandes spécifiques au chitosane apparaissent dans les deux spectres IRTF des billes composites (chitosane/marc de café) réticulées et non réticulées. De plus, ces spectres IRTF montrent l'existence des différentes bandes d'absorption caractéristiques du marc de café qui témoignent la présence de ce dernier dans les billes composites élaborées.

Conclusion

L'objectif de ce travail, était la préparation et la caractérisation des biomatériaux à base du chitosane modifié et un résidu industriel, le marc de café. Le travail a été réalisé en trois parties principales : la première s'est focalisée sur l'extraction de la chitine à partir des déchets marins, les carapaces de crevette, par plusieurs traitements chimiques puis sa transformation en chitosane par désacétylation. La deuxième partie concerne la modification du chitosane synthétisé par voie physique et par voie chimique pour former des billes du chitosane et des billes composites (chitosane/marc de café). En troisième partie, les différentes billes élaborées ont été caractérisées.

Les carapaces de crevettes ont servi de source pour la synthèse du chitosane après une succession de plusieurs étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation suivit d'un blanchiment par un agent oxydant le peroxyde d'hydrogène. Ce traitement a conduit à l'extraction de la chitine qui est transformée par voie chimique en chitosane, après une réaction de désacétylation par une solution d'hydroxyde de sodium très concentrée.

Le degré de désacétylation du chitosane a été déterminé par la méthode potentiométrique qui est estimé à 65,06 %. La chitine extraite qui est insoluble dans le milieu acide devient soluble après sa désacétylation ce qui confirme sa conversion en chitosane.

Afin d'améliorer ses propriétés et d'élargir ses domaines d'application, le chitosane synthétisé a été modifié physiquement et chimiquement par réticulation pour former des billes. Par voie physique, les billes du chitosane et les billes composites (chitosane/marc de café) obtenues sont sphériques et caractérisées par un diamètre moyen de 3,52 mm et 4,04 mm respectivement et elles sont solubles dans un milieu acide.

Cependant, après réticulation chimique par l'épichlorohydrine, les propriétés de ces billes ont été améliorées. Les billes du chitosane réticulée chimiquement sont alors sphériques et gardent leur sphéricité après séchage et ont un diamètre d'environ 3,69 mm pour les billes du chitosane et d'environ de 3,83 mm pour les billes composites (chitosane/marc de café) et deviennent insolubles dans les milieux acides. L'analyse par la spectroscopie IRTF a montré clairement la modification du chitosane par les deux voies utilisées.

Enfin, cette étude a mis en évidence la possibilité de préparer de nouveaux biomatériaux à base du chitosane modifié et un résidu industriel, le marc de café. Cependant,

ce travail ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes ci-dessous :

- Approfondir la caractérisation des biomatériaux élaborées par d'autres techniques de caractérisation telles que le DRX, MEB...etc.
- Tester l'efficacité des billes élaborées pour l'élimination des polluants organiques des effluents industriels tels que les colorants et les métaux lourds par adsorption en mode batch et en mode dynamique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Fast, S. A., Kokabian, B., & Gude, V. G. (2014). Chitosan enhanced coagulation of algal turbid waters—Comparison between rapid mix and ultrasound coagulation methods. *Chemical Engineering Journal*, 244, 403-410.
- [2] Zhang, L., Sellaoui, L., Franco, D., Dotto, G. L., Bajahzar, A., Belmabrouk, H., ... & Li, Z. (2020). Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: analytical interpretation via multilayer statistical physics model. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122952.
- [3] Crini, G., Montiel, A. J., & Badot, P. M. (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté.
- [4] Crini, G., Badot, P. M., Roberts, G. A., & Guibal, E. (2009). *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*. Presses Univ. Franche-Comté.
- [5] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- [6] Prashanth, K. H., & Tharanathan, R. N. (2007). Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. *Trends in food science & technology*, 18(3), 117-131.
- [7] Del Bakhshayesh, A. R., Asadi, N., Alihemmati, A., Nasrabadi, H. T., Montaseri, A., Davaran, S., ... & Abedelahi, A. (2019). An overview of advanced biocompatible and biomimetic materials for creation of replacement structures in the musculoskeletal systems: focusing on cartilage tissue engineering. *Journal of biological engineering*, 13(1), 1-21.
- [8] Jaouen D, Chitine, Chitosane et Dérivés. PhD Thèse en pharmacie, Université d'Angers, Angers (France), (1994).
- [9] Rouget, C. (1859). *Des substances amylicées dans le tissu des animaux, spécialement les articules (chitine)*. *Compte Rendus* 48.
- [10] Merakchi, A. (2019). *Utilisation des biopolymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux* (Doctoral dissertation, Université Mouloud MAMMARI Tizi-Ouzou).
- [11] Nwe, N., & Stevens, W. F. (2002). Production of fungal chitosan by solid substrate fermentation followed by enzymatic extraction. *Biotechnology letters*, 24(2), 131-134.
- [12] Roberts, G. A. (1992). *Chitin chemistry*. Macmillan International Higher Education.

- [13] Dutta, P. K., Dutta, J., & Tripathi, V. S. (2004). Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications.
- [14] Olteanu, C. E. & Enescu, D. (2007). Chitosan involved tissue engineering and regenerative medicine. *Romanian Biotechnological Letters*. (12) 3217-3233.
- [15] No, H. K., Meyers, S. P., & Lee, K. S. (1989). Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(3), 575-579.
- [16] No, H. K., & Meyers, S. P. (1995). Preparation and characterization of chitin and chitosan—a review. *Journal of aquatic food product technology*, 4(2), 27-52.
- [17] JACQUOT, C., (2006). *Chitosane*, in *Actifs et additifs en cosmétologie*, M.C. Martini and M. Seiller, Editors. Lavoisier Tec&Doc: Paris. 315-333.
- [18] Assaad, E. (2006). Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition.
- [19] Pa, J. H., & Yu, T. L. (2001). Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(7), 985-991.
- [20] Czechowska-Biskup, R., Jarosińska, D., Rokita, B., Ulański, P., & Rosiak, J. M. (2012). Determination of degree of deacetylation of chitosan-comparison of methods. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 17, 5-20.
- [21] Hudson, S, M., Jenkins, D, W. (2003). Chitin and chitosan in: EPST. Mark HF, Ed. New York: Wiley 569.
- [22] Focher, B., Naggi, A., Torri, G., Cosani, A., & Terbojevich, M. (1992). Chitosans from *Euphausia superba*. 2: Characterization of solid-state structure. *Carbohydrate Polymers*, 18(1), 43-49.
- [23] Focher, B., Naggi, A., Torri, G., Cosani, A., & Terbojevich, M. (1992). Structural differences between chitin polymorphs and their precipitates from solutions—evidence from CP-MAS 13C-NMR, FT-IR and FT-Raman spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 17(2), 97-102.
- [24] Cho, Y. W., Jang, J., Park, C. R., & Ko, S. W. (2000). Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins. *Biomacromolecules*, 1(4), 609-614.
- [25] Grant, S., Blair, H. S., & McKay, G. (1989). Structural studies on chitosan and other chitin derivatives. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 190(9), 2279-2286.
- [26] Jana, S., & Jana, S. (Eds.). (2020). *Functional Chitosan: Drug Delivery and Biomedical Applications*. Springer Nature.

- [27] Wang, W., & Xu, D. (1994). Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation. *International journal of biological macromolecules*, 16(3), 149-152.
- [28] Chen, R. H., & Tsaih, M. L. (1998). Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution. *International journal of biological macromolecules*, 23(2), 135-141.
- [29] Berth, G., Dautzenberg, H., & Peter, M. G. (1998). Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation. *Carbohydrate polymers*, 36(2-3), 205-216.
- [30] Sionkowska, A., Płanecka, A., Lewandowska, K., Kaczmarek, B., & Szarszewska, P. (2013). Influence of UV-irradiation on molecular weight of chitosan. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, 18(18), 21-28.
- [31] Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.
- [32] MOHAMMAD, B. S., BABAPOUR, A., MAGHSOUDI, V., & Rajabi, N. (2009). Batch equilibrium and kinetics studies of Cd (II) ion removal from aqueous solution using porous chitosan hydrogel beads. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol*, 28(3).
- [33] Sewvandi, G.A., & Adikary, S.U. (2011). Removal of heavymetals from wastewater using chitosan. *Soc. Manag. Syst. Intert. J.* 66, 12-60.
- [34] Igberase, E., Osifo, P., & Ofomaja, A. (2017). Chromium (VI) ion adsorption by grafted cross-linked chitosan beads in aqueous solution—a mathematical and statistical modeling study. *Environmental technology*, 38(24), 3156-3166.
- [35] Ngah, W. W., & Fatinathan, S. (2008). Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3), 62-72.
- [36] Kumar, M. N. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 46(1), 1-27.
- [37] Jourdin, Philippe., (2001). Les crustacés contre les eaux usées. La Science au Québec.
- [38] Jun, H. K., Kim, J. S., No, H. K., & Meyers, S. P. (1994). Chitosan as a coagulant for recovery of proteinaceous solids from tofu wastewater. *Journal of agricultural and food chemistry*, 42(8), 1834-1838.
- [39] Wibowo, S., Velazquez, G., Savant, V., & Torres, J. A. (2005). Surimi wash water treatment for protein recovery: effect of chitosan–alginate complex concentration and treatment time on protein adsorption. *Bioresource technology*, 96(6), 665-671.

- [40] Morin-Crini, N., Crini, G., & Roy, L. (2017). Eaux industrielles contaminées. *PUFC, Besançon*, 513, 37-47.
- [41] Guibal, E., McCarrick, P., & Tobin, J. M. (2003). Comparison of the sorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions. *Separation science and technology*, 38(12-13), 3049-3073.
- [42] Gibbs, G., Tobin, J. M., & Guibal, E. (2003). Sorption of Acid Green 25 on chitosan: influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms. *Journal of applied polymer science*, 90(4), 1073-1080.
- [43] Gibbs, G., Tobin, J. M., & Guibal, E. (2004). Influence of chitosan preprotonation on Reactive Black 5 sorption isotherms and kinetics. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(1), 1-11.
- [44] Barron-Zambrano, J., Szygula, A., Ruiz, M., Sastre, A. M., & Guibal, E. (2010). Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: column studies. *Journal of Environmental Management*, 91(12), 2669-2675.
- [45] Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, 30(1), 38-70.
- [46] Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33(4), 399-447.
- [47] Ngah, W. W., Teong, L. C., & Hanafiah, M. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate polymers*, 83(4), 1446-1456.
- [48] Dongre, R. (Ed.). (2018). *Chitin-Chitosan: Myriad Functionalities in Science and Technology*. BoD–Books on Demand.
- [49] Blackwell, J. (1973) *chitin in: Biopolymers*. Walton AG, Blackwell J, Eds. New York: Academic Press 474.
- [50] Guibal, E. (2004). *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review*. *Separation & purification technology* (38) 43-74.
- [51] Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer science*, 31(6), 576-602.
- [52] Grizzuti, N., Buonocore, G., & Iorio, G. (2000). Viscous behavior and mixing rules for an immiscible model polymer blend. *Journal of Rheology*, 44(1), 149-164.
- [53] Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.

- [54] Wang, W., Xue, C., & Mao, X. (2020). Chitosan: Structural modification, biological activity and application. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- [55] Muzzarelli, R. A. A. (1997). Cell Molecular and Life Science.
- [56] Bersch, P. C., Nies, B., & Liebendorfer, A. (1995). Evaluation of the biological properties of different wound dressing materials. *J. Mater. Sci. Mater. Med*, 6, 231-240.
- [57] Shantha, K. L., Bala, U., & Rao, K. P. (1995). Tailor-made chitosans for drug delivery. *European Polymer Journal*, 31(4), 377-382.
- [58] Yoshioka, H., Nonaka, K. I., Fukuda, K., & Kazama, S. (1995). Chitosan-derived polymer-surfactants and their micellar properties. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 59(10), 1901-1904.
- [59] Kim, Y. H., Gihm, S. H., Park, C. R., Lee, K. Y., Kim, T. W., Kwon, I. C., ... & Jeong, S. Y. (2001). Structural characteristics of size-controlled self-aggregates of deoxycholic acid-modified chitosan and their application as a DNA delivery carrier. *Bioconjugate chemistry*, 12(6), 932-938.
- [60] Tuzlakoglu, K., Alves, C. M., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2004). Production and characterization of chitosan fibers and 3-D fiber mesh scaffolds for tissue engineering applications. *Macromolecular Bioscience*, 4(8), 811-819.
- [61] Fei Liu, X., Lin Guan, Y., Zhi Yang, D., Li, Z. et De Yao, K. (2001). Action antibactérienne du chitosane et du chitosane carboxyméthylé. *Journal de science appliquée des polymères*, 79 (7), 1324-1335.
- [62] Hu, S. G., Jou, C. H., & Yang, M. C. (2003). Antibacterial and biodegradable properties of polyhydroxyalkanoates grafted with chitosan and chitooligosaccharides via ozone treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(12), 2797-2803.
- [63] Mao, C., Zhao, W. B., Zhu, A. P., Shen, J., & Lin, S. C. (2004). A photochemical method for the surface modification of poly (vinyl chloride) with O-butrylchitosan to improve blood compatibility. *Process Biochemistry*, 39(9), 1151-1157.
- [64] Chung, T. W., Lu, Y. F., Wang, S. S., Lin, Y. S., & Chu, S. H. (2002). Growth of human endothelial cells on photochemically grafted Gly-Arg-Gly-Asp (GRGD) chitosans. *Biomaterials*, 23(24), 4803-4809.
- [65] Muzzarelli, R. A., Tanfani, F., Emanuelli, M., & Mariotti, S. (1982). N-(carboxymethylidene) chitosans and N-(carboxymethyl) chitosans: Novel-chelating polyampholytes obtained from chitosan glyoxylate. *Carbohydrate Research*, 107(2), 199-214.

- [66] Saucedo, I., Guibal, E., Roulph, C. H., & Le Cloirec, P. (1992). Sorption of uranyl ions by a modified chitosan: kinetic and equilibrium studies. *Environmental technology*, 13(12), 1101-1115.
- [67] Guibal, E., Vincent, T., & Mendoza, R. N. (2000). Synthesis and characterization of a thiourea derivative of chitosan for platinum recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(1), 119-134.
- [68] Guibal, E., Sweeney, N. V. O., Vincent, T., Tobin, J. M. (2002). Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials, *React. Funct. Polym.* 50,149–163.
- [69] Yoshikawa, T., Naito, Y., Masui, K., Fujii, T., Boku, Y., Nakagawa, S., ... & Kondo, M. (1997). Free radical-scavenging activity of *Crassostera gigas* extract (JCOE). *Biomedicine & pharmacotherapy*, 51(8), 328-332.
- [70] Peng, C., Wang, Y., & Tang, Y. (1998). Synthesis of crosslinked chitosan-crown ethers and evaluation of these products as adsorbents for metal ions. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(3), 501-506.
- [71] Tan, S., Wang, Y., Peng, C., & Tang, Y. (1999). Synthesis and adsorption properties for metal ions of crosslinked chitosan acetate crown ethers. *Journal of applied polymer science*, 71(12), 2069-2074.
- [72] A. H., Liu, S. C., Chen, C. Y., & Chen, C. Y. (2008). Comparative adsorption of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous materials*, 154(1-3), 184-191.
- [73] Yong, S. K., Bolan, N., Lombi, E., & Skinner, W. (2013). Synthesis and characterization of thiolated chitosan beads for removal of Cu (II) and Cd (II) from wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(12), 1-12.
- [74] Trimukhe, K. D., & Varma, A. J. (2008). A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD. *Carbohydrate polymers*, 71(4), 698-702.
- [75] Ngah, W. W., & Fatinathan, S. (2010). Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of environmental management*, 91(4), 958-969.
- [76] Igberase, E., Osifo, P. O., Seodigeng, T., & Emeji, I. (2021). *Enhanced Chitosan Material for Water Treatment: Applications of Multi-Functional Chitosan Derivative*. Springer Nature.p72

- [77] Tang, W., Li, Q., GAO, S., & Shang, J. K. (2011). Arsenic (III, V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *Journal of hazardous materials*, 192(1), 131-138.
- [78] Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., & Chen, G. (2009). As (V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1415-1420.
- [79] Malwal, D., & Gopinath, P. (2017). Silica stabilized magnetic-chitosan beads for removal of arsenic from water. *Colloid and Interface Science Communications*, 19, 14-19.
- [80] Sowmya, A., & Meenakshi, S. (2014). A novel quaternized chitosan–melamine–glutaraldehyde resin for the removal of nitrate and phosphate anions. *International journal of biological macromolecules*, 64, 224-232.
- [81] Martel, B., Devassine, M., Crini, G., Weltrowski, M., Bourdonneau, M., & Morcellet, M. (2001). Preparation and sorption properties of a β -cyclodextrin-linked chitosan derivative. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39(1), 169-176.
- [82] Chao, A. C., Shyu, S. S., Lin, Y. C., & Mi, F. L. (2004). Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan—to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. *Bioresource technology*, 91(2), 157-162.
- [83] Crini, G., Martel, B., & Torri, G. (2008). Adsorption of CI Basic Blue 9 on chitosan-based materials. *International Journal of Environment and Pollution*, 34(1-4), 451-465.
- [84] Mahaninia, M. H., & Wilson, L. D. (2017). A kinetic uptake study of roxarsone using cross-linked chitosan beads. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(7), 1704-1712.
- [85] Pal, P., & Pal, A. (2019). Dye removal using waste beads: Efficient utilization of surface-modified chitosan beads generated after lead adsorption process. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100882.
- [86] Kadouche, S., Farhat, M., Lounici, H., Fiallo, M., Sharrock, P., Mecherri, M., & Hadioui, M. (2017). Low cost chitosan biopolymer for environmental use made from abundant shrimp wastes. *Waste and biomass valorization*, 8(2), 401-406.
- [87] Michael, Oduor-Odote. P., Marcin, H. S., & Martin, G. P. (2005). Characterisation of Chitosan from Blowfly Larvae and Some Crustacean Species from Kenyan Marine Waters Prepared Under Different Conditions. *Western Indian Ocean J. Mar. Sci.* 4(1) 99–107.
- [88] Gupta, V. K., Jain, R., Varshney, S., & Saini, V. K. (2007). Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques. *Journal of colloid and interface science*, 307(2), 326-332.

- [89] Sundaram, M. M., & Sivakumar, S. (2012). Use of Indian almond shell waste and groundnut shell waste for the removal of azure a dye from aqueous solution. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(4), 2047-2054.
- [90] Marquis-Duval, F. O. (2008). Isolation et valorisation des constitutants de la carapace de la crevette nordique.
- [91] Zhao, F., Yu, B., Yue, Z., Wang, T., Wen, X., Liu, Z., & Zhao, C. (2007). Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 67-73.
- [92] Ngah, W. W., Ab Ghani, S., & Kamari, A. (2005). Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource technology*, 96(4), 443-450.
- [93] Kurita, K. (2006). Chitine et chitosan : biopolymères fonctionnels de crustacés marins. *Biotechnologie marine*, 8 (3), 203-226.
- [94] Blackwell, J. (1973). Chitin. *Biopolymers*, 474-489.
- [95] Roberts, G. A. (1992). *Chitin chemistry*. Macmillan International Higher Education.
- [96] Austin, P. R. (1984). Chitin solvents and solubility parameters. In *Chitin, Chitosan, and Related Enzymes* (pp. 227-237). Academic Press.
- [97] Broussignac, P. (1968). Chitosan: a natural polymer not well known by the industry. *Chim. Ind. Genie Chim*, 99(9), 1241-1247.
- [98] Bulut, Y., & Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.
- [99] Ngah, W. S, Ariff N. F. M, Hashim A, Hanafiah M. A. K. M. (2010). Malachite Green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*, 38, 394-400
- [100] Crini, G., & Morcellet. M. (2002) synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins, *J. Sep.Sci.*25 789-813.
- [101] Arroussi, A., Kara Slimane, S., Benosman, A., Bensaha, S. (2014). Wastewater Treatment using Chitosan-based Adsorbents. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S2) 2391-2396.
- [102] Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., & Tanada, S. (2005). Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *Journal of Colloid and interface Science*, 281(1), 56-61.
- [103] Arya, M., & Rao, L. J. M. (2007). An impression of coffee carbohydrates. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(1), 51-67.

- [104] Mussatto, S. I., Carneiro, L. M., Silva, J. P., Roberto, I. C., & Teixeira, J. A. (2011). A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate polymers*, 83(2), 368-374.
- [105] Lugo-Lugo, V., Hernández-López, S., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., & Bilyeu, B. (2009). A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb (II) adsorption under batch and continuous mode. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1255-1264.
- [106] Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., & Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds : Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 126-134.
- [107] Iqbal, M., Saeed, A., & Zafar, S. I. (2009). FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 161-171.
- [108] Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R. P., & Baba, Y. (2007). Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium (II). *Bioresource technology*, 98(15), 2787-2791.

Résumé

Les molécules d'origine naturelle sont aujourd'hui une réponse acceptable au remplacement des matériaux issus des ressources fossiles.

La chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Ils sont donc biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important. Le chitosane a suscité un intérêt plus vif que la chitine en raison de la présence de fonctions réactives ainsi que la nature polysaccharidique lui permettent de subir diverses modifications physiques et chimiques. Les premières applications ont été développées dans les domaines où le chitosane présentait un intérêt notoire notamment en pharmacologie, cosmétologie, médecine et surtout en traitement des eaux.

Mots clés : Chitine, chitosane, biopolymères, modifications physiques et chimiques.

Abstract

Molecules of natural origin are today an acceptable response to the replacement of derived materials from fossil resources.

Chitin and chitosan are two biopolymers produced by some animals. They are therefore biodegradable and bioresorbable, two essential properties in our time when environmental protection plays an important role. Chitosan has aroused more interest than chitin due to the presence of reactive functions as well as the polysaccharide nature allowing it to undergo various physicals and chemicals modifications. The first applications were developed in fields where chitosan was of significant interest, in particular in pharmacology, cosmetology, medicine and above all in water treatment.

Keywords: Chitin, chitosan, biopolymers, physicals and chemicals modifications.

ملخص

الجزينات ذات الأصل الطبيعي هي اليوم استجابة مقبولة لاستبدال المواد المشتقة من الموارد الأحفورية. الكيتين والكيتوزان نوعان من البوليمرات الحيوية التي تنتجها بعض الحيوانات. لذلك فهي قابلة للتحلل البيولوجي وقابلة للامتصاص، وهما خاصيتان أساسيتان في عصرنا عندما تلعب حماية البيئة دورًا مهمًا. لقد أثار الكيتوزان اهتمامًا أكبر من الكيتين نظرًا لوجود وظائف تفاعلية بالإضافة إلى طبيعة السكريد التي تسمح له بالخضوع لتعديلات فيزيائية وكيميائية مختلفة. تم تطوير التطبيقات الأولى في المجالات التي كان فيها الكيتوزان ذا أهمية كبيرة، لا سيما في علم الأدوية، ومستحضرات التجميل، والطب، وقبل كل شيء في معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: الكيتين، الكيتوزان، البوليمرات الحيوية، تعديلات فيزيائية وكيميائية.