



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Chimie
Filière : Chimie

MEMOIRE DE MASTER

Présenté pour l'obtention du grade de Master en Chimie
Option : **Chimie Appliquée**

**Préparation de chitosane à partir de crustacés
locaux et son emploi dans la coagulation-floculation
de suspensions de bentonite**

Par

Haidra Fatima

Encadrée par Harrats Charef Maître de Conférences

Année universitaire 2017-2018

Remerciements

Avant tout je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour que je puisse accomplir ce modeste travail.

Je remercie spécialement Dr. Harrats Charef mon encadrant qui m'a aidé pour le faire et aussi pour l'assistance, la disponibilité, les conseils et les orientations dont j'ai bénéficié durant toute la période de la réalisation de ce projet d'initiation à la recherche.

Je ne manquerai pas de remercier Prof. M. Belhakem et A. Belwatek directeurs successifs du Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) à la Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI), qui m'ont permis de faire les essais d'infrarouge.

Pour les essais de turbidité, je tiens à remercier prof. M. R. Ghezzar qui m'a permis de travailler sur le turbidimètre au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la valorisation, Faculté des Sciences et Technologie.

Enfin, je tiens également à remercier tous les collègues du laboratoire de Chimie Appliquée pour la bonne humeur et les moments passés ensemble.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Historique	3
1.2. La chitine	3
1.2.1. Structure chimique de la chitine	4
1.2.2. Structure cristalline de la chitine	4
1.2.5. Préparation de la chitine	5
1.2.3. Source de la chitine	5
1.2.4. Obtention de la chitine	5
1.2.4.1. Déminéralisation	6
1.2.4.2. Déprotéinisation	6
1.2.5.3. Blanchiment	6
1.3. Le chitosane	6
1.3.1. Structure et propriétés du chitosane	6
1.3.2. Structure cristalline du chitosane	7
1.3.3. Production de chitosane par désacétylation de la chitine	8
1.3.4. Mécanismes d'adsorption de chitosane	8
1.3.5. Le chitosane et la biosorption des ions métalliques en solution	9
1.4. Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane	10
1.4.1. Le Degré de Désacétylation (DDA) ou le Degré d'Acétylation(DA)	10
1.4.2. La solubilité	11
1.5. Applications de la chitine et du chitosane	11
1.5.1. Domaines d'application	12
1.5.1.1. Traitement des eaux usées	12
1.5.1.2. Agriculture	13
1.5.1.3. Décontamination	13
1.5.1.4. Domaines pharmaceutique et médical	13
1.5.1.5. Domaine alimentaire	15
1.5.1.6. Les cosmétiques	15
1.6. La coagulation-floculation	15

1.6.1. Les coagulants et flocculants	16
1.6.1.1. Les coagulants et les flocculants chimiques	16
1.6.1.2. Les sels métalliques	16
1.6.1.3. Les coagulants de type sels métalliques polymérisés	17
1.6.1.4. Les flocculants de type polymères (polyélectrolytes) synthétiques	17
1.6.1.5. Les coagulants d'origine naturelle	17

CHAPITRE 2: PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Méthodologie	18
2.1.1. Produits et matériel utilisés	18
2.1.2. Les modes opératoires	19
2.1.2.1. Préparation de la chitine	19
2.1.2.2. Obtention du chitosane	19
2.2. Caractérisation	20
2.2.1. Détermination du degré de désacétylation	20
2.2.1.1. Spectroscopie FTIR	20
2.2.1.2. Dosage pH-métrique	21
2.3. Test de coagulation-floculation	21
2.3.1. Essais qualitatifs	22
2.3.2. Essais de turbidité	22

CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Efficacité des protocoles d'isolation du chitosane	23
3.2. Test de solubilité	24
3.3. Caractérisation par FTIR de la structure de la carapace	25
3.4. Caractérisation du différent grades de Chitosane	26
3.5. Coagulation-floculation	39

CONCLUSION GENERALE 40

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Le marché des fruits de mer et en particulier celui de la crevette est en effervescence depuis une dizaine d'années. Mais la gestion des déchets marins est problématique. Dans le cas de la crevette, c'est plus de 75% de son poids qui est rejeté. La gestion de ces déchets engendre des coûts qui se répercutent sur le rendement des entreprises de transformation.

Les solutions actuelles de la gestion des déchets de crevettes sont multiples [1]. L'enfouissement, la calcination, la fabrication de compost et la transformation des carapaces de crevettes en farine pour l'alimentation animale sont des solutions peu rentables et donc peu utilisées.

La récupération de la chitine est une autre voie qui semble être plus profitable, car ce composé peut être transformé en chitosane qui possède une bonne valeur commerciale. Cette transformation s'effectue habituellement dans une solution d'hydroxyde de sodium, sous pression et à des températures parfois supérieures à 100°C [2]. Mais le coût élevé de cette transformation limite sa réalisation à grande échelle industrielle. Afin de la rentabiliser, deux possibilités sont offertes; il faut soit découvrir un procédé moins coûteux, soit valoriser les sous-produits de cette transformation que sont les protéines et les minéraux. De plus, il importe de bien optimiser les procédés d'extraction afin de réduire les coûts en produits chimiques. Une bonne optimisation permet aussi de pratiquer une chimie plus « verte » en abaissant la nocivité des effluents.

Les minéraux extraits lors de la déminéralisation des carapaces de crevettes pourraient être valorisés, mais très peu de recherches ont été effectuées dans ce sens. Le chlorure de calcium aqueux peut être converti en carbonate de calcium par l'ajout de carbonate de sodium. Ce sel brut de calcium possède une très faible valeur commerciale, mais la production de nanoparticules de carbonate de calcium pourrait être une alternative. Celles-ci possèdent une grande surface spécifique exposée au milieu, ce qui leur confère des propriétés différentes par rapport au carbonate de calcium natif. Elles peuvent être utilisées dans plusieurs domaines comme dans l'industrie des polymères [3].

Dans le contexte actuel de production de la chitine, la valorisation des protéines est limitée, car l'utilisation de températures supérieures à 60°C les dénature. Une déprotéination complète ou partielle à plus basse température est donc nécessaire afin de garder les protéines dans leur état natif. Les protéines peuvent par la suite être valorisées comme agents texturants ou hydrolysées pour en faire des exhausteurs de goût. Les protéines ainsi extraites possèdent un profil en acides aminés intéressant du point de vue nutritionnel [4].

Afin de faciliter l'extraction des protéines, il importe de trouver un moyen permettant leur libération de la matrice de chitine pour qu'ils puissent se solubiliser. Pour ce faire, le solvant doit d'abord mouiller complètement la chitine afin d'obtenir un gonflement maximal de celle-ci. Les hautes températures sont couramment utilisées mais les protéines ainsi extraites sont dénaturées thermiquement diminuant ainsi leur valeur.

Dans ce projet nous nous sommes fixé comme objectif de préparer le chitosane, un polymère biologique naturel, à partir de la chitine en explorant les ressources de la pêche locale au niveau de la ville de Mostaganem. Nous avons ciblé les carapaces de crevettes, un crustacé pêché régulièrement dans le milieu marin Mostaganemois. Il faut signaler que cette approche nous donne la liberté de préparer des grades de chitosane ayant des caractéristiques chimiques variables contrairement au chitosane commercialisé qui n'a qu'un nombre limité de grades; un ou deux au plus. En transformant par déminéralisation, déprotéination et désacétylation en milieu alcalin les carapaces récupérées chez des restaurateurs nous obtenons le chitosane. L'ultime objectif de cette recherche est de tester les capacités coagulantes du polymère naturel obtenu dans une suspension argile/eau modèle.

Chapitre 1: Synthèse bibliographique

1.1. Historique

En 1811, Professeur Henri Braconnot, directeur du jardin botanique à Nancy (France), a été le premier à isoler une substance fibreuse d'un certain type de champignon, qu'il a appelée fontine. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Cette découverte précède de trente ans l'isolement de la cellulose des plantes. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée chez certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine par Odier (chitine provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe).

Aujourd'hui, la chitine est obtenue principalement des sous-produits de pêche des crustacés qui en contiennent de 20-50% sur base sèche [5].

En 1859, Professeur C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans certains acides. Seulement en 1894 cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [6]. Entre 1930 et 1940, ces biopolymères ont suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine médical et la purification de l'eau. Aujourd'hui, nous savons que la chitine et le chitosane se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables, non toxiques et surtout biodégradables [7]. La production annuelle de chitine dans la nature est estimée à quelques milliers de tonnes et son exploitation commerciale reste limitée par rapport à la cellulose [8].

1.2. La chitine

La chitine est le polymère de structure des exosquelettes de tous les arthropodes (crustacés et insectes) et des endosquelettes des céphalopodes (seiches, calamars,...). Elle provient principalement de la carapace des crevettes dont la composition en masse moyenne est : 75% d'eau, 12% de protéines, 9% de sels minéraux, 4% de chitine, traces de lipides et de pigments organiques.

Après les différents procédés de purification, le rendement en chitine est de 2,5 %, soit 25 grammes de chitine par kilogramme de carapace.

1.2.1. Structure chimique de la chitine

La chitine est un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétyl-D-glucosamine reliées entre eux par une liaison du type β -(1-4). D'une manière intéressante, la formule chimique de la cellulose est très proche de celle de la chitine, le groupe C(2) hydroxyle a été remplacé par les groupements d'acétamide. En fait, Roberts associe cette similarité entre la molécule de la chitine et celle de la cellulose à une fonction similaire ayant la structure ci-dessous (Fig.1) [9].

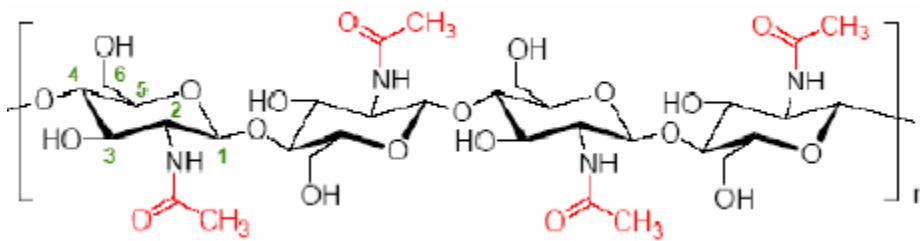


Figure 1 : Structure chimique de la chitine

1.2.2. Structure cristalline de la chitine

A l'état naturel, la chitine présente une structure fibreuse rigide. Cette propriété induit une insolubilité dans la plupart des solvants. Ce polymère existe sous trois formes polymorphiques selon la source : la chitine α , la chitine β et la chitine δ , qui diffèrent par l'arrangement des chaînes dans les régions cristallines, et qui impliquent différents réseaux de liaisons d'hydrogène [10].

Différents arrangements des chaînes de la chitine sont possibles. Ces chaînes, sous forme d'hélice, sont toutes dirigées suivant le même axe et donnent lieu à trois allomorphes distincts

- *La chitine α* : Les chaînes sont disposées de façon antiparallèle avec de nombreux ponts hydrogène, ce qui explique la rigidité et la faible réactivité de la chitine α . L'analyse par diffraction des rayons X de la chitine α met en évidence une structure cristalline de type orthorhombique.

- *La chitine β* : Les chaînes sont parallèles entre elles. Les ponts d'hydrogène sont inexistant, ce qui confère à la chitine β des propriétés de solubilité et de caractère hydrophile avec l'eau. La chitine β est cristallisée dans une maille.

- *La chitine δ* : Elle possède une structure parallèle et antiparallèle, qui est une combinaison des deux formes α et β .

1.2.3. Source de la chitine

En plus aux crustacés et insectes, la chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues chlorophycées, levures et bactéries [11]. Elle maintient la rigidité de la cellule et contribue au contrôle de la pression osmotique.

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses (tableau 1), elle est essentiellement produite aujourd'hui à partir des carapaces de crevettes. Pendant longtemps, ces déchets n'étaient pas récupérés. La production de chitine permet de valoriser les déchets de l'industrie agroalimentaire en évitant qu'ils soient rejetés à la mer, ce qui engendre des problèmes de pollution. Les carapaces de crustacés contiennent environ 30-40% de protéine, 30-50% de carbonate de calcium, et 20-30% de chitine par rapport au poids sec [12].

Tableau 1 : Sources potentielles de la chitine [13].

Source de la chitine	Teneur en chitine %
Bernacle (<i>Iapetus anatifera</i>)	7
Carabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Carabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Carabe araignée (<i>Maia squinado</i>)	16
Homard (<i>Homarus vulgaris</i>)	17
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	25
Langouste (<i>Palimurus vulgaris</i>)	32
Ecrévisse (<i>Astacus fluviatilis</i>)	36
Crevette (<i>Palaeomonetes pugio</i>)	22
Seiche (<i>Sepia officinalis</i>)	20
Calamr (<i>Loligo vulgaris</i>)	40

1.2.4. Obtention de la chitine

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments minéraux (déméralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment).

1.2.4.1. Déminéralisation

La déminéralisation est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium.

1.2.4.2. Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se trouve associée aux protéines (Chitinoprotéine). Ils sont éliminés par un traitement basique à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄. La solution d'hydroxyde de sodium est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines.

1.2.4.3 Blanchiment

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des crustacés est décolorée après les traitements acide et alcalin [14].

Le pigment dans les carapaces de crustacés forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium NaOCl ou peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

1.3. Le chitosane

Le chitosane ($C_6H_{11}NO_4$)_n est une forme modifiée de la chitine après sa désacétylation en solution basique. Il est un polysaccharide composé de, N-acetyl-Dglucosamine relié par des Liaisons β -1-4 à l'intérieur d'un polymère linéaire.

1.3.1. Structure et propriétés du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire composé de β (1-4) poly-Dglucosamine, tandis que la chitine est composée de β (1-4) poly(N-acetyl-Dglucosamine). La chitine et le chitosane peuvent être représentés par une structure chimique unique (figure 2).

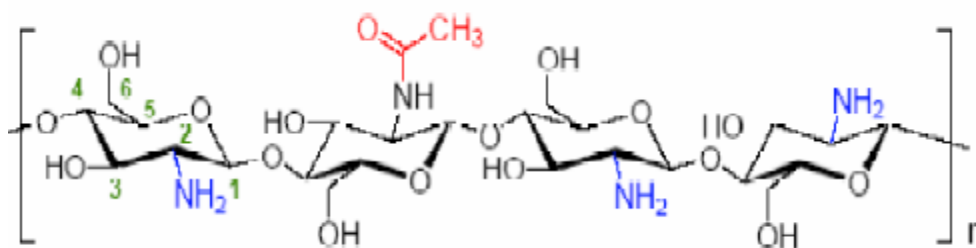


Figure 2 : Structure chimique du chitosane [15].

Cette structure correspond à des séries de copolymères liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) où R peut être l'un ou l'autre des deux groupements suivants: -NH₂ ou -NH-CO-CH₃.

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup d'alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement des propriétés mécaniques et biologiques. Contrairement à la chitine, le chitosane est peu répandu dans la nature. Il se trouve dans les parois d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes. Le chitosane commercialisé provient essentiellement de la désacétylation alcaline de la chitine.

Le chitosane a une structure semi-cristalline avec un degré de cristallinité qui dépend du degré de désacétylation. Sa solubilité dépend des interactions hydrophobiques et la possibilité d'association des chaînes par des liaisons d'hydrogène. Les interactions hydrophobiques sont dues à la présence des groupements méthyles de la fonction acétamide et aux -CH et -CH₂ du cycle glucosidique. Les liaisons d'hydrogène sont dues aux fonctions alcool, amine, amide et éther distribués le long de la chaîne. Ces fonctions sont impliquées dans la formation compétitive de liaisons d'hydrogène inter- et / ou intramoléculaire, mais aussi des liaisons d'hydrogène avec des substrats.

1.3.2. Structure cristalline du chitosane

Le chitosane cristallise dans le système orthorhombique. Il présente deux types de cristallinité différents. Le type I correspond à un faible degré de désacétylation (60 %) (sels de chitosane). Il est plus désordonné que le type II qui présente un fort degré de désacétylation (90 %) (forme amine libre).

-Les principales propriétés chimiques et biologiques du chitosane sont :

Propriétés chimiques : Polyamine cationique, densité de charge élevée à $\text{pH} < 6,5$, adhère à des surfaces chargées négativement, forme des gels avec les polyanions, chélate certains métaux de transition, contient des groupements réactifs d'amines et d'hydroxydes.

Propriétés biologiques : polymère d'origine naturel, biodégradable, non toxique, hémostatique, anticancérigène

1.3.3. Production de chitosane par désacétylation de la chitine

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N'désacétylation alcaline. La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (figure 3). Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée de la réaction, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, densité de la chitine et la taille des particules. Compte tenu de tous ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique,...).

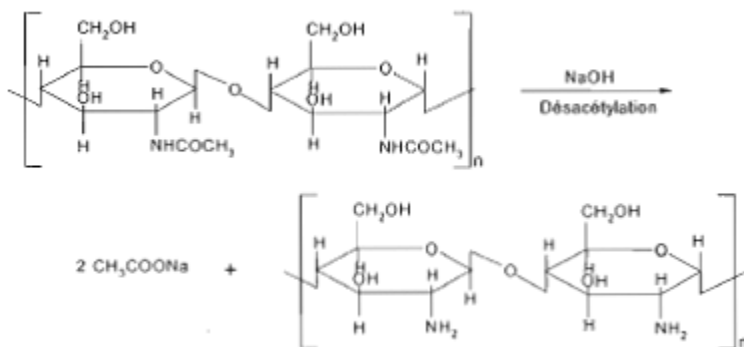


Figure 3 : Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation

1.3.4. Mécanismes d'adsorption de chitosane

La complexation des métaux par le chitosane peut impliquer deux mécanismes différents : la chélation et l'échange ionique selon la composition de la solution, le type des ions métalliques et le pH . Ce dernier paramètre peut affecter la protonation de la macromolécule [16]. Le chitosane est caractérisé par son pourcentage élevé d'azote, présent

sous forme de groupes amines qui sont responsables de la fixation des ions métalliques par des mécanismes de chélation. Les groupes amines sont les groupes réactifs principaux pour les ions métalliques bien que les groupes hydroxyles, particulièrement en position C(3), peuvent contribuer à l'adsorption.

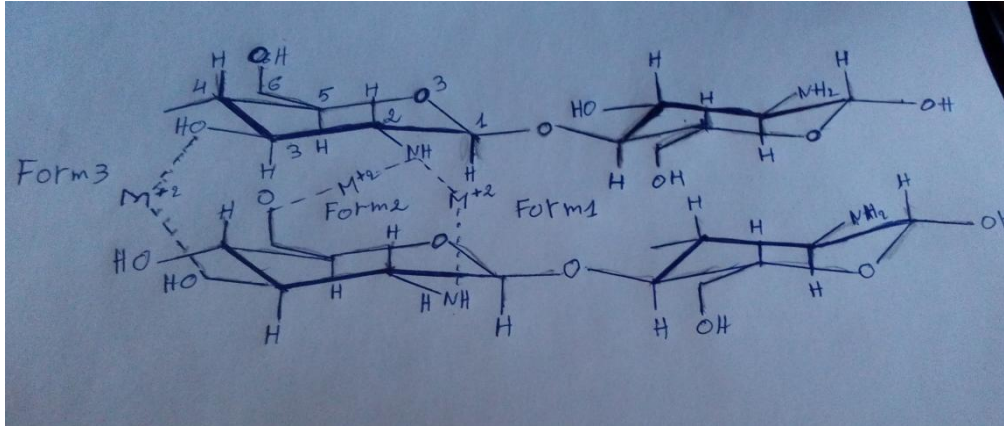


Figure 4 : Chélation intermoléculaire forme 1, 2 et 3

La Figure 4 montre l'adsorption de cation métallique M^{2+} sur le chitosane. Plusieurs situations pour la chélation intermoléculaire peuvent être considérées:

- Forme 1 : le métal est attaché à deux groupes NH_2 de deux chaînes différentes de chitosane.
- Forme 2 : le métal est attaché à un groupe NH_2 et à l'oxygène de carbone 6 (O 6) d'une autre chaîne de chitosane.
- Forme 3 : le métal est lié à deux atomes d'oxygène de carbone 3 (O 3).

La structure moléculaire du chitosane présente beaucoup de groupes amines (NH_2) et groupes hydroxyles (OH) sur sa chaîne moléculaire. Ces groupes contiennent des paires électroniques simples. Les groupes (NH_2 , OH) peuvent offrir ses paires d'électrons pour la case (d) vide des ions métalliques, et ainsi on aura un composé complexe stable ($N-M-O$) par chélation [29].

1.3.5. Le chitosane et la biosorption des ions métalliques en solution

- les particules de chitosane ont la meilleure capacité de complexation parmi plusieurs autres produits naturels obtenus à partir de déchets des industries de pêche [17].
- le chitosane est un adsorbant efficace pour le vanadium (IV) et, que le pH, la grandeur des particules du chitosane et la concentration initiale du métal jouent un rôle important dans la performance de l'adsorption [18].
- Le chitosane a été utilisé pour enlever l'argent d'un effluent d'eau usée industrielle [19]. Les résultats rapportés montrent que la capacité d'enlèvement est de 42 mg Ag/g de chitosane.

- L'adsorption dans un système individuel de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} , et l'adsorption compétitive dans un système binaire et ternaire sur le glutaraldéhyde chitosane ont aussi été étudiées [20]. Les auteurs ont conclu que l'affinité du chitosane modifié est plus grande pour le cuivre que pour le zinc ou le nickel.

1.4. Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane

1.4.1. Le degré de désacétylation (DDA) et le degré d'acétylation(DA)

En dépit de leur désignation chimique spécifique, les noms chitine et chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation. Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé (figure 5) [21].

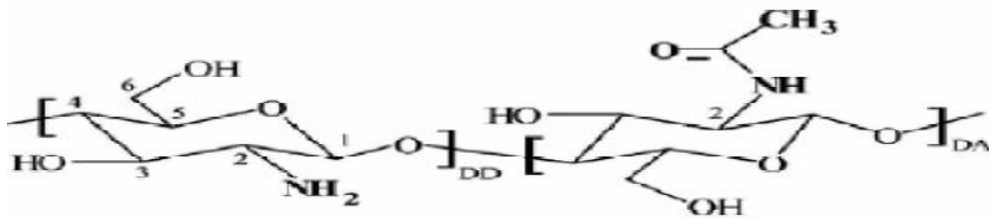


Figure 5: Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.

Pour différencier entre la chitine et le chitosane, il faut définir le degré d'acétylation (DA), c'est-à-dire le rapport du nombre de motifs comportant un groupement acétyle sur le nombre de motifs dans la molécule. On peut parler aussi du degré de désacétylation (DDA) tel que : $\text{DDA} = 100 - \text{DA}$ en %

Parmi les diverses méthodes de désacétylation utilisées, la plus courante met en jeu l'hydroxyde de sodium. Le degré de désacétylation dépend de la concentration de l'alcalin, de la température et du temps de réaction. La dégradation des chaînes du polymère est observée quand la concentration en NaOH augmente. Aux basses concentrations en NaOH, la désacétylation procède lentement. Le degré de désacétylation peut être augmenté avec le temps de réaction mais cela entraîne l'hydrolyse de la chaîne polysaccharide. La désacétylation en milieu basique permet d'atteindre des degrés d'acétylation voisins de 75-85%. De nombreuses méthodes sont proposées dans la littérature pour obtenir des

chitosanes avec des degrés de désacétylation élevés (90-96%). La présence des motifs N-acétyl-glucosamine dans le chitosane entraîne un grand effet sur de nombreuses propriétés du polymère comme la solubilité, le gonflement dans l'eau et la biodégradation du chitosane. Déterminer le degré de désacétylation est par conséquent essentiel.

La spectroscopie IR [22], l'analyse élémentaire [23], la RMN solide [24] ou sur des échantillons en solution : dosage UV [25], titrage colloïdal [26], RMN liquide [27] et titration potentiométrique [28] sont les techniques qui permettent de caractériser le DDA de la chitine (DA du chitosane). Cependant, la méthode la plus simple est la spectroscopie IR proposée par Khan et al. [29].

Le degré d'acétylation (DA) est déterminé en utilisant la formule.

$$\text{DDA}\% = 100 - \left[\frac{(A_{1320}/A_{1420}) - 0,3822}{0,03233} \right]$$

A1320 : absorbance à 1320 cm⁻¹ correspondant à l'amide III.

A1420 : absorbance à 1420 cm⁻¹ correspondant à la déformation symétrique de CH₃ et CH₂.

1.4.2. La solubilité

La chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation. En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanol, et dans des mélanges tels que le diméthylacétamide/chlorure de lithium ou l'acide trichloroacétique / dichloroéthane [30].

Le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, citrique,...). Il se comporte ainsi comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge dont les propriétés dépendent du pH du milieu. Le chitosane est solubilisé et il devient cationique quand le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine du chitosane soit 6,3 [31]. A un pH supérieur (> 6,5), les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane se précipite. Autour de pH 6, le nombre de fonctions amine libres devient suffisamment élevé pour induire une association des chaînes et la précipitation du polymère.

1.5. Applications de la chitine et du chitosane

La chitine et le chitosane sont deux biopolymères biodégradables et biorésorbables produits par certains animaux. Le chitosane a suscité un intérêt plus vif que la chitine, étant donné le nombre plus important de groupes amine présents sur sa chaîne [32, 33]. Les

premières applications ont été développées en pharmacologie, cosmétologie, médecine et surtout en traitement des eaux [34, 35].

1.5.1. Domaines d'application

1.5.1.1. Traitement des eaux usées

Plusieurs études démontrent que le chitosane est un agent coagulant et flocculant efficace dans le traitement des eaux usées industrielles. Des réductions de 70 à 98 % de la teneur en matières en suspension et de 55 à 80 % de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été observées pour ces eaux usées [36]. Le chitosane peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres coagulants, tels les sels métalliques d'aluminium ou de fer. Mis à part sa grande disponibilité, le grand intérêt à utiliser ce composé d'origine biologique comme agent flocculant provient du fait qu'il est biodégradable et non-toxique [37].

Actuellement, dans la majorité des cas, les particules colloïdales, comme les protéines ou les huiles, sont retirées à l'aide d'un procédé chimique de coagulation précipitation à l'aide de sulfate d'aluminium ou de chlorure de polyaluminium, deux agents coagulants efficaces et peu coûteux [38]. Cependant, l'utilisation de ces sels d'aluminium peut causer une augmentation de la teneur en aluminium ce qui nuit à la santé humaine et le milieu naturel [39, 40]. Le chitosane apparaît, dans ce contexte, comme une alternative écologique durable. Sa non toxicité a aussi permis d'étendre ses usages à l'industrie chimique, biomédicale, pharmaceutique et agroalimentaire [41].

Le procédé de coagulation-flocculation par ajout de chitosane est actuellement utilisé dans la moitié des cas de traitement d'eaux usées au Japon [42]. Les avantages et inconvénients de l'utilisation du chitosane peuvent être résumés comme suit :

Avantages :

- Biodégradable et pratiquement non-toxique pour l'humain et les écosystèmes;
- Réduction importante des MES et de la DCO (cette réduction peut varier selon le type d'effluent à traiter) ;
- Il permet de réduire de manière importante les quantités de sels d'aluminium (réduction de 2/3) lorsqu'il est utilisé comme flocculant dans le traitement des eaux usées municipales ;
- En aquaculture, il permet une réduction substantielle du phosphore lorsqu'il est utilisé avec le chlorure ferrique (80 % de réduction du phosphore dissous lorsque le chitosane est utilisé à raison de 0.1 ppm avec diverses concentrations de chlorure ferrique) [43].

Inconvénients:

- L'utilisation du chitosane est plus coûteuse comparativement aux sels métalliques;
- Le chitosane acidifié serait hautement toxique pour le milieu aquatique [44].
- Au même titre que les autres coagulants et flocculants utilisés, l'efficacité dépend de la concentration en solution, de la charge globale et de la densité de charge (niveau de désacétylation), du poids moléculaire, des caractéristiques de l'effluent et des paramètres physiques (énergie de brassage, pH, température, etc.).

1.5.1.2. Agriculture

En tant que biostimulateur, il favorise la germination et la croissance des plantes et augmente leur rendement. Une étude réalisée sur des plans de tomates de serre traités au chitosane montre une augmentation de production de 12 % [43].

Grace à ses propriétés antifongiques il permet de lutter contre les phytopathogènes. L'application de chitosane induit, chez la plante des mécanismes de défense (Synthèse de phytoalexines, chitinases, pectinases, etc.), ce qui en fait une substance indirectement antiparasitaire.

L'enrobage des semences, agent fertilisant, pellicule protectrice pour les fruits et légumes, pellicule antigél et stimulateur de la floraison et de la fructification sont aussi des applications où le chitosane a été employé.

D'un point vu environnemental, l'utilisation du chitosane bien purifié des acides est bénéfique puisqu'il contribuerait à réduire l'utilisation de pesticides et de fertilisants chimiques.

1.5.1.3. Décontamination

Le chitosane possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux 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 et la nanofiltration [44].

1.5.1.4. Domaines pharmaceutique et médical

Récemment, l'utilisation de vecteurs colloïdaux fabriqués à partir de polysaccharides hydrophiles comme le chitosane s'est imposée comme une alternative prometteuse pour

améliorer le transport de molécules à travers les membranes biologiques. En plus à sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa faible toxicité, le chitosane excellait à améliorer le transport de produits actifs à travers les membranes cellulaires. Il a été utilisé pour la préparation de microcapsules et de microsphères encapsulées avec des protéines, des enzymes, de l'ADN et des cellules, en tant que système de libération nasale de l'insuline [45], pour la vaccination orale [46] et en tant que stabilisateur de liposomes [47].

Tableau 2 : Applications industrielles de la chitine et du chitosane dans les domaines biomédical et Pharmaceutique [48].

domaine d'application	utilisations
<ul style="list-style-type: none"> - Médecine - Chirurgie reconstructrice - Chirurgie plastique - Cancérologie ingénierie tissulaire - Biologie cellulaire 	<ul style="list-style-type: none"> o Accélération de la cicatrisation et de la guérison des blessures o Traitement des lésions épidermiques o Stimulation de la régénération des tissus (prolifération des cellules) o Matrice pour la régénération osseuse (substitut osseux, substitut de cartilage) ou pour la reconstruction de la peau (peau synthétique) o Stimulation du système immunitaire o Vaisseaux sanguins artificiels o Pansements, fils de sutures chirurgicaux biorésorbables o Agent anticoagulant, hémostatique, bactériostatique, spermicide, anti-infectieux, antibactérien, antifongique, anti-tumeur o Encapsulation de cellules, de facteur de croissance o Adsorption des plaquettes (protéines) o Thérapie angiogénique o Transfection (introduction d'ADN exogène dans des cellules) o Rétention d'eau ou d'ions, membrane de dialyse (ingénierie biomédicale)
<ul style="list-style-type: none"> - Pharmacie - Dermatologie -Ophtalmologie 	<ul style="list-style-type: none"> o Matériel absorbable avec possibilité de contrôle de libération de principes actifs (relargage de médicaments) o Systèmes d'administration de médicaments par voie orale, systémique ou locale (via les muqueuses, voie nasale, oculaire, vétérinaire transdermique ou intra-tumorale) o Adjuvant de vaccination, Excipients o Formation de gels et microcapsules avec des polymères anioniques o Encapsulation/immobilisation d'enzymes o Crèmes de soins, produits dermatologiques (traitement de l'acné) o Lentilles de contacts
<ul style="list-style-type: none"> -Aliments -Neutraceutique 	<ul style="list-style-type: none"> o Complément alimentaire (produits amaigrissants) o Faculté d'augmenter la satiété diminution du taux de cholestérol fixateur de graisses lutte contre l'excédent pondéral (obésité)
<ul style="list-style-type: none"> -Dentisterie et chirurgie dentaire 	<ul style="list-style-type: none"> o Gel dentaire, Implants dentaires

1.5.1.5. Domaine alimentaire

Le chitosane et l'alginate de sodium sont parmi les nombreux biopolymères utilisés en tant que matériau d'encapsulation [49]. En milieu acide les groupes amine du chitosane sont protonés et leurs charges positives peuvent interagir avec des polyanions tels que l'alginate ou carraghénane pour former des complexes polyélectrolytes très utilisés en encapsulation de divers composants bioactifs.

Le chitosane est aussi utilisé comme conservateur alimentaire, épaississant et stabilisant pour sauces, agent émulsifiant, film alimentaire et agent enrobant de fruits (protection antifongique et antibactérien)

1.5.1.6. Les cosmétiques

Le chitosane est utilisé dans les crèmes, les lotions, comme additif dans les vernis à ongles [50] et comme élément actif et revitalisant dans le shampoing [51]. Sa capacité de maintien de l'humidité de la peau, du traitement de l'acné, de l'amélioration de la souplesse des cheveux et de la réduction de l'électricité statique dans les cheveux font du chitosane un excellent candidat en cosmétique.

1.6. La coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé qui permet de débarrasser les eaux usées des impuretés solides grâce à l'augmentation des interactions entre particules en suspensions. Une déstabilisation des fines particules en suspension peut faciliter leur agglomération grâce à un sel métallique trivalent Al(III) ou Fe(III) [52]. En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation. Les termes coagulant et floculant sont souvent confondus dans la littérature scientifique.

Coagulant : C'est une substance chimique qui cause l'agglomération des particules fines et permet de former un précipité dans l'eau usée.

Floculant : C'est un polymère qui emprisonne les matières colloïdales agglomérées et forme de flocons volumineux qui se déposent par gravité.

Le procédé de coagulation-floculation est employé pour retirer plusieurs types de substances organiques et inorganiques des eaux usées. Il permet donc la réduction de la demande biochimique et chimique en oxygène (DBO et DCO), de même qu'une réduction des populations bactériennes. Les quantités d'agent coagulant requises pour traiter une eau usée

dépendent essentiellement du pH, de l'alcalinité, de la concentration en phosphate. Il faut noter que le coût est un critère important pour le choix du bon coagulant [53].

1.6.1. Les coagulants et flocculants

1.6.1.1. Les coagulants et les flocculants chimiques

Les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde actuellement. Récemment, plusieurs types de coagulants et de flocculants inorganiques sous formes de polymères ont été développés [54].

1.6.1.2. Les sels métalliques

Ce type de coagulants peut-être utilisé pour traiter des eaux usées industrielles et domestiques, mais son applicabilité s'étend à l'adoucissement de l'eau, l'enlèvement des métaux lourds (industrie métallurgique), des huiles et des graisses, du phosphate des eaux de lavage et des différents effluents. Plusieurs sels métalliques sont utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées [55].

- Oxyde de Calcium - CaO (lime)

Il produit du carbonate de calcium dans l'eau usée et permet ainsi la coagulation des matières particulaires et de certains métaux. Il est généralement utilisé avec d'autres coagulants puisque de très grandes quantités de CaO sont souvent nécessaires lorsqu'il est utilisé seul. De plus, il génère typiquement plus de boues que les autres coagulants.

- Sulfate Ferreux - Fe(SO₄)

Il est généralement utilisé avec le CaO pour réduire la dureté de l'eau. La combinaison des deux coagulants génère du sulfate de calcium et de l'hydroxyde ferrique. L'eau usée doit cependant contenir de l'oxygène dissout afin de favoriser la réaction.

- Alun (Al₂(SO₄)₃ x 14 H₂O)

Il est utilisé pour réduire la dureté ainsi que la charge en phosphate des eaux usées. En solution, il réagit avec les composés alcalins présents (carbonate, bicarbonate et hydroxyde) ou le phosphate pour former un sel d'aluminium insoluble.

D'autres produits comme FeCl₃, qui réagit selon l'alcalinité et la concentration en phosphate pour former un sel de fer insoluble, sont aussi utilisés.

1.6.1.3. Les coagulants de type sels métalliques polymérisés

Il existe plusieurs coagulants de ce type, notamment ceux à base d'aluminium et ceux à base de fer. Parmi ceux-ci, le chlorure de polyaluminium (PACl) est celui dont l'usage est le plus répandu dans le traitement des eaux usées. Ils affichent une efficacité supérieure et un prix inférieur aux sels inorganiques traditionnels (alun ou sels ferriques). L'inconvénient de la toxicité de l'aluminium a encouragé le développement de polymères à base de fer [56].

1.6.1.4. Les flocculants de type polymères (polyélectrolytes) synthétiques

Ils sont des composés de haut poids moléculaires anionique, cationique ou non ionique. L'intensité de la charge d'un polymère dépend de son degré d'ionisation qui dépend à son tour des charges sur les groupes fonctionnels, du degré de copolymérisation et de la quantité de groupes fonctionnels qui ont été substitués [57]. Ils peuvent être employés pour la neutralisation, l'émulsion et/ou pour créer des ponts entre les particules colloïdales [54]. Leur efficacité dépend généralement de la concentration du polymère, de la charge globale et de la densité de charge, du poids moléculaire et des caractéristiques de l'effluent.

1.6.1.5. Les coagulants d'origine naturelle

La toxicité des coagulants traditionnels pour l'environnement a motivé l'investigation de composés d'origine naturelle [58]. Des manuscrits anciens rapportent que les graines de l'arbre *nirmali*, étaient utilisées pour clarifier l'eau de surface en Inde [59]. Au siècle dernier les femmes soudanaises employaient un extrait de graines de *Moringa oleifera* (une plante tropicale) pour purifier l'eau [60]. Plusieurs études montrent que cet extrait de plante offre de bons rendements pour réduire la turbidité, la présence de microorganismes et la dureté de l'eau [61]. Les polymères d'origine biologique comme les alginates, les amidons, la cellulose, le tanin ou les xanthates seuls ou combinés avec des sels d'aluminium ont des propriétés flocculantes qui restent à explorer davantage [62].

Chapitre 2 : Partie expérimentale

2.1. Méthodologie expérimentale

Cette partie décrit les produits et le matériel utilisés, les conditions d'obtention du chitosane et sa caractérisation y compris les tests de sa solubilité en milieu acide. L'efficacité de coagulation du chitosane appliqué dans un modèle d'eau trouble constitué d'une quantité fixe d'argile (bentonite) dispersée dans de l'eau claire a été étudiée par turbidimétrie.

2.1.1. Produits et matériel utilisés

Les produits et le matériel utilisés durant cette recherche sont :

1- Instruments:

- agitateur magnétique
- barreau aimanté
- étuve
- pH/ion-mètre
- spectrophotomètre FTIR : IR-Prestige 21 SHIMADZU (Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI), BP 188, Université Abdelhamid Benbadis, Mostaganem)
- turbidimètre (fig.6): HI 88713-ISO Turbidimeter de HANNA Instruments (Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation, Faculté des Sciences et Technologie).

2- Les produits chimiques

- acide acétique (2 %)
- acide chlorhydrique 0,1 N
- acide chlorhydrique concentré
- hydroxyde de sodium en pastille et en solution 0,1 N
- l'acide lactique (grade d'analyse 99 % pure)

3- Matière première naturelle utilisée

- carapaces de crevettes
- argile (bentonite)

2.1.2. Les modes opératoires

2.1.2.1. Préparation de la chitine

Nous avons collectés les résidus de crevettes chez des restaurateurs qui se fournissent du port de pêche de Mostaganem. Nous nous sommes assuré que ces produits proviennent effectivement de l'activité de pêche locale. Nous les avons nettoyés soigneusement à l'eau du robinet, puis nous les avons laissés séché à température ambiante pendant 24h à l'air libre. Ensuite nous avons broyés ces carapaces sèches jusqu'à ce qu'elles deviennent poudre.

Étape 1- Déminéralisation

40 g de la poudre sèche des carapaces broyées a été dispersée dans 250 ml d'une solution 1M d'HCL. Le tout est mélangé à température ambiante pendant 2H. Le produit obtenu est ensuite récupéré, filtré et lavé plusieurs fois jusqu'à obtention d'un pH neutre de 7. Le produit récupéré est ensuite séché à l'étuve à 80 °C pendant 24h.

Étape 2 - Déprotéination



Photo1: Les carapaces de crevettes avant lavage



Photo2: Les carapaces de crevettes après lavage



Photo3: La chitine déprotéinée

Le produit déminéralisé est mis sous agitation dans une solution alcaline de NaOH (2N) pendant 2H à température ambiante. Le produit traité est filtré de la solution basique puis lavé à l'eau distillée et enfin mis à l'étuve pour sécher à 60 °C pendant au moins 48 h jusqu'à obtention d'un poids stable. Ce produit constitue la chitine brute qui a servit à la préparation ultérieure du chitosane par réaction de désacétylation.

2.1.2.2. Obtention du chitosane

Afin d'obtenir des échantillons de chitosane ayant des degrés de désacétylation variés la chitine brute a été traitée par des solutions alcaline de différentes concentrations. L'effet du temps de réaction a aussi été testé. Des solutions de NaOH de différentes concentrations

(10%, 20%, 30%, 40%) ont été préalablement préparées. Pour chaque réaction de désacétylation, 2 g de chitine ont été prélevés et placés dans un bécher contenant la solution alcaline. La solution contenant la chitine est agitée à température ambiante pendant des intervalles de temps variés selon le traitement souhaité (1h, 5h, 15h, 24h). On obtient un échantillon spécifique à chaque concentration de NaOH et pendant le temps de traitement donné. Après chaque traitement le produit est filtré, lavé avec de l'eau distillée et mis à l'étuve pour sécher à 80 °C.

2.2. Caractérisation

Les différents grades de chitosane que nous avons préparé à partir de la chitine ont été systématiquement caractérisés par spectroscopie Infrarouge et dosage pH-métrique

2.2.1. Détermination du degré de désacétylation

Le degré de désacétylation (DDA) a été déterminé par deux méthodes; FTIR et dosage pH-métrique.

2.2.1.1. Spectroscopie FTIR

La méthode la plus simple et la plus rapide pour calculer le DDA est la spectroscopie IR proposée par Khan et *coll.*. Le DDA des échantillons a été déterminé en utilisant la formule ci-dessous [64] :

$$\text{DDA}\% = 100 - \left[\frac{(\text{A}_{1320}/\text{A}_{1420}) - 0,3822}{0,03233} \right]$$

A1320 : absorbance à 1320 cm⁻¹ correspondant à l'amide III.

A1420 : absorbance à 1420 cm⁻¹ correspondant à la déformation symétrique de CH₃ et CH₂.

Des rapports de la littérature ont confirmé que le DDA déterminé à partir du ratio A1320/A1420 se rapproche du DDA déterminé à partir de la RMN (H1) et les spectres RMN (C13) pour toute la gamme des DDA [64]. L'explication donnée est que les intensités et les positions des bandes apparues à 1320 cm⁻¹ et 1420 cm⁻¹ n'ont pas changé avec le taux l'humidité et les liaisons hydrogène qui sont créées.

Les spectres FTIR ont été pris dans les conditions suivantes. Une quantité de 0.05 mg de la chitine ou de chitosane en poudre a été mélangée à 100 mg de KBr et pressée sous forme de

pastille sous une pression de 1 Gpa. Pour chaque test de 50 à 100 balayages (scan) ont été collectés à la résolution de 2 cm⁻¹ dans le domaine des longueurs d'onde de 400 à 4000 cm⁻¹.

2.2.1.2. Dosage pH-métrique

La détermination du DDA par dosage pH-métrique a été effectuée selon la méthode décrite dans la littérature et qui est résumée ci-dessous [65].

- Solubilisation de 150 mg de différents échantillons dans 0,2 ml de HCl à 0,5 N.
- ajustement du volume de la solution à 25 ml avec de l'eau distillée.
- titrage de la solution, sous agitation à 250 tpm, avec une solution de NaOH à 1 N.
- mesure du pH de la solution après chaque ajout de 1ml de NaOH en s'assurant de l'équilibre du milieu réactionnel.

Le calcul de DDA a été effectué selon la formule ci-dessous :

$$\text{DDA}\% = 100 - \left[\frac{2,03 * (V2 - V1)}{m + 0,0042 (V2 - V1)} \right]$$

Avec :

- V₂ et V₁ : volumes équivalents de NaOH (à déterminer graphiquement)
- m : masse de chitosane (g) ;
- 203 (g/mol) : masse moléculaire du monomère acétylée.
- 42 (g/mol) : différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

2.3. Test de coagulation-floculation

La méthode qui est retenue pour évaluer le pouvoir coagulant-floculant d'une substance est la mesure de la turbidité de l'eau. Elle est mesurée en unités de turbidité néphalométriques (uTN) à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon de lumière à travers un échantillon d'eau et mesure la quantité de lumière qui passe à travers l'eau par rapport à la quantité de lumière qui est réfléchiée par les particules dans l'eau. Plus la valeur enregistrée en uTN est élevée plus l'eau est trouble.

2.3.1. Essais qualitatifs

Avant d'entamer les tests de turbidité sur turbidimètre et par souci d'économie des quantités de chitosane préparées des essais qualitatifs à petite échelle sur le rôle du chitosane et ses capacités à précipiter l'argile à partir de suspensions dans l'eau ont été effectuées. Pour cela une solution de 0.1 mg/ml de chitosane dans l'acide lactique a été employé comme coagulant dans une suspension d'argile (bentonite)/eau à 0.2 g/ml. Nous étions attentifs au comportement de la suspension vis-à-vis de l'ajout de la solution de chitosane. Cette expérience a été refaite pour les différents grades de chitosane. Ces essais qualitatifs nous ont permis de sélectionner des grades qui ont un effet observable de précipitation de l'argile. Les grades de chitosane de 10% 1h, 10% 5h, 10% 15h, 10% 24h et 40% 1h, 40% 5h, 40% 15h et 40% 24h ont été retenus pour les essais de turbidité sur turbidimètre.

2.3.2 Essais de turbidité

Des suspensions contenant de 0.5 g/ml d'argile ont été introduites dans les tubes standards de capacité de 10 ml prévus pour les tests de turbidimétrie. Pour tous les essais la suspension est agitée et laissée 1 min avant l'ajout de la solution du chitosane. Une fois le chitosane introduit et le tout mélangé le tube est mis dans le turbidimètre (Fig.6) pour la prise de mesure. Pour les quantités employées, 0.15 g de chitosane est dissoute dans 10 ml d'acide lactique pour avoir une solution à 0.015 mg/ml. Pour un chitosane ayant un DDA donné quatre doses de chitosane , 0.1 ml, 0.2 ml, 0.3 ml et 0.4 ml ont été individuellement tester pour la coagulation de la suspension de l'argile.



Figure 6: Turbidimètre

Chapitre 3: Résultats et discussion

Cette partie du chapitre est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude, ainsi qu'aux interprétations et discussion portant sur ces résultats.

3.1. Efficacité des protocoles d'isolation du chitosane

Le traitement de la carapace brute (**CB**) par l'acide chlorhydrique 2N suivi de lavages répétés et de la filtration a conduit à la diminution en moyenne de 50,8 % de sa masse initiale. Cette perte en masse, calculée sur l'ensemble des 16 essais effectués et rassemblés dans le tableau 3, est expliquée d'une part par la solubilisation des minéraux incrustés dans le matériau biologique et d'autre part par le lavage et la filtration nécessaires pour entamer l'opération ultérieure et qui est la désacétylation. En effet, la déminéralisation de **CB** provoque une acidification du milieu. Un pH de 0,53 (mesurée à 20°C) a été atteint à la fin de ce traitement.

Tableau 3: Calcul de la perte de masse après déminéralisation-lavage-filtration et séchage de la carapace brute

m_{CB}/V_{HCl} (1g /15ml)	10%1h	10%5h	10%15h	10%24h	20%1H	20%5h	20%15h	20%24h
$m_{CB}(g)$	2	2	2	2	2	2	2	2
$m_{CBDM}(g)$	1,24	1, 87	1,67	1,64	1,73	1,88	1,67	1,56
$\frac{\Delta m}{m} \% (CBDM)$	76	13	33	36	27	12	33	44
m_{CB}/V_{HCl} (1g /15ml)	30% 1h	30% 5h	30% 15h	30% 24h	40% 1H	40% 5h	40% 15h	40% 24h
$m_{CB}(g)$	2	2	2	2	2	2	2	2
$m_{CBDM}(g)$	1,54	1, 97	1,56	1,77	1,98	1,58	1,69	1,46
$\frac{\Delta m}{m} \% (CBDM)$	46	3	44	23	2	42	31	54

3.2. Test de solubilité

Les 16 échantillons obtenus par le protocole ont été mis dans une solution d'acide lactique afin de tester leur solubilité en milieu acide dilué. Cette propriété est primordiale pour l'application ultérieure. Les résultats obtenus pour les carapaces sont rassemblés dans les tableaux 4 à 7, respectivement. La carapace brute, initialement insoluble dans l'acide lactique, devient soluble après les opérations successives de déminéralisation, déprotéinisation et la réaction de désacétylation à température ambiante pour toutes les durées étudiées (1h, 5h, 15h, 24h). Bien que l'insolubilité peut-être expliquée par le taux de désacétylation insuffisant, d'autres facteurs peuvent aussi jouer un rôle comme, à titre d'exemple, des réactions de dégradation conduisant à la formation de point de réticulation inter chaînes.

La tendance générale qui peut-être dégagée de ces essais de solubilité est que la solubilité du chitosane augmente en fonction du temps de désacétylation ou de la concentration de la solution de NaOH utilisée. A titre d'exemple, les concentrations de 10 %, 20 % et 30 % de NaOH pendant 1 h de réaction ne sont pas des conditions suffisantes pour former un chitosane soluble dans de l'acide lactique. Ce comportement est en accord avec le degré de désacétylation (DDA) révélé par calcul à partir des spectres FTIR et par dosage pHmétrique voir tableau (4, 5, 6, 7). La chitine mise dans des solutions ayant les mêmes concentrations mais laissée en réaction pendant 15 ou 24 h s'est transformée en chitosane soluble. Ceci indique que la désacétylation de la chitine est une réaction dont les conditions cinétiques sont importantes à surveiller. Il faut noter que d'un aspect économique ces conditions de préparation ne sont pas rentables.

Des solutions ayant 40 % de NaOH ont permis d'obtenir un chitosane soluble pendant seulement une heure de temps de réaction.

Ces résultats sont une indication supplémentaire que la désacétylation de la chitine dépend de la concentration en base de la solution et de la cinétique de réaction.

Tableau 4 : Test de solubilité des carapaces brutes déminéralisées et désacétylées à différents temps et concentration de 10% NaOH à température ambiante.

Durée de DA (h)	1	5	15	24
Solubilité dans AL	Partiellement soluble	Partiellement Soluble	soluble	soluble

AL acide lactique à 1%

Tableau 5 : Test de solubilité des carapaces brutes déminéralisées et désacétylées à différents temps et concentration de 20% NaOH à température ambiante.

Durée de DA (h)	1	5	15	24
Solubilité dans AL	Partiellement soluble	Soluble	soluble	soluble

Tableau 6 : Test de solubilité des carapaces brutes déminéralisées et désacétylées à différents temps et concentration de 30% NaOH et à température ambiante.

Durée de DA (h)	1	5	15	24
Solubilité dans AL	Partiellement soluble	Soluble	soluble	soluble

Tableau 7 : Test de solubilité des carapaces brutes déminéralisées et désacétylées à différents temps et concentration de 40% NaOH à température.

Durée de DA t(h)	1	5	15	24
Solubilité dans AL	soluble	Soluble	soluble	soluble

3.3. Caractérisation par FTIR de la chitine

Un spectre Infrarouge de la chitine brute non transformée, càd carapace déminéralisée et déprotéinée, a été enregistré pour servir de référence pour la comparaison avec les différents grades de chitosane. Ce spectre est présenté dans la figure 10. Les longueurs d'ondes des bandes d'absorption infrarouge déterminées à partir de ce spectre et qui sont caractéristique des groupements chimiques spécifiques de la chitine sont listées ci-dessous. Il faut remarquer que le tableau 8 donne toutes les bandes d'adsorption de la chitine.

- pics à 3288 cm⁻¹, à 2928 cm⁻¹ et à 556 cm⁻¹ correspondant à la chitine.
- pic à 1632 cm⁻¹ caractéristique de l'amide I de la chitine.
- pics à 1400 cm⁻¹, à 868 cm⁻¹ et à 710 cm⁻¹ correspondant à la calcite. Ces pics sont semblables à ceux trouvés lors de l'analyse FTIR du carbonate de calcium.
- pic à 3288 cm⁻¹ qui correspond au groupement O-H.

Tableau 8 : toutes les bandes caractéristiques de la chitine

Bandes (cm-1)	Nature de vibration ou de rotation
545 et 963	Région sensible à la structure
1014	Vibration d'élongation C-O-C du cycle glucosidique Vibration d'élongation du -O-H
1077	Vibration de distorsion de -O-H
1254	Déformation symétrique de -CH ₃
1405	Amide II (N - H)
1560	Amide I (C = O)
1610	Amide III (C - N)
1305	Pics se trouvant dans la chitine seulement
523 et 1660	Elongation de -CH et -CH ₂
2910	Liaison d'hydrogène intermoléculaire
3087	Elongation de -NH et -OH, incluant les liaisons d'hydrogène
3243 et 3434	



Figure 7 : Spectre Infrarouge de la chitine

3.4. Caractérisation des différents grades de chitosane

Les spectres obtenus par spectroscopie Infrarouge pour le chitosane sont présentés dans les figures (8–23). Il faut signaler que nous n'avons pas pu utiliser le logiciel de l'appareil Infrarouge pour retravailler les spectres et les présenter en groupes par catégorie sous un format

plus agréable à lire. Les spectres des différents grades de chitosane préparés ont les mêmes allures. Les principales bandes caractéristiques du chitosane sont groupées dans le tableau 9. Comme la transformation de la chitine introduit des groupements NH₂ libres en substitution aux NH-CO-CH₃ une bande d'absorption apparait plus intense à 3500 pour le chitosane que pour la chitine. Cette bande spécifique a été utilisée pour calculer le taux de déacétylation de la chitine à partir des spectres des différents grades de chitosane.

Tableau 9: Les principales bandes du spectre Infrarouge de chitosane

Bandes (cm-1)	Nature de vibration ou de rotation
3450-3312	Elongation de la liaison N-H et O-H
2870- 2890	Elongation de la liaison C-H
1650	Déformation Amide I, Vibration de valence C=O
1585	Vibration de déformation de la liaison N-H (amide II)
1460	Déformation O-H
1420-1430	Déformation CH ₂
1378	Déformation CH
1335	Déformation OH
1155	Pont éther ou Elongation asymétrique C-O-C
1090	Elongation de la liaison C-O
999	Elongation de la liaison C-O ou C-C
896	Vibration de C-H

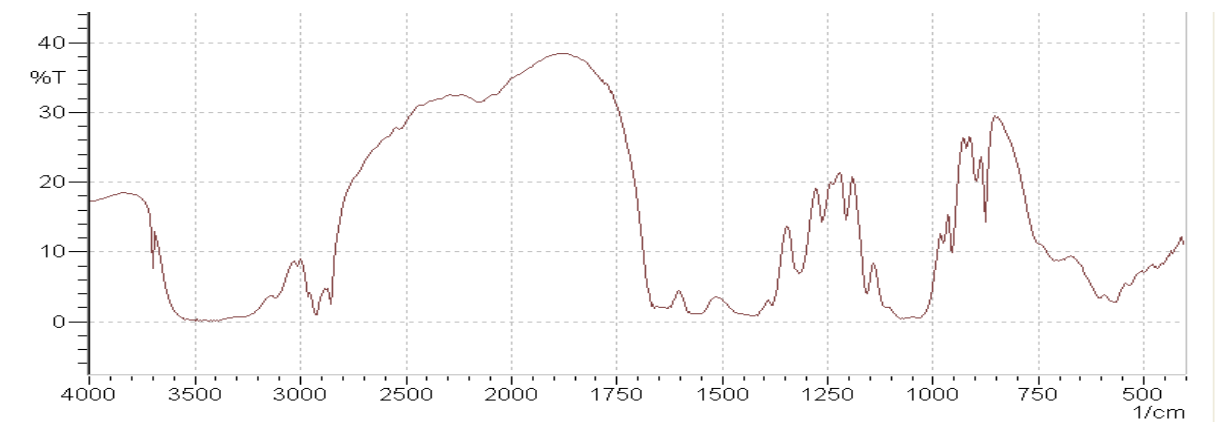


Figure 8 : Spectre Infrarouge du chitosane 10% 1h

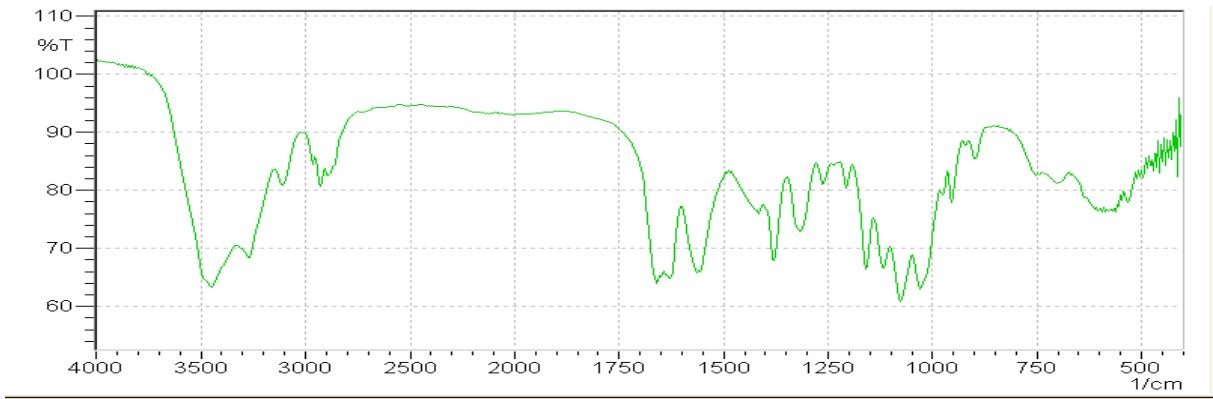


Figure 9 : Spectre Infrarouge du chitosane 10%5h

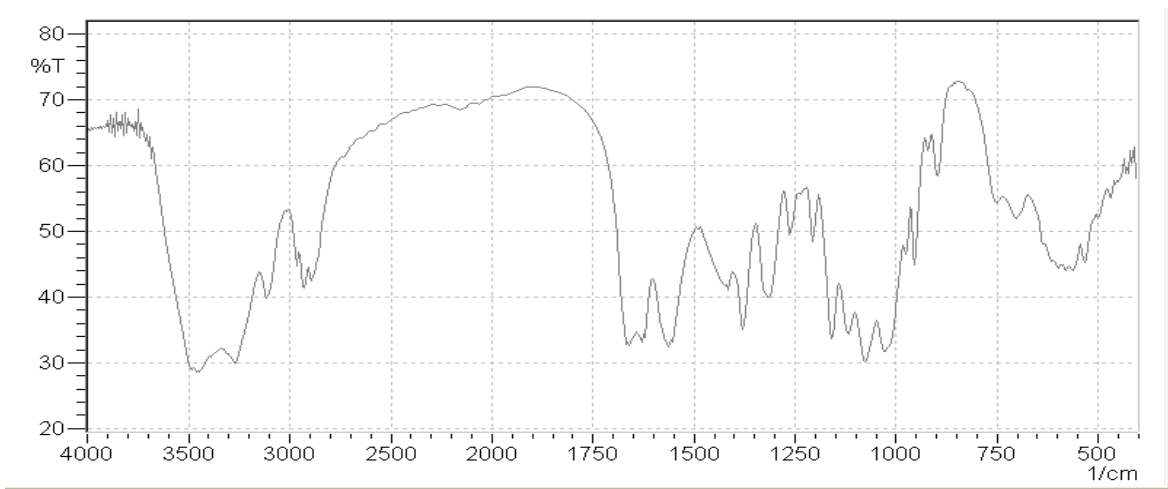


Figure 10 : Spectre Infrarouge du chitosane 10% 15H

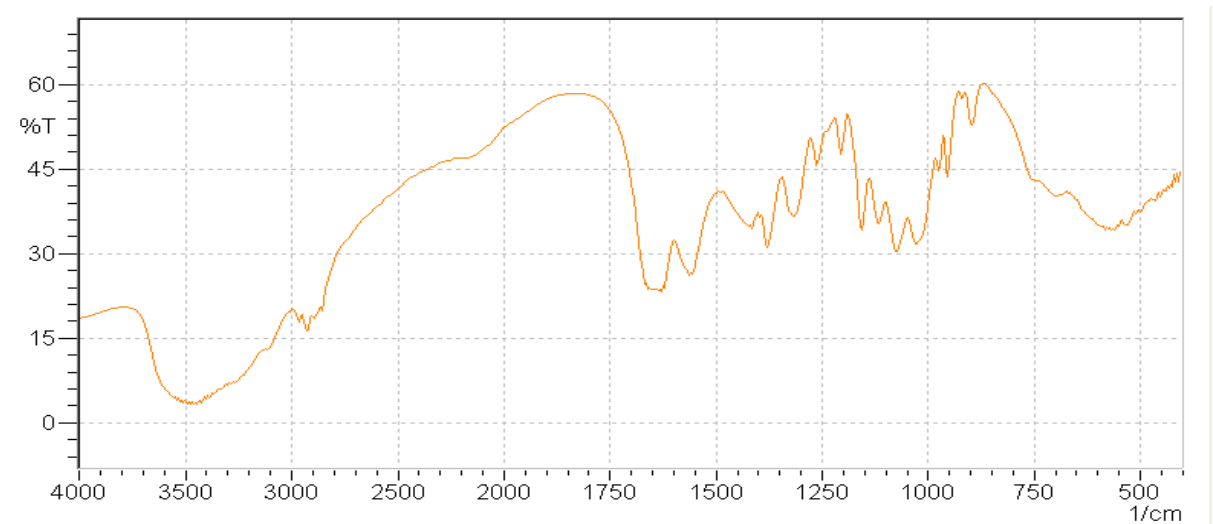


Figure 11: Spectre Infrarouge du chitosane 10%24h

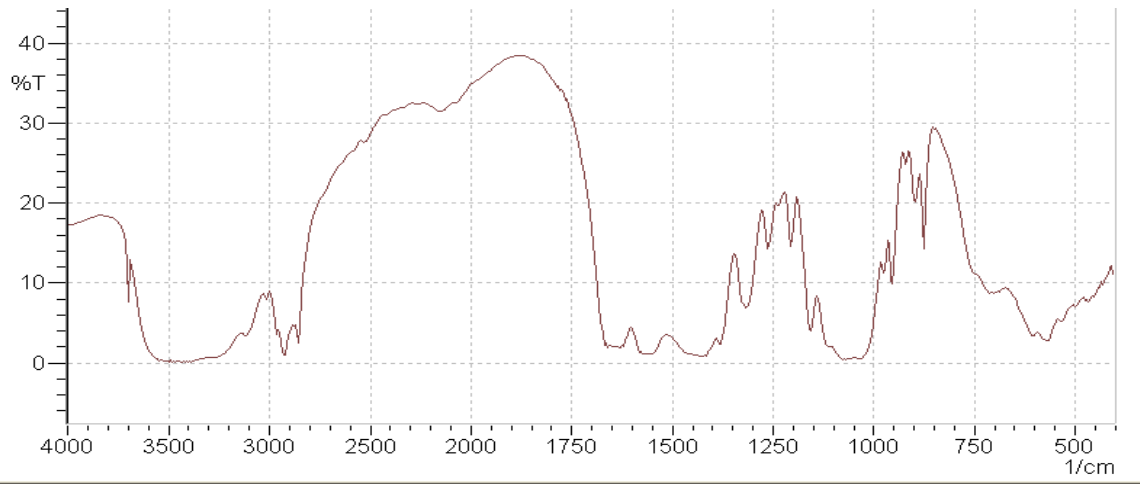


Figure 12: Spectre Infrarouge du chitosane 20% 1h

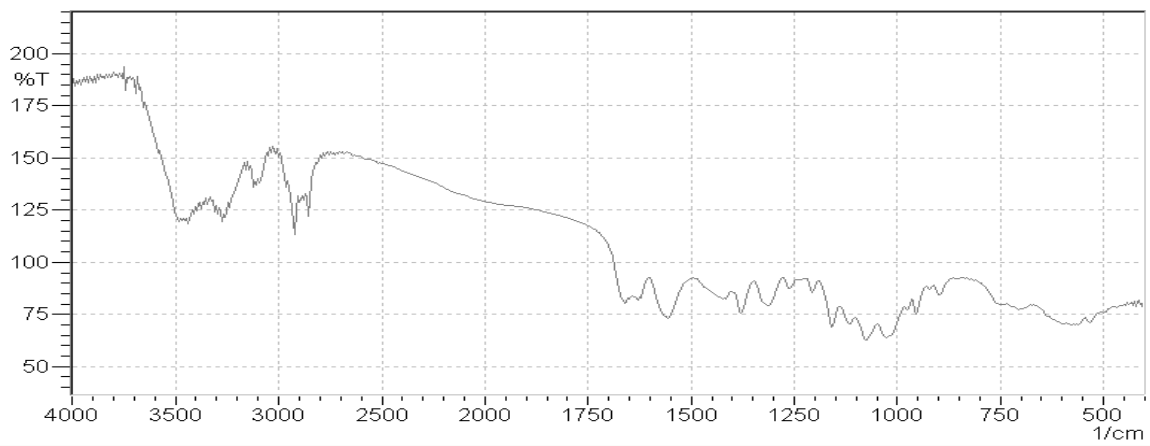


Figure 13: Spectre Infrarouge du chitosane 20% 5h

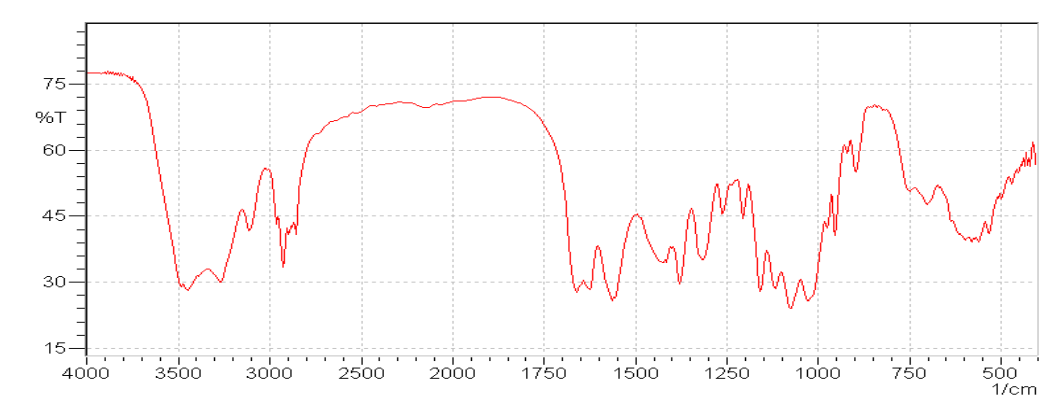


Figure 14: Spectre Infrarouge du chitosane 20% 15h

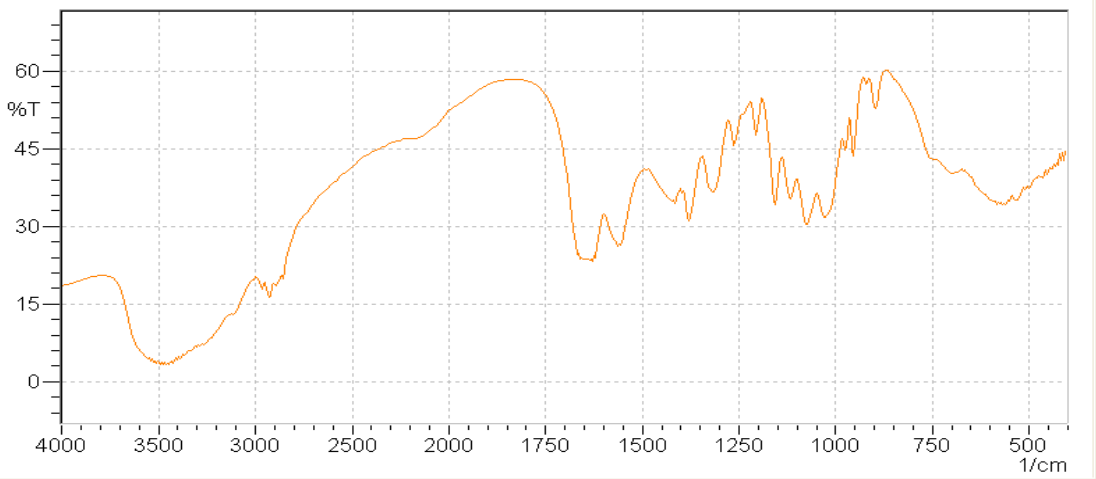


Figure 15: Spectre Infrarouge du chitosane 20% 24h

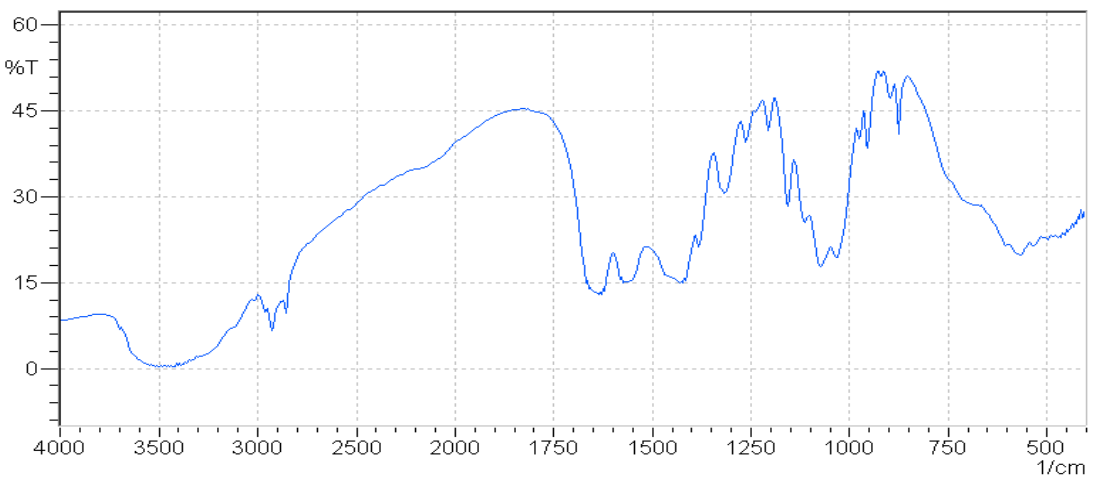


Figure 16: Spectre Infrarouge du chitosane 30% 1h

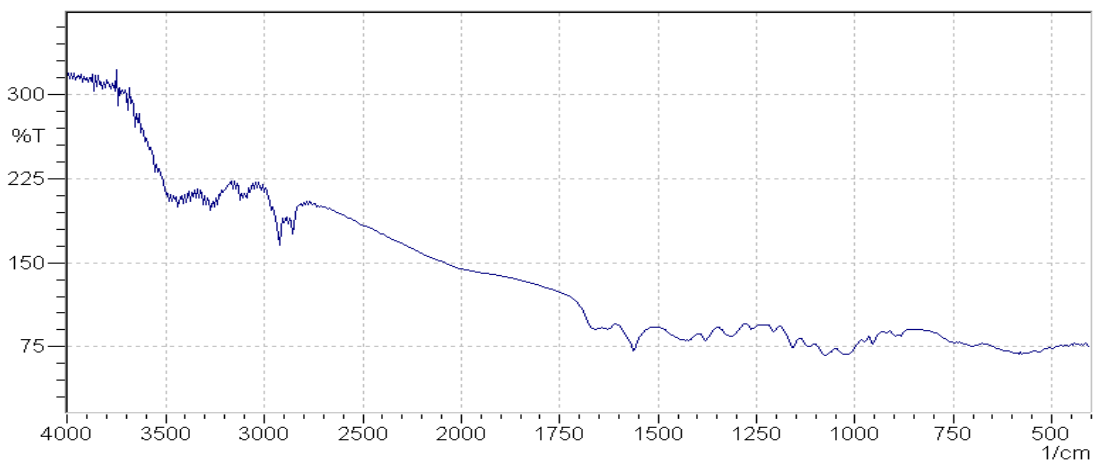


Figure 17: Spectre Infrarouge du chitosane 30% 5h

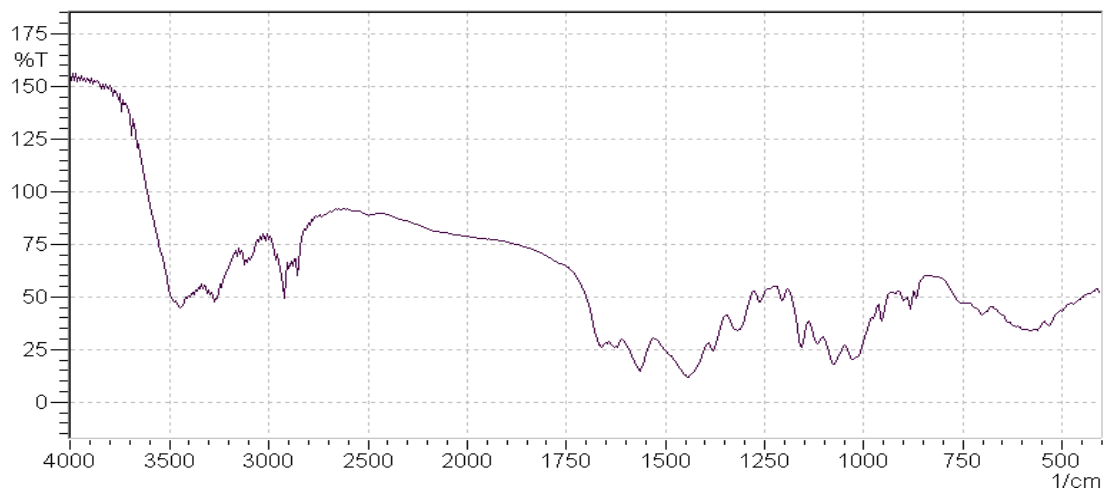


Figure 18: Spectre Infrarouge du chitosane 30% 15h

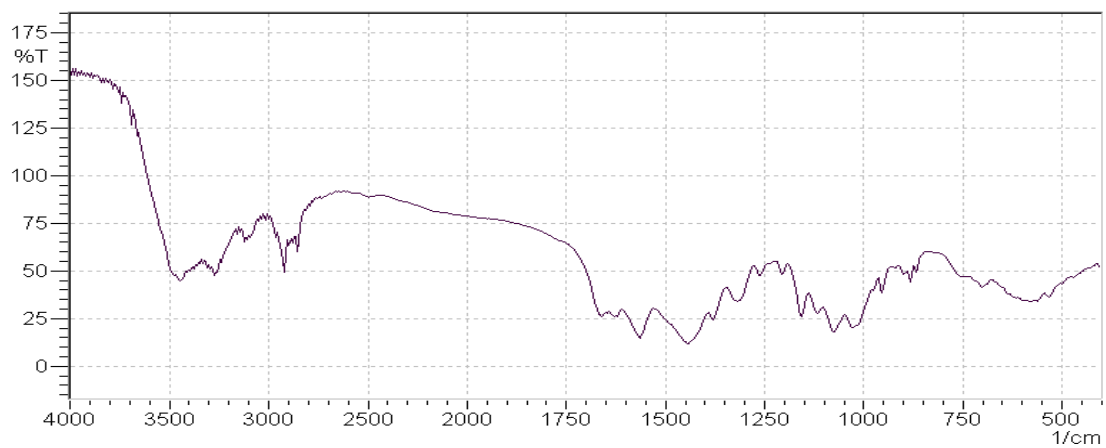


Figure 19: Spectre Infrarouge du chitosane 30% 24h

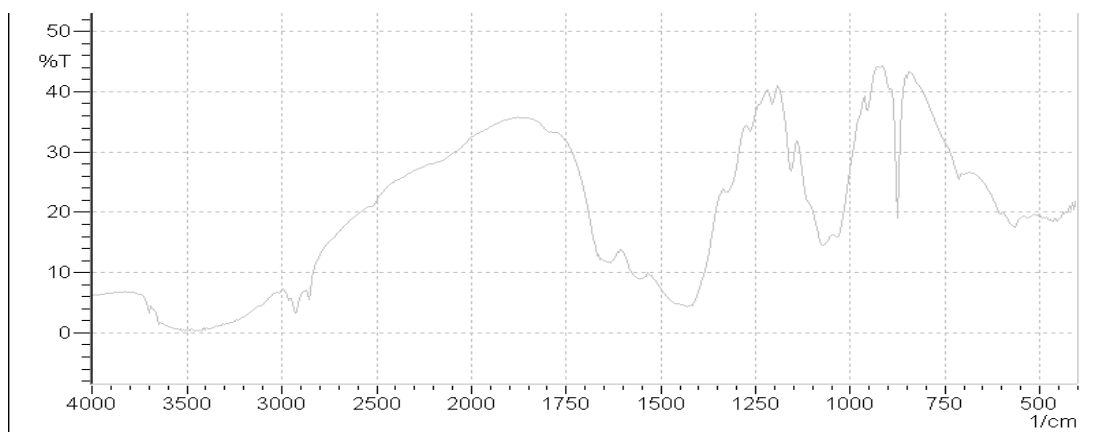


Figure 20: Spectre Infrarouge du chitosane 40% 1h

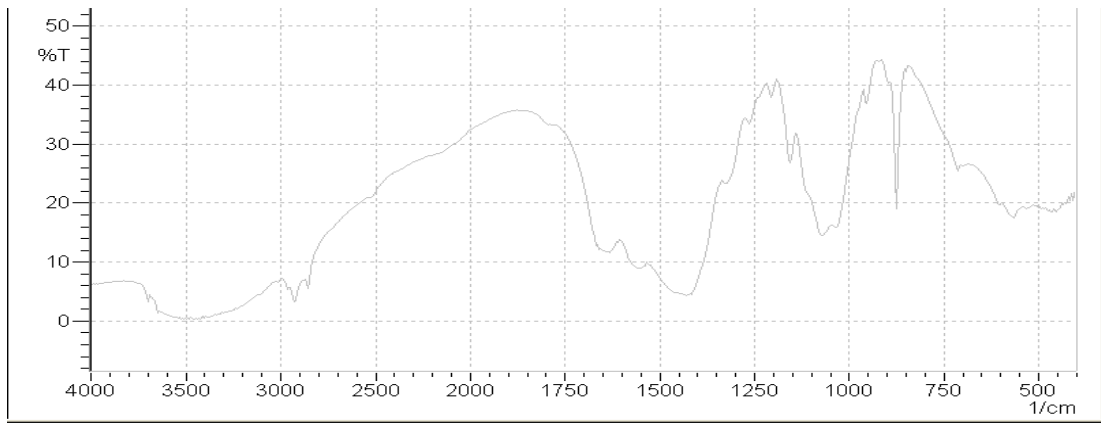


Figure 21: Spectre Infrarouge du chitosane 40% 5h

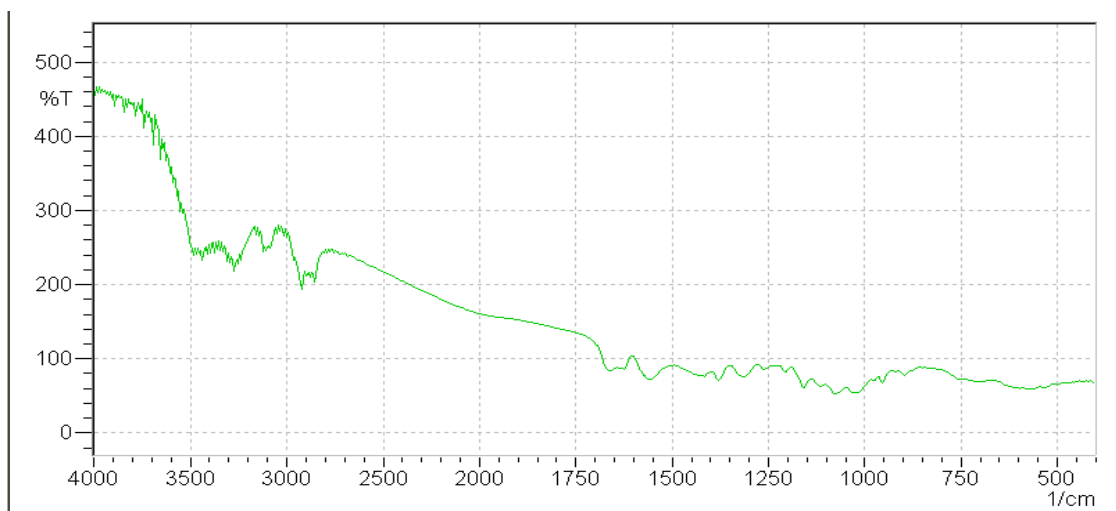


Figure 22: Spectre Infrarouge du chitosane 40% 15h

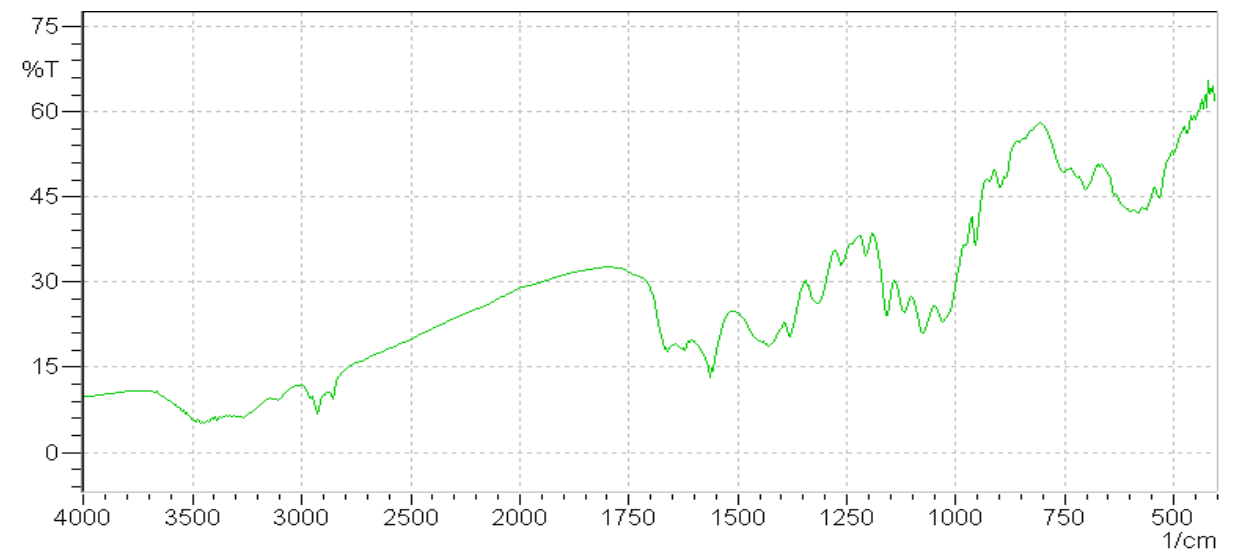


Figure 23: Spectre Infrarouge du chitosane 40% 24h

Les résultats des dosages pHmétriques constituent une méthode indépendante pour vérifier la signification des calculs de DDA effectués à partir des spectres infrarouge. Les figures 24 à 27 contiennent les résultats de ces dosages. Dans les tableaux 10 à 13 sont montrés les valeurs de DDA calculées à partir des courbes de dosage ainsi que celles déduites des spectres Infrarouge.

D'une manière générale on peut avancer qu'il y a des bons accords entre les deux méthodes. Il faut noter que ces résultats révèlent que le DDA augmente en fonction de la concentration en NaOH du milieu réactionnel. Concernant le temps de réaction on peut, dans la limite des précisions expérimentales, voir que le DDA augmente légèrement avec la durée de déacétylation.

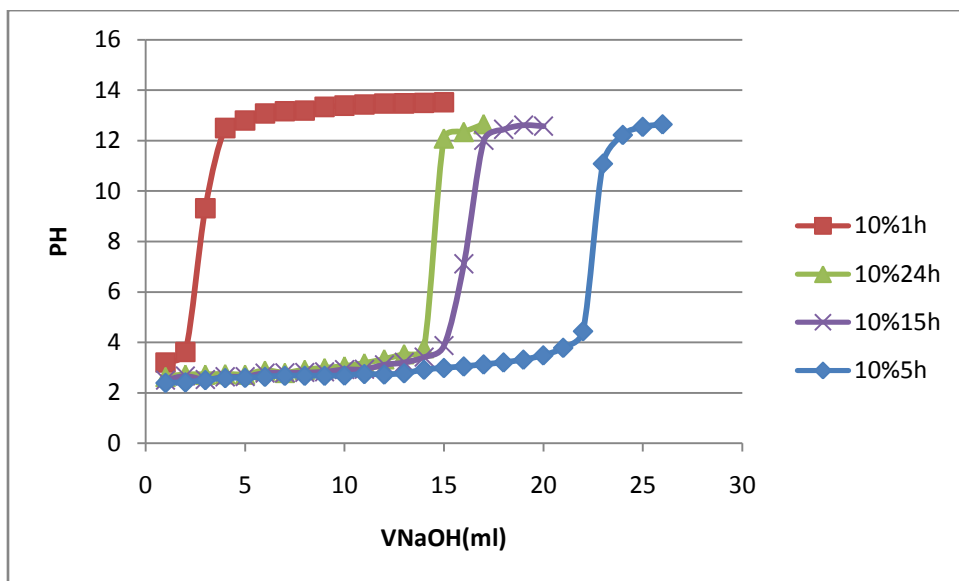


Figure 24: Dosage pH-métrique du chitosane (Désacétylation 10% en fonction de temps)

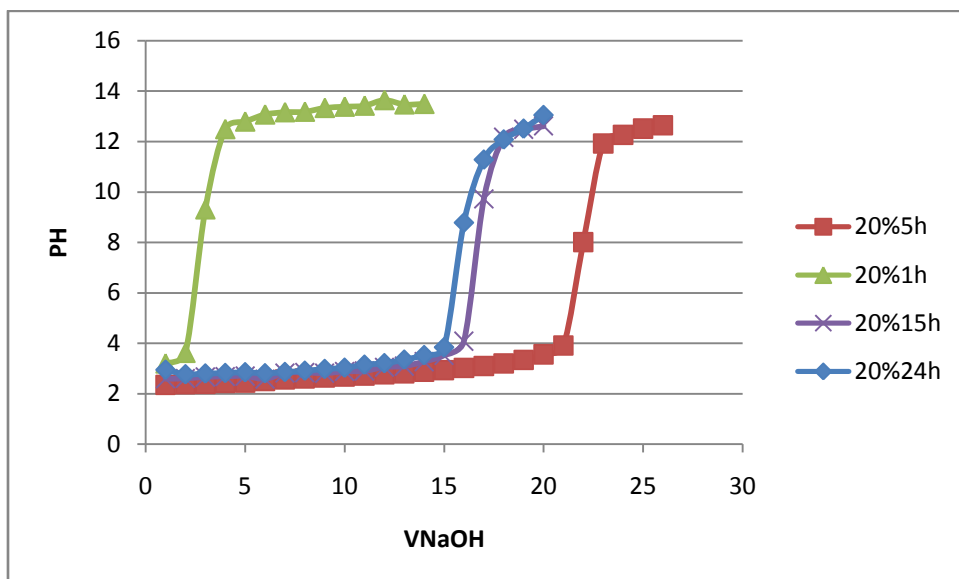


Figure 25: Dosage pH-métrique du chitosane (Désacétylation 20% en fonction du temps)

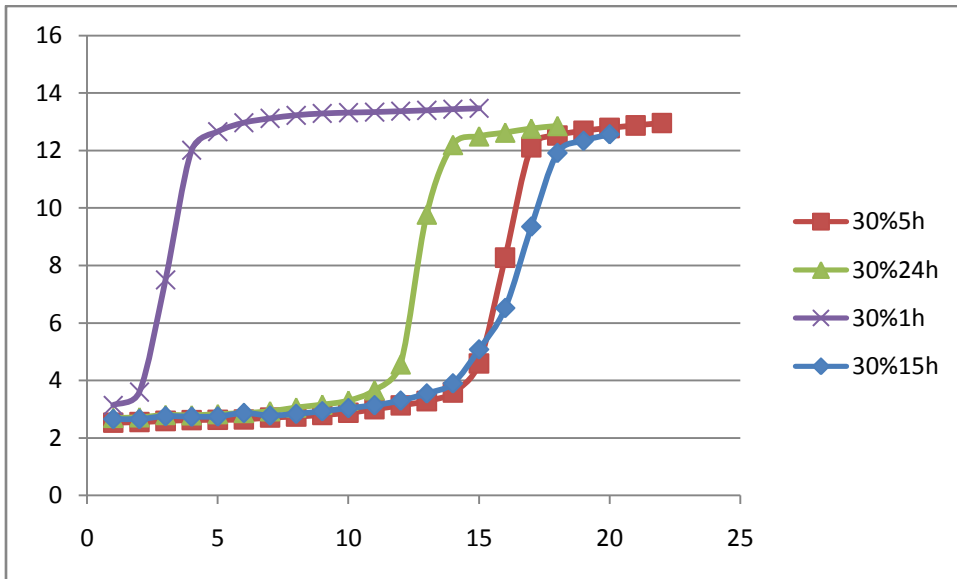


Figure 26 : Dosage pH-métrique du chitosane (Désacétylation 30% en fonction du temps)

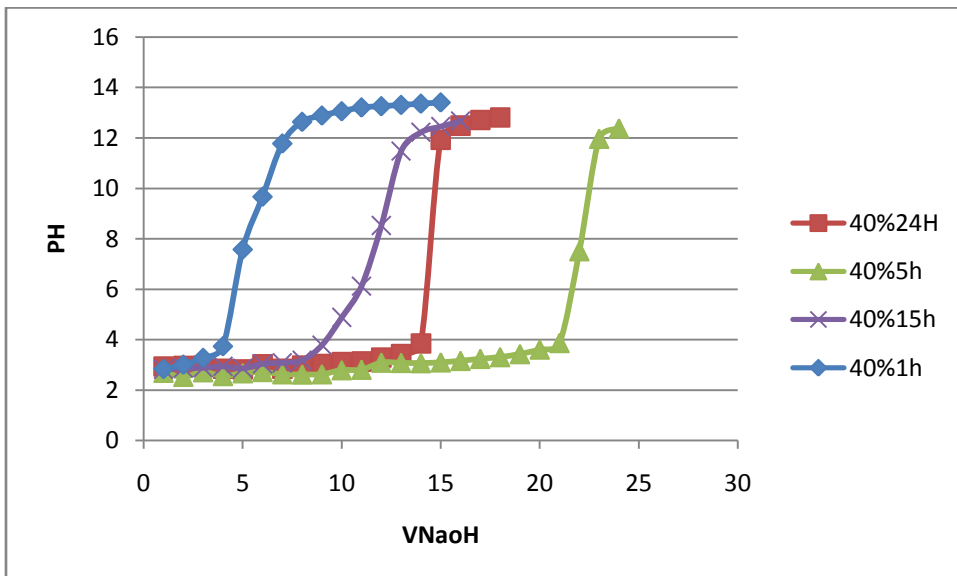


Figure 27 : Dosage pH-métrique du chitosane (Désacétylation 40% en fonction du temps)

Tableau 10: grades de chitosane préparés dans une solution alcaline à 10 %

	Durée de désacétylation : t (h)			
Temps de réaction (h)	1	5	15	24
méthode FTIR				
DDA (%)	9,47	80,09	70 ,2	80,02
méthode pH-métrique				
DDA (%)	-	88,12	88,12	95,97

Tableau 11: grades de chitosane préparés dans une solution alcaline à 20 %

	Durée de désacétylation : t (h)			
Temps de réaction (h)	1	5	15	24
méthode FTIR				
DDA (%)	31,40	80,58	71 ,11	77,95
méthode pH-métrique				
DDA (%)	-	84,29	84,29	92,01

Tableau 12: grades de chitosane préparés dans une solution alcaline à 30 %

	Durée de désacétylation : t (h)			
Temps de réaction (h)	1	5	15	24
méthode FTIR				
DDA (%)	78,73	79,65	66 ,04	63,02
méthode pH-métrique				
DDA (%)	88,12	84,29	79,87	88,12

Tableau 13 : grades de chitosane préparés dans une solution alcaline à 40 %

	Durée de désacétylation : t (h)			
Temps de réaction (h)	1	5	15	24
méthode FTIR				
DDA (%)	78,73	79,65	66 ,04	63,02
méthode pH-métrique				
DDA (%)	78,87	79,87	95,97	84,29

3.5. Coagulation-floculation

Comme le révèlent les figures 28 et 29 les deux grades de chitosane 10 % et 40 % ont des effets significatifs à des degrés différents sur la suspension de bentonite dans l'eau. Sans chitosane la suspension enregistre une turbidité de 4000 uTN. L'ajout de chitosane réduit substantiellement la turbidité de la suspension. Les grades dont la durée de déacétylation est la plus longue donne les meilleures performances. A titre d'exemple, le chitosane à 40 % 24 h réduit la turbidité de 4000 à 100 uTN ce qui est très significatif pour une quantité de chitosane aussi minime que 0.006 mg. Les autres grades donnent des effets importants mais moins performant. Il faut noter que si on pouvait augmenter la quantité on aurait eu une meilleure efficacité. La figure 30 confirme ces effets. En effet on voit clairement que le chitosane précipite bien l'argile en fonction du temps de repos. Les trois photos -b-, -c-, et -d- se distinguent clairement de la photo -a- de la suspension sans chitosane. Dans l'image -d- l'eau est plus claire par rapport à -b- et -c- à cause du temps de repos qui est plus long.

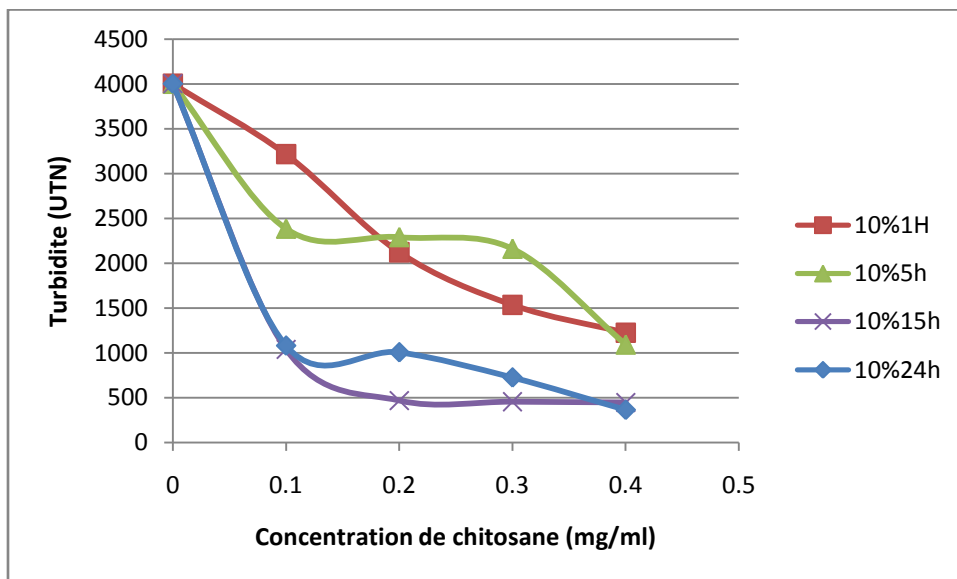


Figure 28 : Turbidité (UTN) en fonction de concentration de chitosane (mg/ml) /Désacétylation 10%

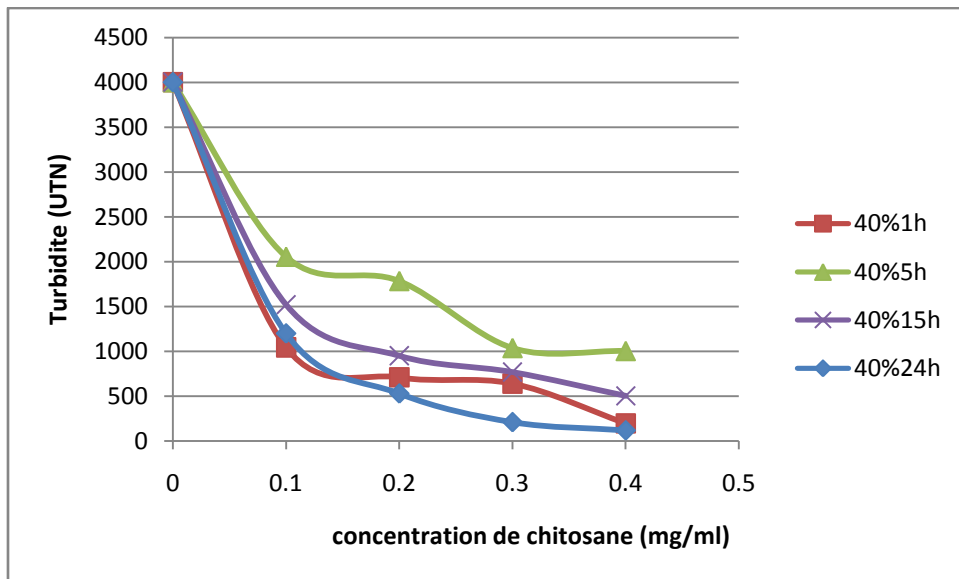


Figure 29 : Turbidité (UTN) en fonction de concentration de chitosane (mg/ml) /Désacétylation 40%

-a- : 0.2 g/ml bentonite dans l'eau sans chitosane

-b- 0.2 g bentonite+9.6 ml eau + chitosane (6×10^{-3} mg) + 0.4 ml acide lactique laissé (0 min)

-c- 0.2 g bentonite+9.6 ml eau + chitosane (6×10^{-3} mg) + 0.4 ml acide lactique laissé (3min)

-d- 0.2 g bentonite+9.6 ml eau + chitosane (6×10^{-3} mg)+ 0.4 ml acide lactique laissé (15 min)



-a-

-b-

-c-

-d-

Figure 30 : suspension bentonite /eau avec ou sans chitosane

CONCLUSION GENERALE

Dans cette nous avons réussi à collecté des carapaces de crevette qui nous ont servi de base pour la préparation de chitosane. Des opérations de lavage, filtrage et séchage suivi de réaction de déminéralisation et de déprotéinisation ont permis d'obtenir de la chitine purifiée. Cette chitine a été traitée par des solutions concentrées de NaOH pour obtenir du chitosane. Cette transformation est qualifiée de réaction de déacétylation où la chitine perd ses groupements NH-CO-CH_3 pour se substituer par des groupements amine (NH_2). La protonation en milieu acide de cette amine permet au chitosane formé de se dissoudre dans l'acide lactique.

Nous avons procédé à la caractérisation des grades de chitosane préparés par spectroscopie Infrarouge et par dosage acido-basique pour une comparaison et pour disposer de deux méthodes de caractérisation indépendantes.

Nous avons réussi à préparer des grades de chitosane ayant des degrés de déacétylation variables allant de 9.5 % à 95 %, ce qui est un très grand avantage par rapport au chitosane disponible dans le commerce.

Nous avons ensuite appliqué quelques grades de ces chitosanes dans la coagulation-floculation d'un modèle de suspension de bentonite/eau. Les résultats obtenus ont révélés qu'effectivement le chitosane préparé provoque une décantation des particules d'argiles de la suspension. Une suspension sans chitosane au départ trouble à pu se séparer en une phase d'eau claire et un précipité d'argile grâce au chitosane ajouté.

On aurait souhaité développer davantage cette exploration malheureusement le temps imparti pour ce mémoire ne le permet pas. Des études supplémentaires que nous pensons fructueuses peuvent être faites dans l'avenir sur ce thème.

REFERENCES

- [1] AMEC Earth & Environmental Limited, Gestion des déchets des usines de transformation des produits de la mer de l'Atlantique, Rapport final, Darmouth, NE, 2003.
- [2] No, H.K., Meyers, S.P., Lee, K.S., Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 37, 575 (1989).
- [3] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*. Volume 4, 5 Ed. John Wiley & Sons, 2001, New York, N Y.
- [4] Synowiecki, J., Al-Khateeb, N., The recovery of protein hydrolysate during enzymatic isolation of chitin from shrimp Crangon processing discards, *Food Chemistry*, 2000, 68, 147-152.
- [5] No HK, Meyers SP, Preparation and characterization of chitin and chitosan (A review). *J Aquatic Food Product Technol.*, 4, 27 (1999).
- [6] Jaouen D, Chitine, Chitosane et Dérivés. PhD Thèse en pharmacie, Université d'Angers, Angers (France), (1994).
- [7] R. A. A. Muzzarelli, "Chitin," Pergamon Press, Oxford, 1977, pp. 83-252. Vol.2
- [8] Peter M.G, Chitin and chitosan from animal sources. *Biopolym*, 6, 481 (2002).
- [9] R. A. A. Muzzarelli, "Chitin," Pergamon Press, Oxford, 1977, pp. 83-252. Vol.2.
- [10] Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A, Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical property, *Polymer*, 44, 7939 (2003).
- [11] Shahidi F and Abuzaytoun, R, Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.*, 49, 93 (2005).
- [12] Tolaimate A., J. Desbrieres, M. Rhazi and A. Alagui, Contribution to the preparation of chitin and chitosan with controlled physico-chemical properties. *Polym*, 44, 7939 (2003).
- [13] K. Kurita, Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans, *Mar. Biotechnol.*, 8, 203 (2006).
- [14] A.L. Debbaudt, M.L. Ferreira, M.E. Gschaidler, Theoretical and experimental study of M2 adsorption on biopolymers III, Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydrate Polymers* 56, 321 (2004).
- [15] H.K.NO, K.S. Lee, S.R. Meyers, Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products. *JFS: J. Food Sci.*, 65, (2000).
- [16] Nugraha E, Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, juin (2006).

- [17] Tolaimate A., J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon et P. Vottero, «On The Influence of Deacetylation Process on The Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin». *Polymer*, 41, 2463 (1999).
- [18] Hollander, A. P., P. V. Hatton. *Biopolymer methods in tissue engineering*. Bristol, Humana Press, 257 (2004).
- [19] Howard, W. T. M. 2002. *Biomimetic materials and design: biointerfacial strategies, tissue engineering, and targeted drug delivery*. New York, Marcel Dekker, Chap.10, 679 p.
- [20] Muzzarelli, R. A. A. 1973. *Natural chelating polymers*. Oxford, Pergamon, 254 p. Volume 10
- [21] Yang, T.c. et R. R. Zall. 1984. «Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes». *Industr. Eng. Chem. Product Res. Develop.*, 23, 168 (.....).
- [22] Onsoyen, E. et O. Skaugrud. 1999, Metal Recovery Using Chitosan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 49, p. 395-404.
- [23] Park RD, Cho YY, La, YG, Kim CS, Application of chitosan as an adsorbent of dyes in wastewater from dyeworks, *Agric. Chem. Biotechnol*, 38, 452 (1995).
- [24] Yang T.c. et Zall R.R, Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes. *Industr. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 23, 168 (1984).
- [25] Jansson-Charrier E. Guibal J. Roussy B. Delanghe et Cloirec P, Vanadium (IV) Sorption by Chitosan : Kinetics and Equilibrium. *Water Research*, 30, 465 (1995).
- [26] Lasko, C. L. et M. P. Hurst, An Investigation into the Use of Chitosan for the Removal of Soluble Silver from Industrial Wastewater, *Environ. Sci. and Technol.* 33, 3622 (1999).
- [27] Juang, R. S. et H. J. Shao, Effect of pH on Competitive Adsorption of Cu (II), Ni (II), and Zn (II) from Water onto Chitosan Beads. *Adsorption* 8, 71(2002).
- [28] Jalal Zohuriaan-Mehr M, Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization, *Iranian Polym. J.*, 14, 235 (2005).
- [29] Chatelet C., Damour O and Domard A, Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. *Biomater.* 22, 261 (2001).
- [30] Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Argüelles-Monal W., Desbrières J. Rinaudo M, An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polym.* 42, 3569 (2001).
- [31] Kasaai M. R., Arul J, Chin S. L. and Charlet G, The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 120, 201(1999).
- [32] Heux L., Brugnerotto J., Desbrieres J., Versali M.F. and Rinaudo M, Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromol.* 1, 746 (2000).
- [33] Maghami G. G., and Roberts G. A. F., Evaluation of the viscometric constants for chitosan. *Die Makromol. Chem.* 189, 195 (1988).

- [34] Zhang, Jun, Youling. Yuan, Jian. Shen. Sicong., *Europ. Polym. J.*, 39, 847 (2003).
- [35] Kittur. F. S, Prashanth. K, Sankar.Kv., Tharanathan. R. N., *Carbohydr. Polym*, 49, 185 (2002).
- [36] Inger. M. N, Vold. Kjell. M, Varum.Eric. Guibal, Olav. Smidsrd., *Carbohydr. Polym.* 54, 471 (2003).
- [37] Keong Jun, H., Sook Kim, J., Kyoon No, H. et Meyers, S.P., Chitosan as a Coagulant for recovery of proteinaceous Solids from tofu Watewater. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1834 (1994).
- [38] Knorr, D. (1983) Dye binding proprieties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.* 48.
- [39] Ruhsing Pan, J., C. Huang, S. Chen , Y.C. Chung (1999). Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 147, 359 (1999).
- [40] McLachlan, D.R.C. Aluminium and the risk for Alzheimer's disease, *Environmetrics.* 6, 233 (1995).
- [41] Wang, D., W. Sun, Y. Xu, H. Tang and J. Gregory, Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 243, 1 (2004).
- [42] Wibowo, S., G.Velazquez, V. Savant et J.A. Torres, Surimi wash water treatment for protein recovery: effect of chitosan-alginate complex concentration and treatment time on protein adsorption. *Biores. Tech.* 96, 665 (2005).
- [43] Jourdin, Philippe (2001) Les crustacés contre les eaux usées. La Science au Québec.
- [44] Marinard Biotech (2001). Utilisation du chitosane pour une réduction du phosphate à l'effluent d'entreprises aquacoles.
- [45] Bullock, G., V. Blazer, S. Tsukuda and S. Summerfelt (2000). Toxicity of acidified chitosan for cultured rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture* 185, 273 (2000).
- [46] Krajewska, B. (2005) Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Separation and Purification Technology.* 41, 305 (2005).
- [47] Aspeden, T.J., Mason, J.D.T., Jones, N.S., Lowe, J., Skaugrud, O. and Illum, L. (1997), Chitosan as a nasal delivery system: the effect of chitosan solutions on in vitro and in vivo mucociliary transport rates in human turbinates and volunteers. *J. Pharm. Sci.*, 86, 509 (1997).
- [48] Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Aibab, S. & Yamamoto, N., Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3., *Food Chem.*, 60, 593(1997).
- [49] Takeuchi H., Yamamoto H., Niwa T., Hino T., Kawashima Y., Enteral absorption of insulin in rats from mucoadhesive chitosan-coated liposomes. *Pharm. Res.*, 13, 896 (1996).
- [50] Peter M.G, Applications and environmental aspects of chitin and chitosan, *J.M.S.Pure Appl. Chem.*, A32, 629 (1995).

- [51] Dima, C., Gitin, L., Alexe, P. & Dima, S., Encapsulation of coriander essential oil in alginate and alginate/chitosan microspheres by emulsification external gelation method. Inside Food Symposium, 2013, Leuven, Belgium.
- [52] H.F. Mark, C.G. Bikales, G. Overberger, T. Menges. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 1; Wiley: New York, 20–25, 1985.
- [53] P. Gross, E. Konrad, H. Mager. Potential Acid Soluble Chitosan and Water Soluble Chitosanin Biotechnology. In *Proceedings of 2nd International Conference of Chitin– chitosan*; Japan Society of Chitin and Chitosan: Sapporo, Japan, 205–209, 1982.
- [54] Monette, F., F. G. Brière, M. Létourneau, M. Duchesne et Hausler R. (2000). Traitement des eaux usées par coagulation–floculation avec recirculation des boues chimiques : Performance générale et stabilité du procédé. *Can. J. Civ. Eng.* 27, 702 (2000).
- [55] EPA – Environmental Protection Agency, Wastewater Technol. Fact Sheet, Chemical Precipitation, EPA 832-F-00-018, 2000.
- [56] Casey, T.J.(1997). Unit Treatment Processes. Water and Wastewater Engineering. John Wiley & Sons. Chichester, England.
- [57] Wang, D., W. Sun, Y. Xu, H. Tang and J. Gregory (2004) Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 243, 1 (2004).
- [58] Ndabigengesere, A. et K.S. Narasiah, Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds, *Water Res.* 32, 781 (1998).
- [59] Semerjian, L. (2000) Heavy Metal Removal from Alkalized Wastewaters using Seawater Liquid Bittern. MS thesis. Department of Civil and Environmental Engineering, American University of Beirut, Lebanon.
- [60] Shultz, C.R., Okun, D.A. (1984) Surface Water Treatment for Communities in Developing Countries. Intermediate Tech Publications, Great Britain.
- [61] Jahn, S.A.A. (1988) Using Moringa seeds as coagulants in developing countries. *Journ. Am. Wat. Wks. Ass.* 90, 43 (1998).
- [62] Degrémont (2005) Memento technique de l'eau. Degrémont. France.
- [63] Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea F M, Argu W, Desbrières J, et Rianudo M,. An affrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization, *Polymer* 42. 3569 (2001).
- [64] Rianudo M, Pavlov G, Desbrières J., Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan, *Polymer* 40, 7029 (1999).
- [66] Inger. M. N, Vold. Kjell. M, Varum.Eric. Guibal, Olav. Smidsrd., *Carbohydr. Polym.* 54, 471 (2003).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Sources potentielles de la chitine

Tableau 2 : Applications industrielles de la chitine et du chitosane dans les domaines biomédical et Pharmaceutique

Tableau 3: Calcul de la perte de masse après déminéralisation-lavage-filtration et séchage de la carapace brute

Tableau 4 : Test de solubilité des carapaces brutes déminéralisées et désacétylées à différents temps et concentration de 10% NaOH à température ambiante.

Tableau 5 : Test de solubilité des carapaces brutes déminéralisées et désacétylées à différents temps et concentration de 20% NaOH à température ambiante.

Tableau 6 : Test de solubilité des carapaces brutes déminéralisées et désacétylées à différents temps et concentration de 30% NaOH à température ambiante .

Tableau 7: Test de solubilité des carapaces brutes déminéralisées et désacétylées à différents temps et concentration de 40% NaOH à température ambiante.

Tableau 8: Toutes les bandes caractéristiques de la chitine

Tableau 9: Les principales bandes du spectre Infrarouge de chitosane

Tableau 10: Grades de chitosane préparés dans solution alcaline à 10 %

Tableau 11: Grades de chitosane préparés dans une solution alcaline à 20 %

Tableau 12: Grades de chitosane préparés dans une solution alcaline à 30 %

Tableau 13: Grades de chitosane préparés dans une solution alcaline à 40 %

LISTE DES FIGURES

Figure 1:Structure chimique de la chitine

Figure 2: Structure chimique du chitosane

Figure 3: Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation

Figure 4 : Chélation intermoléculaire forme 1, 2 et 3

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

Figure 6: Turbidimètre.

Figure 7 : Spectre Infrarouge de la chitine

Figure 8: Spectre Infrarouge du chitosane 10%1h

Figure 9: Spectre Infrarouge du chitosane 10%5h

Figure 10: Spectre Infrarouge du chitosane 10%15H

Figure 11: Spectre Infrarouge du chitosane 10%24h

Figure 12: Spectre Infrarouge du chitosane 20% 1h

Figure 13: Spectre Infrarouge du chitosane 20% 5h

Figure 14: Spectre Infrarouge du chitosane 20% 15h

Figure 15: Spectre Infrarouge du chitosane 20% 24h

Figure 16: Spectre Infrarouge du chitosane 30% 1h

Figure 17: Spectre Infrarouge du chitosane 30% 5h

Figure 18: Spectre Infrarouge du chitosane 30% 15h

Figure 19: Spectre Infrarouge du chitosane 30% 24h

Figure 20: Spectre Infrarouge du chitosane 40% 1h

Figure 21: Spectre Infrarouge du chitosane 40% 5h

Figure 22: Spectre Infrarouge du chitosane 40% 15h

Figure 23: Spectre Infrarouge du chitosane 40% 24h

Figure 24: Dosage pH-métrique du chitosane (Désacétylation 10% en fonction de temps)

Figure 25: Dosage pH-métrique du chitosane (Désacétylation 20% en fonction de temps)

Figure 26 : Dosage pH-métrique du chitosane (Désacétylation 30% en fonction de temps)

Figure 27 : Dosage pH-métrique du chitosane (Désacétylation 40% en fonction de temps)

Figure 28 : Turbidité(UTN) en fonction de concentration de chitosane(mg /ml) /Désacétylation 10%

Figure 29 : Turbidité(UTN) en fonction de concentration de chitosane(mg /ml) /Désacétylation 40%

Photo1: Les carapaces de crevettes avant lavage

Photo2: Les carapaces de crevettes après lavage

Photo3: La chitine déprotéinée

Photo4 : suspension bentonite /eau avec ou sans chitosane