

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'environnement
Laboratoire des Biotechnologies
Et Génie des Procédés



Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie de l'environnement.

**Elaboration D'un Support Pour Le Traitement Des Eaux
Chargées en Métaux Lourds.**

Présenté par

Ali BOUKHARI

Sous la direction de

Dr. M.S. BENHABILES

Pr. Mme. N. ABDI

Présenté et soutenu publiquement le 02/07/2019

Composition du Jury :

Président / Mr. M. DROUCHE, Professeur

ENP

Examinatrice Mme. O. KITOUS, Maître de Conférences A

ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'environnement
Laboratoire des Biotechnologies
Et Génie des Procédés



Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie de l'environnement.

**Elaboration D'un Support Pour Le Traitement Des Eaux
Chargées en Métaux Lourds.**

Présenté par

Ali BOUKHARI

Sous la direction de

Dr. M.S. BENHABILES

Pr. Mme. N. ABDI

Présenté et soutenu publiquement le 02/07/2019

Composition du Jury :

Président / Mr. M. DROUCHE, Professeur

ENP

Examinatrice Mme. O. KITOUS, Maître de Conférences A

ENP

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie « ALLAH » de m'avoir donné la force, le pouvoir et le courage de réaliser ce travail

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes encadreurs, Mr Mohamed Salah BENHABILES et Pr ABDI Nadia. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie ma sœur, mon frère, et mon cousin Bachir, pour leurs encouragements.

Enfin, Je remercie tous mes camarades de promotion qui m'ont aidé dans mon travail.

À tous, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة ومقارنة قدرة التخلص من أيوني معدن الزنك والنحاس ، في وسط صناعي ، عن طريق الامتزاز على قشرة الروبيان، الكيتين الخام ومشتقه الرئيسي ، الشيتوزان. لهذا الغرض ، قمنا بإعداد الكيتين من قشرة الروبيان الأبيض وفقًا لمرحلتين كلاسيكيتين: إزالة المعادن في الوسط الحمضي وإزالة البروتين في الوسط الأساسي. ثم أنتجنا نوعين من الشيتوزان: الشيتوزان 1 الذي تم الحصول

عليه عن طريق نزع الأسيتات من الكيتين ، في الوسط القلوي بقوة ، والشيتوزان 2 بدون خطوة إزالة البروتين ، مما يجعل البوليمر أكثر تماسكًا (السلسلة الطويلة). من أجل تحديد الظروف المواتية للحصول الشروط المثلى للتخلص الأمثل على الكاتيونات المقترحة ؛ درسنا تأثير درجة الحموضة ، تركيز المعادن الأولي ووقت الاتصال . أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذه الممتزات تسمح بتخفيض جيد للشحنة المعدنية 94% الشيتوزان 2 ، 96.2% الشيتوزان 1 ، 98% الكيتين ، 86.1% قشرة الروبيان

.الكلمات المفتاحية: الكيتين ، الشيتوزان ، الوزن الجزيئي ، درجة التشعب ، الامتزاز ، المعادن الثقيلة

Abstract

The present work aims to study and compare the capacity of elimination of two metal ions Zn^{2+} and Cu^{2+} , in synthetic medium, by adsorption on the shell of shrimp, the raw chitin and its main derivative, chitosan. For this, we prepared a chitin from white shrimp shell (*Parapenaeus longirostris*) according to the two classic stages: demineralization in acid medium and deproteinization in basic medium. Then we produced two types of chitosan: chitosan 1 obtained by deacetylation of chitin, in strongly alkaline medium, and chitosan 2 without deproteinization step, which makes the polymer more cohesive (long chain). In order to determine the conditions favorable to an optimal elimination of the proposed cations; we studied the effect of pH, initial metal concentration and contact time.

The results obtained showed that these adsorbents allow a good reduction of the metallic charge: Carapace 86.1%, Chitine 98%, Chitosane1 96.2%, Chitosane2 94%

Key words: chitin, chitosan, molecular weight, degree of desatylation, adsorption, heavy metals.

Résumé

Le présent travail a pour objet d'étudier et de comparer la capacité d'élimination de deux ions métalliques Zn^{2+} et Cu^{2+} , en milieu synthétique, par adsorption sur la carapace de crevette, la chitine brute et son principal dérivé, le chitosane. Pour cela, nous avons préparé une chitine à partir de carapace de crevette blanche (*Parapenaeus longirostris*) suivant les deux étapes classiques : la demineralization en milieu acide et la déprotéinisation en milieu basique. Ensuite nous avons produit deux types de chitosane : le chitosane1 obtenu par désacétylation de la chitine, en milieu fortement alcalin, et le chitosane 2 sans étape de déprotéinisation, ce qui rend le polymère plus cohésif (chaîne longue). Afin de déterminer les conditions favorables à une élimination optimale des cations proposés ; nous avons étudié l'effet du pH, de la concentration initial des métaux et du temps de contact.

Les résultats obtenus ont montré que ces adsorbants permettent une bonne réduction de la charge métallique : Carapace 86.1%, Chitine 98%, Chitosane1 96.2%, Chitosane2 94%

Mots clés : chitine ;chitosane ;poids moléculaire ;degré de désatylations ;adsorption ;métaux lourds.

Table des matières

Table des figures :
Liste des tableaux :
Abréviations :
Introduction Générale	11
Chapitre I	12
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	12
I-1 GENERALITES SUR LA CHITINE ET SES DERIVES	13
I-1-1 Structure de la chitine et du chitosane	13
I -1-1-1 La chitine	13
I-1-1-2 Le chitosane.....	13
I-1-2 Caractères physico-chimiques de la chitine et du chitosane.....	14
I-1-2-1 Degré de désacétylation (D.D)	14
I-1-2-2 Poids moléculaire	15
I-1-2-3 Solubilité.....	17
I-1-3-1 Propriétés complexantes	18
I-1-3-2 Propriétés biologiques	19
I-1-3-3 Propriétés antimicrobiennes	19
I-1-4 Applications de la chitine et ses dérivés	20
I-1-4-1 Domaine médical.....	20
I-1-4-2 Traitement des eaux usées	22
I-1-4-3 Autres applications	24
I-2 PRODUCTION DU CHITOSANE.....	26
I-2-1 Extraction de la chitine	26
I-2-1-1 Déminéralisation.....	28
I-2-1-2 Déprotéinisation.....	29
I-2-1-3 Décoloration	29
I-2-1-4 La désacétylation	29
I. 3 LES METAUX LOURDS	32
I.3.1 Définition des métaux lourds.....	32
I.3.2 Chimie des solutions métalliques	33

I.3.2.2	La précipitation des métaux.....	34
I.3.3	Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds	35
I.3.3.1	Origines naturelles.....	35
I.3.3.2	Origines anthropiques.....	36
I.3.4	Conséquences de la pollution par les métaux lourds.....	37
I.3.4.1	Impact sur la santé humaine	37
I.3.4.2	Impact sur l'environnement et les écosystèmes	37
	La bio-amplification des métaux lourds dans la chaîne alimentaire :.....	38
	L'inhibition de la croissance de la flore bactérienne :	38
	La contamination des sols par épandage :.....	38
	La contamination des nappes et des eaux souterraines :.....	38
I.3.5	Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds	41
I.3.5.1	La précipitation chimique.....	41
I.3.5.2	La coagulation-floculation.....	42
I.3.5.3	Les échanges ioniques	42
I.3.5.4	L'oxydo-réduction.....	43
a)	Oxydation du fer.....	44
b)	Déchromatation par réduction	44
I.3.5.5	L'électrolyse	44
I.3.5.6	Les techniques membranaires.....	45
I.3.5.7	L'adsorption.....	46
a)	Capacité d'adsorption	47
b)	Cinétique d'adsorption	47
c)	Isothermes d'adsorption.....	48
d)	Les adsorbants	50
	Charbons actifs :	50
	Zéolites :.....	51
	Gels de silices :	51
	Alumines activées :	51
d)	Les Biosorbants	51
CHAPITRE II	52
MATERIELS ET METHODES	52
II PRODUCTION DE LA CHITINE ET DU CHITOSANE	53
II-1	Matière première.....	53
II-2	Extraction de la chitine	53

II-2-1 Prétraitement de la carapace	53
II-2-2 La déminéralisation	54
II-2-3 La déprotéinisation	54
II-3 La désacétylation	55
II-4 Mesure du poids moléculaire	56
a) Description.....	56
b) Mode de remplissage	57
II-5 Mesure du degré de désacétylation	58
a) Méthode	58
b) Calcul.....	59
II .5 Adsorption des métaux lourds.....	59
II.5.1 Effet du temps de contact	59
II.5.2 Effet de la concentration initiale	60
III.5.3 Effet du pH initial	61
CHAPITRE III.....	45
Résultats Et Discussions	45
III.1. Extraction de la chitine	63
III.1.1 Déminéralisation	63
III.1.2 Déprotéinisation.....	64
III.3. Caractéristiques de la chitine et des chitosanes (C1 et C2)	65
III.3.1 Degré de désacetylation (D.D).....	65
III.3.2 Poids moléculaire.....	68
III.4. Chélation ou L'adsorption	70
III.4.1 Cinétique d'adsorption des métaux lourds.....	70
III.2.2 Détermination des constantes de vitesses :	73
III.2.3 Effet de la concentration initiale des solutions métalliques :	79
III.2.4 Effet du pH initial de la solution métallique	80
Conclusion	83
Bibliographies:	85

Table des figures :

Figure I. 1 Structure chimique de la cellulose et de la chitine	13
Figure I. 2 Structure chimique du chitosane	14
Figure I. 3 Taux de captage max. des ions Cu^{2+} par la chitine, le chitosane et la carapace de crabe ; $C_0 = 0,01\text{M}$	23
Figure I. 4 Cinétique d'élimination des ions Cu^{2+} par la chitine, le chitosane et la carapace de crabe durant les deux premières heures	24
Figure I. 5 Méthode classique de production du chitosane.....	26
Figure I. 6 Désacétylation de la chitine de Calmar : effets de la concentration de NaOH et de la température sur le degré de désacétylation	31
Figure I. 7 Désacétylation de la chitine de Calmar : effets de la concentration de NaOH et de la température sur le poids moléculaire du chitosane obtenu	31
Figure I. 8 Représentation schématique du cation Ni^{2+} dans l'eau, entouré de ses sphères d'hydratation internes et externes (Andrès et al., 2007)	34
Figure I. 9 Schéma de principe d'un échangeur d'ion (Laforest et al., 2010)	43
Figure I. 10 Schéma d'une cellule électrolytique simple. (Andrès et al., 2007).....	45
Figure I. 11 Classification des différents types d'isotherme d'adsorption (Brunauer et al 1940). 49	
Figure II. 1 Viscosimètre de type Ubbelohde.	56
Figure III. 1 courbe d'étalonnage (BIURET) pour le dosage des protéine.....	64
Figure III. 2 Spectres infrarouges de la chitine.....	66
Figure III. 3 Spectres infrarouges de la C1	66
Figure III. 4 Spectres infrarouges de la C2	67
Figure III. 5 L'évolution de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction des concentrations en chitine.....	68

Figure III. 6 L'évolution de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction des concentrations en C1	69
Figure III. 7 L'évolution de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction des concentrations en C2.....	69
Figure III. 8 Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la carapace	70
Figure III. 9 Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la chitine.....	71
Figure III. 10Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane1	71
Figure III. 11Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane2	72
Figure III. 12: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption desmétaux par la carapace ..	73
Figure III. 13Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la chitine	74
Figure III. 14: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la chitosane1	74
Figure III. 15: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la chitosane2	74
Figure III. 16: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorptiondes métaux par la carapace.....	75
Figure III. 17: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorptiondes métaux par la chitine.....	75
Figure III. 18: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorptiondes métaux par la chitosane1	76
Figure III. 19: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorptiondes métaux par la chitosane2	76
Figure III. 20: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption desmétaux par la carapace ...	77
Figure III. 21: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la chitine.....	77
Figure III. 22: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la chitosane1	77
Figure III. 23: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la chitosane2	78
Figure III. 24: Effet de la de la concentrationinitiale de la solution métallique de cuivre et de zinc sur la quantité de cuivre fixée à l'équilibre.....	79

Liste des tableaux :

Tableau I- 1 Effet du D.D sur les paramètres (k et a) de Mark-Houwink, M en g/mole et $[\eta]$ en ml/g (Brugnerotto et al., 2001)	17
Tableau I- 2 Composition des carapaces de crustacés	27
Tableau I- 3 Variation de la composition des carapaces de crevettes en fonction de l'espèce (Synowiecki et al., 2000)	28
Tableau I- 4 Sources anthropiques de quelques métaux lourds et leurs utilisations. (Bradl, 2005) et (European Commission DG ENV. E3, 2002)	36
Tableau I- 5 Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine (European Commission DG ENV. E3, 2002), (Andrès et al., 2007) , (Keck & Vernus, 2000).....	40
Tableau III.1 : Sources potentielles de chitine (Tolaimate et al., 2003)	63
Tableau III 2: Pourcentage des métaux fixés à l'équilibre par les quatre adsorbants	72
Tableau III.3: Constante de vitesse K_v du premier ordre	75
Tableau III 4: Constante de vitesse K' du pseudo second ordre.....	76
Tableau III 5: Constante de vitesse K du second ordre	78

Abréviations :

DD : degré de déacétylation

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.

PM : poids moléculaire.

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique.

C1 : chitosane 1.

C2 : chitosane 2

Introduction Générale

Avec le développement rapide et la croissance de l'industrie, la contamination de l'eau par les métaux lourds est devenue un problème environnemental majeur, et a suscité des inquiétudes dans la communauté internationale.

Il existe de nombreuses méthodes traditionnelles pour éliminer ces métaux de l'eau, y compris les procédés de précipitation chimique, d'échange d'ions, d'osmose inverse, de filtration membranaire, et d'évaporation qui ont fait l'objet de plusieurs études au cours des dernières années. Ainsi, il devient nécessaire de développer de nouvelles techniques, efficaces et moins coûteuses pour résoudre le problème des métaux lourds.

Cependant, l'adsorption est une technique considérée comme l'un des procédés les plus efficaces et les plus attrayants qui est d'une efficacité d'élimination élevée par rapport à ces technologies classiques.

Récemment, le chitosane, biopolymère dérivant de la biomasse lignocellulosique, constitue une ressource renouvelable. Doté de propriétés complexantes, ce matériau naturel respectueux pour l'environnement, a été exploré avec succès en tant que matériaux adsorbant pour l'élimination des ions métalliques.

C'est dans cet optique que vient s'inscrire notre étude consistant à évaluer et comparer la capacité de la carapace de crevette, de la chitine et du chitosane à fixer les ions métalliques Zn^{2+} et Cu^{2+} en milieu synthétique.

Ce présent manuscrit est présenté en 3chapitre :

Le premier est consacré à l'étude bibliographique sur :

- Les propriétés de la chitine et du chitosane, leurs sources ainsi que les différents procédés d'obtentions et différents domaines d'utilisation ;
- Les métaux lourds, leurs sources ainsi que leurs conséquences sur l'homme et sur l'environnement ;
- Généralités sur l'adsorption, ainsi que les types et le mécanisme de ce procédé.

Le deuxième consiste à présenter les matériaux utilisés ainsi que les méthodes opératoires.

Le dernier est dédié aux résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Et pour clôturer le travail, une conclusion générale rassemblant les résultats de cetteétude avec des propositions de quelques perspectives.

Chapitre I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 GENERALITES SUR LA CHITINE ET SES DERIVES

I-1-1 Structure de la chitine et du chitosane

I-1-1-1 La chitine

La chitine est, après la cellulose, le biopolymère le plus répandu dans la nature, formé d'unités N-acétyl D-glucosamine (2-acétamido-2-deoxy-D-glucosamine) liées entre elles par des ponts $\beta(1 - 4)$ (Jen-Kuo Yang et al., 2000). Considérée comme le dérivé acétamide de la cellulose (Figure I.1), ce qui diffère la chitine des autres polysaccharides est la présence de l'azote sur sa chaîne polymérique pouvant atteindre un taux de 7% (Terbojevich, 2000).

A l'état naturel, la molécule de la chitine présente une structure cristalline qui constitue un réseau de fibres organisées. Différents arrangements des chaînes sont possibles. Sous forme d'hélice, ces chaînes sont toutes dirigées suivant le même axe et donnent lieu à trois formes polymorphiques distinctes (Figure I.2) (Kurita, 2001).

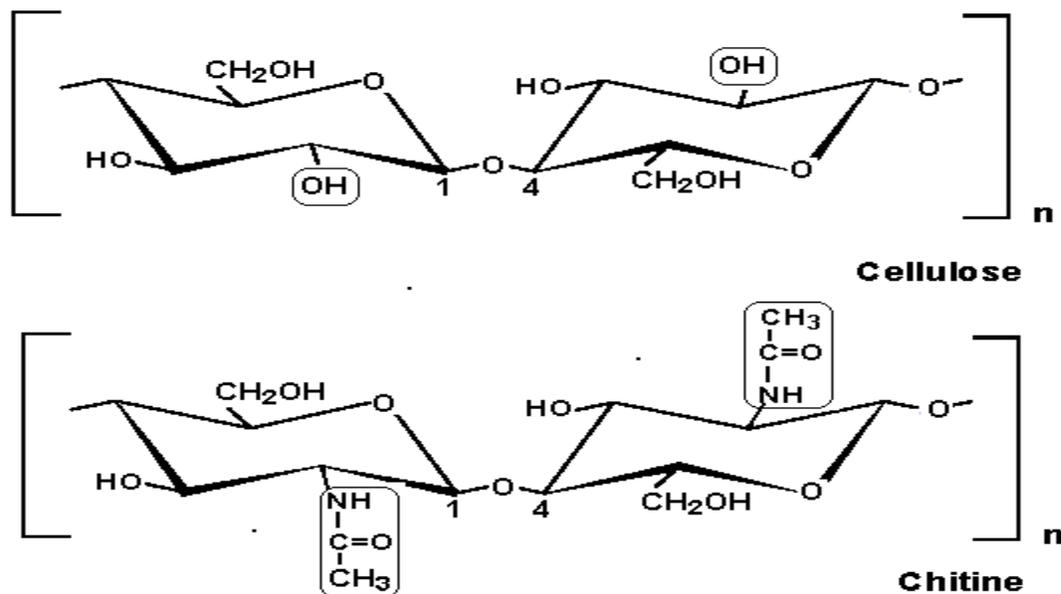


Figure I. 1 Structure chimique de la cellulose et de la chitine

I-1-1-2 Le chitosane

La présence du chitosane dans la nature n'a été décelée qu'à partir de 1954; il est découvert dans les levures *phycomycètes blakes leeanus* (Terbojevich et Cosani, 1997). Il n'est présent que dans les parois cellulaires de certains champignons, essentiellement les

Zygomycètes (Davies et Bartnicki, 1984) et chez quelques insectes comme dans la paroi abdominale des reines termites (Seng, 1988).

Le chitosane est un polysaccharide linéaire constitué d'unités D - glucosamine (2-amino-2-deoxy-D-glucose) liées entre elles par des ponts β (1 – 4). La structure chimique du chitosane est donc similaire à celle de la cellulose, la différence réside dans la substitution du groupe hydroxyle en position C-2 par la fonction amine (Figure I.3). Enfin, le chitosane est tout simplement la forme désacétylée de la chitine ayant une teneur en azote supérieur à 7%.

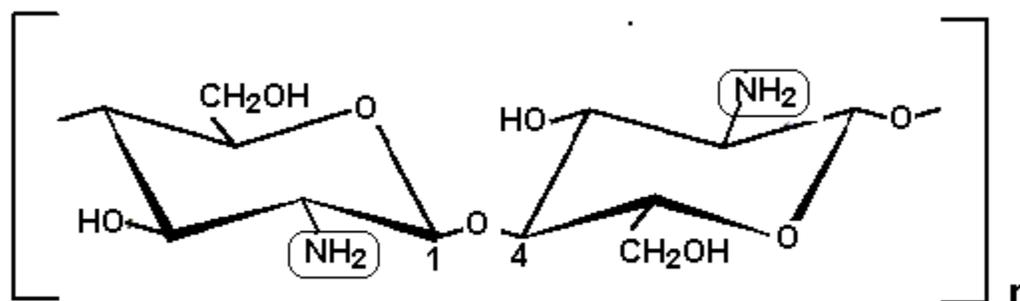


Figure I. 2 Structure chimique du chitosane

I-1-2 Caractères physico-chimiques de la chitine et du chitosane

I-1-2-1 Degré de désacétylation (D.D)

Au vue de sa rareté dans la nature, la chitine est devenue la source principale du chitosane. Ainsi, la majorité des chitosanes commercialisés proviennent de la désacétylation alcaline de la chitine à chaud (Fernandez et Fox, 1997).

La désacétylation est la transformation qui consiste à l'enlèvement des groupements acétyles ($-\text{COCH}_3$) pour libérer les groupes amines ($-\text{NH}_2$). Ainsi, le terme chitosane n'est pas attribuer uniquement pour définir un composé, mais plutôt pour désigner toute une famille de copolymères ayant des fractions d'unités acétylées variables qui se distingueront entre eux par le degré de désacétylation : pourcentage des groupes amines dans la chaîne polymérique (Roberts, 1992).

Le degré de désacétylation du chitosane varie entre 56% et 99% avec une moyenne de 80% ; sa valeur dépend de l'espèce vivante et de la méthode de préparation (Fernandez-Kim, 2004).

Cependant, une limite tranchante entre la chitine et le chitosane n'a jamais été bien définie en se basant sur la valeur de ce paramètre. Certains chercheurs parlent de chitosane quand le D.D est supérieur à 50% (Esquenet, 2003). D'autres, préfèrent le terme chitosane lorsque le D.D est supérieur à 20% (David et al., 2004). Parfois, cette différence est basée sur la solubilité du chitosane et l'insolubilité de la chitine en milieu acide dilué. Enfin, l'appellation chitosane est empruntée quand la teneur en azote est supérieure à 7% en poids (Nellie Gagné, 1993).

Le degré de désacétylation est le paramètre physico-chimique le plus important qui influe les performances du chitosane dans ses diverses applications. La valeur de ce paramètre est souvent fixée selon son utilisation, par exemple, en médecine on exige un chitosane désacétylé à 100% (Baxter et al., 1992).

Plusieurs techniques ont été élaborées pour déterminer la valeur du D.D à savoir la spectrophotométrie UV, la spectroscopie I-R, la spectroscopie RMN, HPLC, la titration potentiométrique, l'analyse thermique ... (Lavertu et al., 2003).

La technique la mieux adaptée pour une caractérisation rapide du D.D est la spectroscopie IR car elle est facile et permet de travailler sur des échantillons solides.

I-1-2-2 Poids moléculaire

La définition du poids moléculaire des polysaccharides et la compréhension de ses conséquences sur leur comportement physico-chimique présentent un réel défi aux chimistes durant de nombreuses années. Dans le cas de la chitine et ses dérivés, la connaissance de ce paramètre est très importante pour les utilisations industrielles et les applications dans les différents domaines de recherche (Montserrat, 2002). En effet, la conductivité, la densité, la tension de surface et la viscosité des solutions de chitosane sont significativement affectées par le poids moléculaire (Tanveer et al., 2000).

Pour la chitine, le poids moléculaire dépasse largement un million Daltons, tandis que pour le chitosane, il varie entre 10^5 et $1,2 \cdot 10^6$ Daltons (Li et al., 1992).

La valeur de ce paramètre est affectée par l'origine des deux polysaccharides et la méthode de leur préparation :

- (Wu,1988) étudia l'effet du temps de désacétylation sur la valeur du poids moléculaire et trouva une valeur moyenne qui varie de $1,46.10^6$ Daltons pour 30min de désacétylation (NaOH 50%) à $7,2.10^5$ Daltons après 5 heures de désacétylation.

- A titre d'exemple, nous citerons quelques valeurs du poids moléculaire de chitosanes ayant des origines différentes :

* Crevette rouge (*Solenocera prominentis*) : $1,58.10^4 - 5,12.10^5$ Daltons (Chen et al., 1994)

* Crabe (*Chionoecetes rouge opilio*) : $15,0.10^4 - 6,00.10^5$ Daltons (Hwang et al., 2000)

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour déterminer le poids moléculaire de la chitine et du chitosane telles que la viscosimétrie(Okamoto et al., 2002), la chromatographie liquide (Chen et al., 1997)... etc.

La viscosimétrie est une technique très simple, facile à réaliser et se base sur l'équation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = k [Mv]^a \quad (1.1)$$

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

Mv : poids moléculaire moyen viscosimétrique

k et a : paramètres caractéristiques du système polymère-solvant, à température donnée, leurs valeurs dépendent du type de solvant utilisé et de la nature du polymère considéré.

- (Lee, 1974) en utilisant le chlorure de lithium à 5% dans le N,N diméthylacétamide comme solvant approprié pour la chitine, obtient les valeurs suivantes :

$$k = 8,93.10^{-4} \text{ et } a = 0,71$$

- (Roberts and Domszy, 1982) en utilisant le chlorure de sodium dans l'acide acétique comme solvant approprié pour le chitosane, obtiennent les valeurs suivantes :

* $k = 1,81.10^{-3}$ et $a = 0,93 \Rightarrow$ Acide acétique (0,1M) + Chlorure de sodium (0,2M)

* $k = 3,04.10^{-5}$ et $a = 1,26 \Rightarrow$ Acide acétique (0,1M) + Chlorure de sodium (0,02M)

- Récemment, des chercheurs ont étudié la variation des deux constantes k et a en fonction du degré de désacétylation et obtiennent les résultats suivants (Tableau I-1) :

Tableau I- 1 Effet du D.D sur les paramètres (k et a) de Mark-Houwink, M en g/mole et $[\eta]$ en ml/g (Brugnerotto et al., 2001)

D.D (%)	k	a
97 – 100	0,079	0,796
88	0,074	0,800
76 – 78	0,070	0,810
60	0,063	0,830
40 – 44	0,057	0,825

I-1-2-3 Solubilité

La chitine est un solide blanc, dur, inélastique et présente une structure fibreuse rigide. Ceci induit une insolubilité dans la plupart des solvants ordinaires et par conséquent, les applications d'une telle molécule seront très limitées (Cho et al. 1999). Cependant, elle est soluble dans quelques solvants corrosifs et toxiques tels que les alcools chlorés, le chlorure de méthylène et l'acide chloroacétique (Muzzarelli, 2004). Elle est également soluble dans des solvants fluorés comme l'héxafluoroacétone et l'héxafluoro-2-propanol.

- (Uragami et al., 1981) ont étudié la solubilité de la chitine dans les deux mélanges suivants :

* diméthylacétamide /chlorure de lithium (DMAc/LiCl)

* N-méthyl-2-pyrrolidone / chlorure de lithium (NMP/ LiCl)

Ils remarquèrent que la concentration du chlorure de lithium nécessaire à la dissolution complète de la chitine doit être supérieure à 5%.

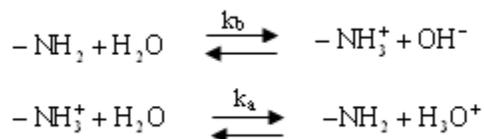
- (Austin et al., 1981) comparèrent l'efficacité de ces deux systèmes de solvants à des dizaines d'autres tels que les mélanges 2chloroethanol/acide chlorhydrique, 2chloroethanol/acide phosphorique, 2chloroethanol/acide sulfurique ou 2chloroethanol/acide nitrique.

Ils conclurent que DMAc/LiCl et NMP/LiCl, bien qu'ils soient très toxiques, présentaient les meilleures performances pour la solubilisation de la chitine. En particulier, à température ambiante, ces solvants ne causent ni dégradation, ni modification chimique du polymère.

Le chitosane sous forme amine libre est insoluble dans l'eau, les acides concentrés, les bases et les solvants organiques (Montserrat, 2002). Cependant, il est soluble dans les acides

dilués tels que l'acide chlorhydrique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide lactique à $\text{pH} < 6,5$: HCl (1%) et $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (1%), à $\text{pH} \approx 4$, sont utilisés comme référence (Sashiwa et Shigemasa, 1999). L'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide citrique et l'acide sébacique ne sont pas de bons solvants pour le chitosane (Kurita, 2001).

La solubilité du chitosane est due à la protonisation de ses groupements amines :



Le pK_a du chitosane dépend particulièrement du degré de neutralisation du groupement NH_3^+ auquel il est déterminé et peut se calculer par l'équation de Katchalsky (Rinaudo et al., 1999)

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \approx 6,3 - 6,5 \quad (\alpha : \text{degré de dissociation}) \quad (1.2)$$

A $\text{pH} > \text{pK}_a$, la solubilité du polymère est très faible, et ce dernier tend vers une précipitation ou une formation de gel (Kurita, 1998).

La solubilité du chitosane est aussi contrôlée par la valeur du degré de désacétylation et on estime qu'un D.D $\approx 80\%$ permet une solubilisation totale (No et al., 1995).

I-1-3 Propriétés de la chitine et de ses dérivés

La plupart des polysaccharides naturels tels que la cellulose, le dextran, la pectine, l'agar, l'acide alginique, l'agarose et les carragenanes sont neutres ou acides. Tandis que la chitine et le chitosane sont deux exemples de polysaccharides de forte basicité présentant de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes (Majeti et Kumar, 2000).

I-1-3-1 Propriétés complexantes

Le chitosane, portant un nombre important de groupements amines sur sa chaîne, peut former des complexes multiples (Montserrat, 2002).

- Aux pH acides, sous sa forme protonée, il peut s'associer à des polyanions pour donner des complexes polyélectrolytes à usage intéressant, ainsi que la formation de complexes protéines polysaccharides (Chornet et al., 1998; Tianhong et al., 2003).

- Aux $\text{pH} > 6,5$; il peut former des complexes avec des colorants et des métaux lourds. La présence de doublets libres sur la fonction amine est supposée être à l'origine des liaisons

datives, idée confortée par le fait qu'une fixation beaucoup plus faible est observée sur la chitine (Li-Qun-Wu et al., 2002). Cependant, il peut également y avoir interaction par simple phénomène d'absorption, d'attraction électrostatique ou d'échange d'ions. L'environnement de la fonction amine conditionne toutefois son efficacité en terme de complexation. Ainsi, pour améliorer cette complexation, il est possible d'effectuer des modifications faisant appel à une multiplicité de constituants tels que le glutaraldéhyde ou le poly(vinylalcool).

I-1-3-2 Propriétés biologiques

La chitine, le chitosane et leurs dérivés sont :

Biocompatibles : avant qu'une molécule étrangère ne soit introduite dans le corps à des fins biomédicales, elle doit faire l'objet d'essais poussés au cours desquels on s'assure que, une fois qu'elle sera introduite dans l'organisme, le système immunitaire ne l'attaquera pas pour l'éliminer. Les études portant sur la chitine et ses dérivés ont prouvé que ces bio polymères n'ont aucun caractère antigénique, et de ce fait, ils sont parfaitement compatibles avec les tissus vivants. De plus, leur caractère antithrombogène et hémostatique confirment leur possibilité d'emploi dans tous les domaines de la biologie (Chung et al., 2004; Mirzadeh et al., 2002).

Biodégradables : la chitinase et le chitosanase sont des enzymes naturelles capables de dégrader respectivement la chitine et le chitosane en oligomères, qui seront pris en charge par le métabolisme (Reetarani et al., 2000).

La lysozyme est une enzyme que nous sécrétons au niveau des larmes, mais aussi au niveau des plaies, capable de dégrader progressivement le chitosane (Nettles, 2001).

I-1-3-3 Propriétés antimicrobiennes

La chitine et ses dérivés présentent une activité antimicrobienne exceptionnelle vis à vis des différents groupes de microorganismes : bactéries, levures et champignons en milieu faiblement acide (André, 1999).

Grâce à la charge positive portée sur le C-2 du résidu glucosamine à pH < 6.0 , le chitosane est plus soluble et possède une activité antimicrobienne meilleure que celle de la chitine (Chen et al., 1998).

I-1-4 Applications de la chitine et ses dérivés

Comme la chitine est insoluble dans la plupart des solvants, ses applications sont très limitées. Le chitosane est un polysaccharide prometteur grâce à ses groupements amine libres contribuant à ses qualités biologiques et chimiques exceptionnelles. Il faut souligné que les chitosanes se distinguent entre eux essentiellement sur deux points: la longueur de leurs chaînes moléculaires et leurs degré de désacétylation (D.D). Ces caractéristiques déterminent la spécificité de chaque produit et, partant, conditionnent le domaine de leurs applications.

I-1-4-1 Domaine médical

Dans le domaine médical, les utilisations potentielles de la chitine, du chitosane et de leurs dérivés sont nombreuses. Certaines commencent à trouver des débouchés industriels (fil de suture, peau artificielle, lentilles de contact ...) tandis que d'autres en sont encore au stade du laboratoire (effets immunostimulants et antitumoraux, membranes d'hémodialyse...).

a) Traitement du cancer

la chitine et le chitosane conjugués au 5-fluoro-uracyl exhibent une activité antitumorale considérable. En effet, conjugués, ils sont beaucoup plus efficaces et diminuent les effets secondaires du 5-fluoro-uracyl seul. Le chitosane, soluble, est connu comme étant un agent anticancéreux (Felse et Panda, 1999).

b) Diminution du cholestérol

Les chitosanes possèdent une activité hypocholestérolémiant significative. En effet, des études ont montré leur efficacité à réduire le taux de cholestérol dans le sang chez les femmes et en particulier les plus âgées (Bokura et al., 2003).

Un essai d'une durée de 8 semaines a été effectuée sur 84 femmes ayant un taux de cholestérol sanguin légèrement à moyennement élevé. Ces femmes ont pris 3 capsules de 200mg de chitosane (D.D = 89,5%) deux fois par jour (1,2g par jour).

- Chez les femmes de moins de 60 ans, le taux de cholestérol total passe de 241 à 233 mg/dL.
- Chez les femmes de plus de 60 ans, le taux de cholestérol total passe de 241 à 226 mg/dL.

L'effet secondaire le plus fréquemment rapporté a été la soif, plus marqué dans le groupe de femmes de moins de 60 ans.

(Ylitalo et al., 2002) ont montré que pour être efficace, le chitosane doit être fortement désacétylé : la fonction amine doit être libérée du groupement acétyle pour pouvoir se lier aux cholestérols et aux acides biliaires. Les produits efficaces ont souvent un taux de désacétylation entre 76% et 94 %. De plus, un faible poids moléculaire et une viscosité peu élevée, permettent au chitosane de former de plus petites gouttelettes dans le système digestif. Un poids moléculaire variant entre 8 KDa et 70 KDa offre les meilleurs résultats. Des molécules plus petites ou plus grosses n'offrent pas la même efficacité.

c) Effet cicatrisant

Les chitosanes et leurs dérivés sont des agents de cicatrisation de blessures, brûlures et greffes. Ceci, laisse penser que ces produits pourraient être utilisés sur des plaies à mauvaise cicatrisation (ulcère) ou à cicatrisation lente.

(Kratz et al., 1997) ont montré que lorsque le chitosane, chargé positivement, se lie à l'héparine, chargée négativement, donnent un complexe héparine-chitosane très stable. Ce complexe accélère de 50% le processus de guérison des blessures au derme (couche interne de la peau). Cette vitesse de guérison accrue découle de l'accélération de la croissance des cellules épithéliales qui forment la couche externe de la peau. Les mêmes recherches ont également permis de découvrir que le N,O-Carboxyméthylchitosane (NOCC) diminue le recrutement vers la région blessée des cellules qui causent les inflammations.

Le caractère biodégradable du chitosane et ses dérivés les rend très intéressants pour des applications chirurgicales, comme des fils de suture dont l'atout est de résorber de façon naturelle après cicatrisation (Seng, 1988).

Leur effet coagulant et hémostatique, et leur qualité de coalescence permettent, entre autres, leur usage dans la fabrication de pansements, pommades, films et autres produits, telles semble-t-il, des peaux artificielles à destination des grands brûlés (Okamoto et al., 2002).

d) Transport de médicaments

La carboxyméthylation au niveau du groupement hydroxyle (-OH) du C-6 du résidu N-acétylglucosamine augmente considérablement la biodégradabilité et la solubilité de la chitine. Ceci va permettre à la chitine de véhiculer les médicaments vers les régions les plus éloignées du corps, et par conséquent, d'éliminer les effets secondaires de certains médicaments. Ainsi, les systèmes d'acheminement des médicaments utilisant la chitine peuvent contrôler la libération du médicament jusqu'au moment et à l'endroit spécifiques. La carboxyméthylchitine est utilisée

comme transporteur de la méthaphétamine dans les injections sous-cutanées. Lors de la prise de certains médicaments, il y a perturbation des propriétés des mucines. Ces molécules, protectrices des voies respiratoires, reproductives et gastro-intestinales, maintiennent leurs propriétés en interagissant avec le chitosane. En entrant en contact avec les surfaces acides de muqueuses, le chitosane forme un gel qui sert de barrière aux agressions gastriques sans empêcher le fonctionnement de la muqueuse. Par conséquent, le chitosane sert dans certains cas de pansement gastrique assurant la protection antiacide de la muqueuse gastrique (Felt et al., 1998; Deacon et al., 1999 ; Chenite et al., 2001; Illum et Chatfield, 2002).

I-1-4-2 Traitement des eaux usées

Dans le secteur de la dépollution des eaux usées, la chitine et le chitosane, grâce à leur pouvoir chélateur, ont montré d'excellentes capacités de fixation des métaux lourds, tels les transuraniens, issus des rejets polluants du cycle du nucléaire et les substances organiques issues des industries agroalimentaires (Rhee et al., 1998; Falini et al., 2003).

a) Elimination des teintures

Des bio adsorbants naturels et abondants tels que la chitine et le chitosane sont appliqués avec succès pour l'élimination des teintures. En effet, l'élimination des teintures acides des effluents de la peinture domestique se fait par adsorption à travers un mécanisme d'échange d'ions.

Des études ont montré que les particules de chitine sont très efficaces pour l'élimination des teintures phénoliques. Elles absorbent 2,45 fois plus de teintures que les sels minéraux habituellement utilisés (Annadurai et al., 1999; Wai Yan Tan et al., 2002).

b) Elimination des métaux lourds

Plusieurs chercheurs ont tenté d'optimiser les paramètres pouvant agir sur le taux d'élimination des métaux lourds tels que Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} par la chitine et le chitosane à savoir :

- Le pH et la température du milieu
- Le temps de traitement
- La taille des particules
- La concentration du polluant
- La quantité de l'agent chélateur

(Ang Jin Shaun et al., 2001) ont mené des études à l'échelle du laboratoire comparant la capacité de la chitine, du chitosane et de la carapace de crabe à éliminer les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} . L'agent purificateur est ajouté sous forme de poudre très fine à raison de $0,02\text{g par cm}^3$ d'une solution standard de CuSO_4 ($0,1\text{M}$).

En ce qui concerne le cuivre, les taux maximaux de captage atteints au bout de trois jours sont $43,4\%$, $98,9\%$ et $94,7\%$ pour la chitine, le chitosane et la carapace de crabe respectivement (Figure I.8).

Bien que cette dernière présente un rendement considérable, mais, elle reste indésirable pour la purification des eaux car elle manifeste un taux de captage très lent durant les premières heures de l'opération sachant que la vitesse est très importante pour l'usage commerciale (Figure I.9). De plus, il s'est avéré que la carapace de crabe donne une odeur fortement répugnante à toute eau traitée et une aération pour enlever ces mauvaises odeurs semblent être très difficile, voire impossible à réaliser, et très coûteuse.

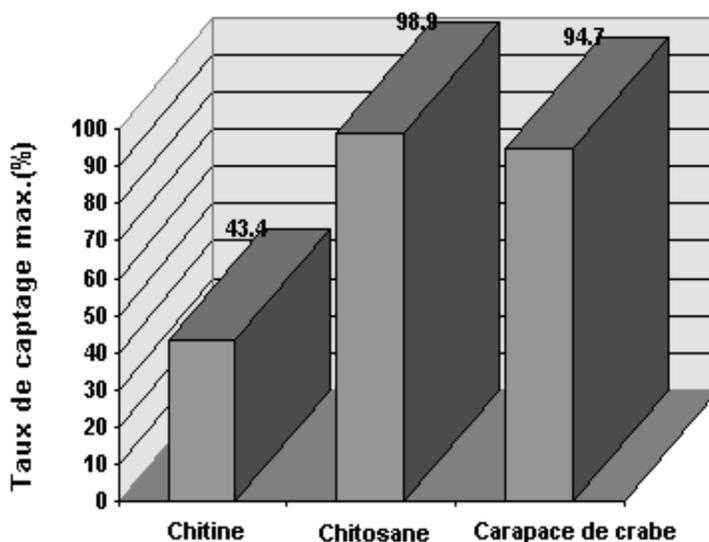


Figure I. 3 Taux de captage max. des ions Cu^{2+} par la chitine, le chitosane et la carapace de crabe ; $C_0 = 0,01\text{M}$

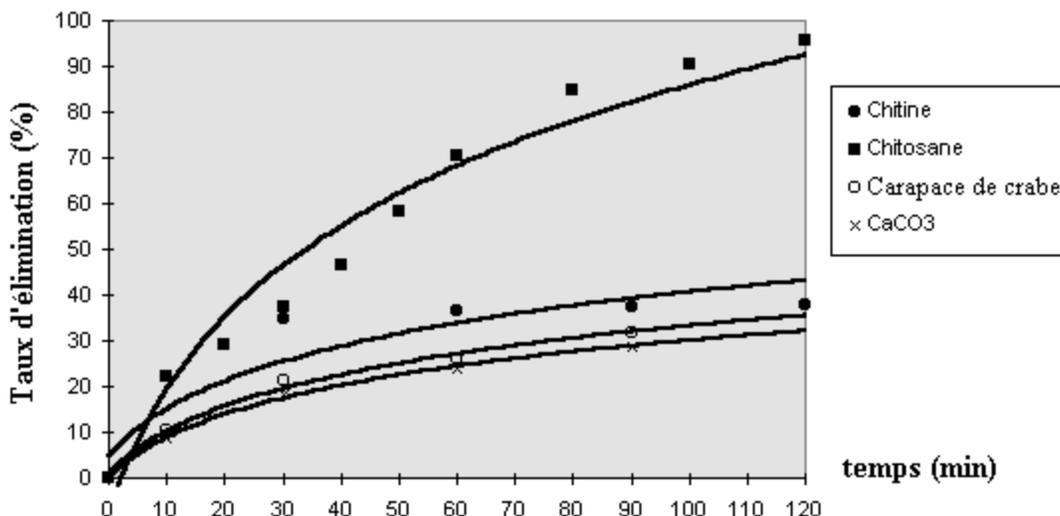


Figure I. 4 Cinétique d'élimination des ions Cu^{2+} par la chitine, le chitosane et la carapace de crabe durant les deux premières heures

D'autre part, le taux de captage du plomb par le chitosane était trop faible par rapport à celui du cuivre. Ceci est probablement dû au fait que les ions Pb^{2+} sont plus volumineux que les ions Cu^{2+} et par conséquent, la formation de complexes devient plus difficile.

Dans ce sens, (Li Jin et Bai, 2002) ont réalisé la complexation du chitosane avec le Polyvinylalcool. Ceci non seulement a amélioré les propriétés mécaniques du chitosane mais a aussi augmenté la capacité d'adsorption, en particulier, pour le plomb et de plus a rendu possible la régénération du matériau après chaque opération.

I-1-4-3 Autres applications

En agriculture, les chitosanes servent notamment à enrober les graines d'un film protecteur contre les infections microbiennes et fongiques (Guizzardi et Marta, 1998). Ils jouent également un rôle d'accélérateur de la germination et de régulateur du développement de la plante (Bitteli et al., 2001).

L'alimentation est aussi un terrain propice à l'emploi du chitosane et de ses dérivés, notamment pour l'enrobage des fruits, légumes, viandes et autres produits périssables. Ce sont des agents conservateurs qui assurent une action protectrice contre l'oxydation, l'humidité et les attaques bactériennes (Johnson, 2002).

Un cas original de ce type d'application réside dans le prolongement de la durée de stockage de pêches, kiwi, fraises, où les films de chitosane interviennent comme des préservateurs de saveur, exhausteurs de goût et agents de texture (Shahidi et al., 1999).

I-2 PRODUCTION DU CHITOSANE

A cause de sa rareté dans la nature et du coût élevé pour l'extraire à partir des parois cellulaires de certains champignons (Iason et al., 1999), la chitine est devenue la principale source de production du chitosane à l'échelle industrielle (Benesh et Tengvall, 2002). L'obtention de la chitine à partir de sources naturelles, abondantes et renouvelables telles que les carapaces de crustacés est sans doute l'unique raison de sa réussite.

Les différentes étapes de production du chitosane par voie chimique sont représentées sur la figure ci-dessous :

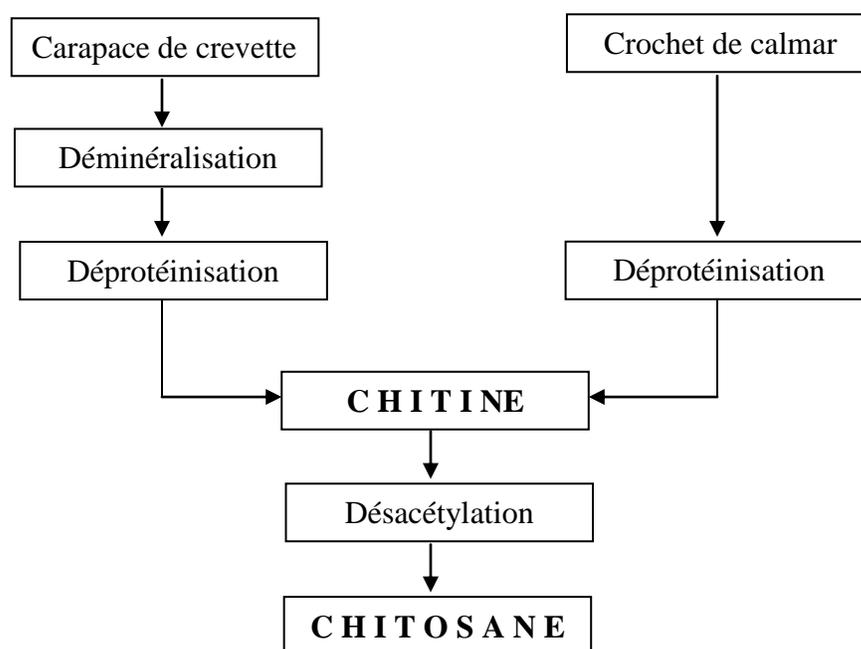


Figure I. 5 Méthode classique de production du chitosane

I-2-1 Extraction de la chitine

Dans la nature, la chitine n'est jamais retrouvée à l'état pur. Elle est souvent associée à des protéines, des lipides, du calcium et des pigments (Wai et Ru, 2002). Généralement, elle est sous forme de microfibrilles enfoncées dans une matrice protéique dont le diamètre varie de 2,5 à 2,8 nm. Dans les cuticules de crustacés, ces microfibrilles peuvent atteindre un diamètre de 25 nm. De tels arrangements, permettent à la chitine de s'enrouler sous forme de spirale.

Ceci, n'est possible qu'après élimination de certains matériaux : le carbonate de calcium et les protéines qui emprisonnent les microfibrilles (Majeti et Kumar, 2000).

Le choix de la méthode d'obtention de la chitine est fonction de sa proportion dans chacune des 3 principales sources suivantes (Keifer, 1999) :

- Chez les insectes, la chitine constitue 1,4% du poids de l'animal, ce qui explique l'absence d'exploitation.
- Chez les micro-organismes, le pourcentage de chitine peut atteindre plus de 20% du poids sec de la cellule. Toutefois, l'exploitation à partir de cette source ne s'effectue qu'à titre expérimental.
- Enfin, le meilleur rendement est observé chez les crustacés qui constituent donc la source principale de chitine.

A titre indicatif, la composition de la carapace de quelques crustacés est représentée sur le tableau I-3 (Keifer, 1999).

Tableau I- 2 Composition des carapaces de crustacés

Matières sèches				
Composition	Déchets de corps de crevettes	Déchets de tête de crevettes	Déchets de langoustine	Déchets de crabes
Chitine	27%	13,5 – 17,5%	11 – 15%	13 – 15%
Protéines totales	40%	29,0 – 37,5%	20 – 44%	30 – 35%
Protéines libres	28%	20,0 – 26,0%		18 – 28%
Protéines liées	12%	9,0 – 10,0%		7 – 12%
Cendres (CaCO ₃)	33%	25,0 – 27,0%	40%	50%
Matières solubles et autres	0,0%	32,5%	4,0%	0 – 7%

La carapace de crevettes semble être la plus riche en matière chitineuse bien que cette proportion varie avec l'espèce et la saison (Green et Mattick, 1979).

La valorisation de ces déchets permet de sauvegarder l'environnement de régions industrielles où les crustacés constituent l'approvisionnement principal des conserveries.

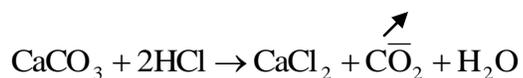
Tableau I- 3 Variation de la composition des carapaces de crevettes en fonction de l'espèce (Synowiecki et al., 2000)

Composé	Crangon crangon	Pandulas borealis
Eau (%)	71,12 ± 1,21	75,61 ± 0,20
Protéines (%)	40,60 ± 5,43	41,90 ± 0,20
Lipides (%)	09,95 ± 0,22	10,23 ± 0,41
Chitine (%)	17,80 ± 0,91	17,00 ± 0,25
Minéraux (%)	27,50 ± 0,13	29,20 ± 0,20

I-2-1-1 Déminéralisation

Les sels de calcium sont présents dans la plupart des cuticules et sont typiques des crustacés. Ce sont principalement les carbonates, sous forme de calcites dominant les propriétés mécaniques bien que leur interaction avec les composés organiques semble être peu compris (Currey et al., 1982).

L'acide chlorhydrique dilué est généralement utilisé pour la déminéralisation car il réagit assez rapidement avec la calcite (Peniston et Johnson, 1978). Au cours de cette réaction le carbonate de calcium (CaCO₃) réagit avec l'acide chlorhydrique pour former du chlorure de calcium (CaCl₂) et du dioxyde de carbone (CO₂) gazeux :



L'opération est effectuée à température ambiante, sous agitation constante durant un temps allant de 30 min à 48h selon la méthode de préparation (Wai et Lee, 2002). La teneur en cendre du solide déminéralisé est un véritable indicateur de l'efficacité du processus.

I-2-1-2 Déprotéinisation

Du point de vue structure chimique, la chitine est liée aux protéines par des liaisons covalentes à travers les résidus : acide aspartique et histidine pour former des complexes très stables tels que les glycoprotéines. Ainsi, la chitine sera enfoncée et stabilisée dans la matrice protéique ressemblant à une construction en béton armé (Hamodrakas et al., 2002). Pour dissoudre ces protéines, on utilise une solution alcaline diluée de 1 à 10%, à des températures élevées (65°C – 100°C). Le temps de réaction usuel varie de 30 min à 6h selon la méthode de préparation. Cependant, une désacétylation partielle durant une déprotéinisation prolongée n'est pas un désavantage si, particulièrement, la chitine obtenue sera convertie en chitosane (Montserrat, 2002).

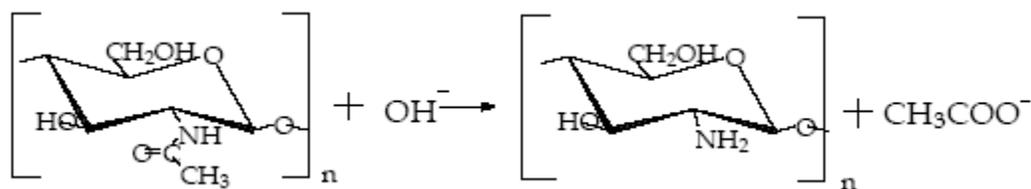
I-2-1-3 Décoloration

Après déminéralisation et déprotéinisation, la chitine obtenue est souvent un solide de couleur rose témoignant de la résistance des pigments, principalement les caroténoïdes, aux deux traitements précédents. Pour aboutir à une chitine blanche avec un degré de pureté supérieur, cette dernière subira une dépigmentation par l'acétone, suivie, après séchage à température ambiante, par un blanchissement dans une solution de NaOCl (0,315% v/v) durant 5min avec un rapport solide/liquide = 1/10 (poids/volume) (No et al., 1989).

Cette étape est facultative, sa réalisation dépend de la spécification du produit final. De plus, le blanchissement n'est pas trop désirable, il réduit considérablement la viscosité du produit final (Fernandez-Kim, 2004).

I-2-1-4 La désacétylation

La caractérisation et les propriétés du chitosane dépendent fortement de sa méthode de production (Malgorzata et al., 2003). Il est pratiquement impossible d'enlever les groupes acétyles (-COCH₃) en milieu acide sans la dégradation de la chaîne polymérique de la chitine (Shoban et al., 2000). Ainsi, les techniques de désacétylation font appel à des étapes d'hydrolyse basique selon la réaction chimique suivante :



La désacétylation est affecté par un grand nombre de facteurs à savoir : le temps et la température de réaction, la concentration de la solution alcaline, le rapport chitine / solution alcaline en poids par volume et la taille des particules.

Une désacétylation parfaite est celle qui permet d'obtenir un chitosane non dégradé et surtout soluble dans l'acide acétique dilué au bout d'un temps minimal (Fernandez-Kim, 2004).

- (Udomchai et al., 1998) ont réalisé la désacétylation de la chitine de crevette (*Penaeus Monodon Fabricius*) en milieu fortement alcalin (NaOH 50%) à 90°C durant des intervalles de temps compris entre 3h et 5h. Ils aboutissent à des taux de désacétylation allant de 66% à 87%.

- (Ramirez et al., 2000) ont réussi à désacétyler la chitine de langoustine à basse température (30°C), avec un rapport NaOH (50%) / Chitine = 140mL / 10g. Au bout de six jours, ils obtiennent un chitosane totalement soluble avec un très haut poids moléculaire, de qualités comparables à celles d'un chitosane commerciale (Sigma Chemical Co, St-Louis, Mo) :

Caractéristiques	Chitosane obtenu	Chitosane SIGMA
Couleur	Blanc	Blanc
Cendres	0,80%	0,77%
Protéines	0,08%	0,10%
D.D	61,0%	90,0%

- (Pawadee et al., 2003) ont étudié les effets des facteurs préalablement cités lors de la désacétylation de la chitine de Calmar.

A priori, le rapport chitine/solution alcaline (p/v) est sans effet significatif.

Les effets du temps, la température et la concentration de la solution alcaline sur le degré de désacétylation et le poids moléculaire sont illustrés sur la figure I.11 et la figure I.12 respectivement : par exemple la désacétylation de la chitine par une solution de NaOH (50%) à 120°C permet d'atteindre le plus haut degré de désacétylation (D.D = 96%) au bout de 3 heures. Seulement, qu'un tel résultat est au dépend de la décroissance du poids moléculaire qui chute de 10% environ. Pour éviter cette dégradation, il suffit de réduire la quantité de soude nécessaire ou bien d'utiliser des solvants miscibles à l'eau tels que l'isopropanol ou l'acétone comme milieu de transfert pour assurer une agitation facile et une distribution uniforme de la solution alcaline à travers la masse chitineuse. Ces solvants ont la capacité de diminuer la dépolymérisation du chitosane.

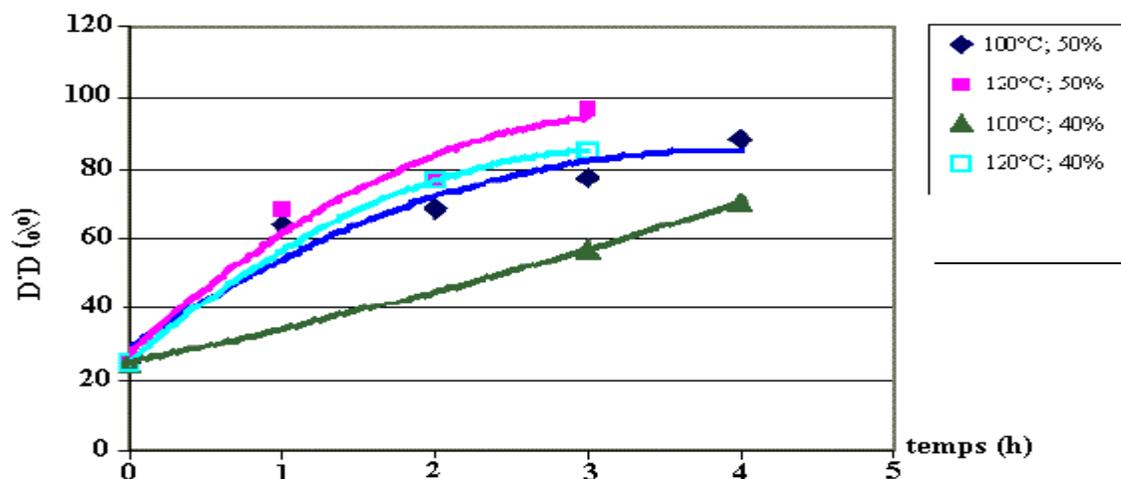


Figure I. 6 Désacétylation de la chitine de Calmar : effets de la concentration de NaOH et de la température sur le degré de désacétylation

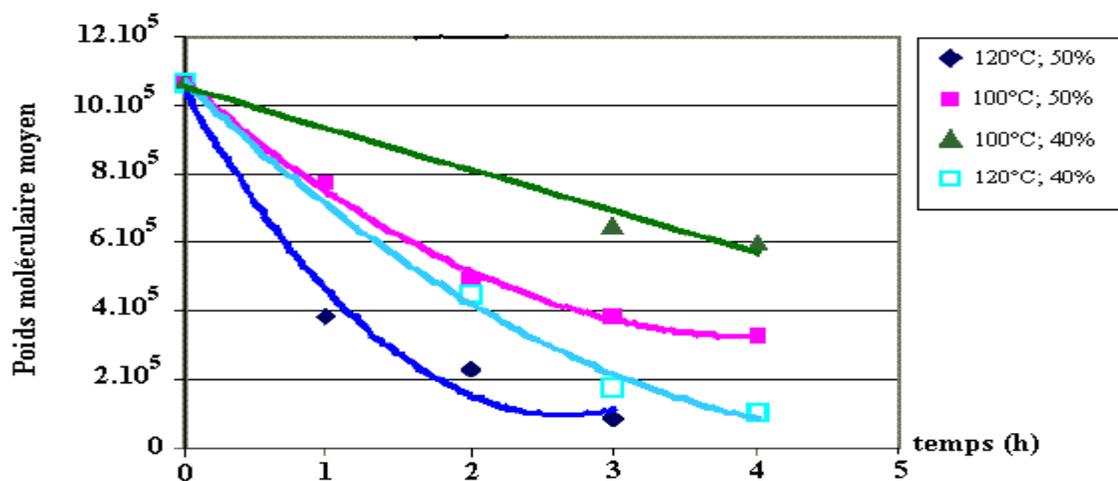


Figure I. 7 Désacétylation de la chitine de Calmar : effets de la concentration de NaOH et de la température sur le poids moléculaire du chitosane obtenu

I. 3 LES METAUX LOURDS

I.3.1 Définition des métaux lourds

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et d'électricité et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (Le Coarer, 2003).

Les métalloïdes désignent, dans la classification périodique, les éléments chimiques dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux. Pour ces éléments, la couche électronique de valence comporte plus de quatre électrons, auxquels peuvent s'ajouter des électrons pour former l'octet stable. Les métalloïdes sont donc accepteurs d'électrons (Moyen, 2010). Les métalloïdes sont le silicium (Si), le germanium (Ge), l'arsenic (As), le sélénium (Se), l'antimoine (Sb) et le tellure (Te).

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une densité élevée, supérieure à $5\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$; parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn) ou encore le platine (Pt). (Andrès et al., 2007)

Cependant il s'agit d'une appellation courante, qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique, et discutable car certain métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (le zinc) tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux, par exemple, l'arsenic.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, eau et sol) mais en général en quantités très faibles. Pour cette raison la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation d'éléments en traces métalliques (ETM) ou "métaux traces".

Si les métaux sont souvent indispensables au métabolisme des êtres vivants (oligoéléments), nombreux d'entre eux sont cependant toxiques lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique de l'élément considéré. C'est le cas du Fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) (Chiffolleau, 2001).

I.3.2 Chimie des solutions métalliques

Dans les eaux à traiter (nappes polluées, eaux usées industrielles ou domestiques), les métaux lourds peuvent se trouver sous deux formes chimiques (Mocanu et al., 2006) :

- Dissous sous forme de cations métalliques, qui sont fortement retenus dans les molécules de l'eau en formant une solution métallique stable.
- Insolubles sous forme de complexes métalliques (sel et hydroxydes métalliques) ; le métal tend dans ce cas à précipiter et l'eau sera quasi exempte de pollution métallique.

Pour traiter de telles eaux, si la deuxième forme de métaux étant simplement éliminée par les différentes techniques de séparation solide/liquide, la première forme exige, quant à elle, un traitement spécifique visant la déstabilisation des solutions métalliques ou la séparation des ions métallique du reste de l'eau.

La connaissance des bases théoriques de la pollution des eaux par les métaux lourds, à savoir la nature, les propriétés et le comportement des métaux et métalloïdes dans l'eau, est primordiale tant pour la compréhension des méthodes et techniques d'élimination, tant pour le développement de nouvelles techniques plus concurrentes et plus efficaces.

I.3.2.1 Complexes métalliques en solution aqueuse

En solution aqueuse, les cations métalliques se trouvent complexés par des molécules d'eau au même titre qu'ils peuvent l'être par d'autres ligands en solution. L'eau se comporte comme une base de Lewis en se coordonnant à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, mais aussi comme un acide de Lewis, en formant des liaisons hydrogènes. Il existe deux sphères d'hydratation entourant le cation métallique : une couche d'hydratation interne qui regroupe les molécules d'eau directement liées au cation métallique central et une couche d'hydratation externe, de structure bien ordonnée, mais non directement liée au cation.

Des liaisons hydrogène assurent la cohésion entre les deux sphères. Le nombre de coordination désigne le nombre de molécules d'eau directement liées au cation central (Andrès et al., 2007).

La figure suivante schématise l'exemple du cation métallique Ni^{2+} dans l'eau.

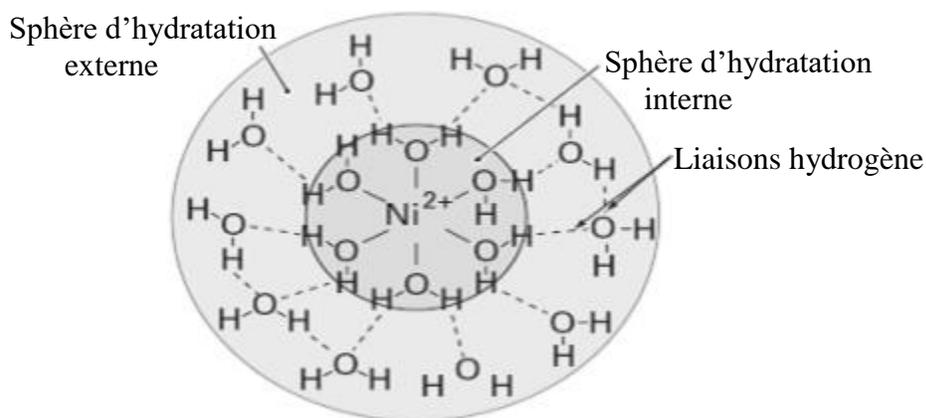


Figure I. 8 Représentation schématique du cation Ni^{2+} dans l'eau, entouré de ses sphères d'hydratation internes et externes (Andrès et al., 2007)

La complexation de l'ion métallique en **solution** se définit comme une substitution d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation interne ou externe par un ligand dissous ou particulaire. Le type de complexation en sphère interne est souvent identifié à une chimisorption (énergie de liaison forte). Les complexes à sphère externe semblent être dominés par des phénomènes électrostatiques (énergie d'interaction faible). (Voisin et Liu 2017)

I.3.2.2 La précipitation des métaux

C'est le passage d'une espèce métallique de l'état dissous à l'état solide. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_s) :

$$K_s = [A]^x [B]^y \quad (1.3)$$

où $[A]$ et $[B]$ représentent les activités des espèces dans le liquide et x et y leur stœchiométries respectives.

Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé (Deschamps et al., 2006).

Les réactions d'hydrolyse des ions métalliques engendrent, la formation d'hydroxydes capables de former des ponts entre eux, ces séquences réactionnelles aboutissent généralement à la formation de colloïdes à base de polymères hydroxylés ; et résultent en fin de compte en la formation de précipités.

Les réactions d'hydrolyse et de précipitation sont dépendante des concentrations, et modifient la composition chimique de la solution métallique durant le vieillissement de celle-ci (Volesky & Holan, 1995).

Le traitement d'une solution métallique par des procédés physico chimiques tels que la coagulation floculation, la précipitation chimique ou l'adsorption, nécessite la connaissance parfaite de l'état et de la nature des métaux en solution (spéciation) et la prédiction du comportement de ceux-ci durant le traitement considéré.

I.3.3 Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds

Différentes sources sont à l'origine de la pollution de l'eau par les métaux lourds, ces sources sont soit d'origine naturelle soit anthropique ; ce paragraphe donne un aperçu sur ces différentes sources. (Bradl, 2005)

I.3.3.1 Origines naturelles

Pour les eaux de surface (ruisseaux, rivières, sources, étangs et lacs), leur composition est largement influencée par la nature du sol sur lequel elles coulent ou la nature des roches dont elles s'écoulent. Par exemple, une eau coulant sur du calcaire (CaCO_3) aura un pH autour de 8, alors qu'une eau coulant sur du granite qui contient essentiellement du quartz (SiO_2) et du feldspath développera un pH plus acide (d'environ 6). Si la pyrite (FeS_2) est présente, l'oxydation du minéral contenu dans le sédiment va causer la génération d'eaux acides qui affectent la solubilité des métaux lourds aboutissant ainsi à la mobilité de ces métaux. La pollution des nappes phréatiques est principalement d'origine anthropique ; cependant le transport naturel des métaux à une contribution non négligeable. Les ions métalliques dissous peuvent être absorbés par les plantes, adsorbés sur des phases minérales, ou encore être liés à la matière organique particulière via les mécanismes de complexation/adsorption ; ces colloïdes sont très mobiles dans les sols et dans les eaux des nappes phréatiques permettant ainsi la mobilité des métaux dissous.

Les ions métalliques dissous (M^{n+}) peuvent aussi précipiter sous forme de gros cristaux immobiles. La matière organique dissoute (MOD) peut, avec le sol, incorporer les métaux lourds par les processus d'adsorption. Les complexes sol-MOD-M qui en résulte, sont drainés et transportés vers les nappes phréatiques.

I.3.3.2 Origines anthropiques

Les principales sources anthropiques étant les activités humaines suivantes :

- Exploitation minière : l'opération d'extraction de minerai donne lieu à des sous produits sous forme de débris de roches contenant des métaux lourds. Le drainage de ces sédiments pollués conduit à la mobilisation des métaux vers les eaux proches du site d'exploitation.
- Industries de traitement de surfaces (chromage, zingage, ...) : elles déversent des eaux résiduaires chargées de métaux lourds dans les cours d'eaux ou dans les réseaux d'évacuation d'eaux usés.
- Activités agricoles : comme le sol, les eaux de surface et la nappe phréatique sont des systèmes étroitement interconnectés, les métaux introduits dans le sol par les amendements (fertilisants, pesticides, fumiers, ...) peuvent aussi affecter l'aquifère ou les eaux de surface par infiltration.

Tableau I- 4 Sources anthropiques de quelques métaux lourds et leurs utilisations. (Bradl, 2005) et (European Commission DG ENV. E3, 2002)

Métal	Sources et utilisation
Plomb (Pb)	Antidétonant, batteries, pigments en peinture et céramique et plastique, verrerie, alliage, soudure, canalisation et tubage, soufflage des câbles, ...
Cadmium (Cd)	Batteries Ni-Cd, pigments, revêtement métallique anticorrosif, stabilisateur des PVC, alliages, combustion du charbon, ...
Chrome (Cr)	Alliage pour fer et acier inoxydable, métallisation, pigments, coloration textile et tannage de cuir, passivation des circuits de refroidissement, conservateur du bois, stockage audio, vidéo et de données.
Cuivre (Cu)	Bon conducteur de chaleur et d'électricité, canalisation d'eau, ustensiles, produits chimiques et équipements pharmaceutiques, pigments, alliages, ...
Zinc (Zn)	Alliage de zinc (bronze, laiton), revêtement métallique anticorrosif, batteries, boîtes et bidons, stabilisateur de PVC, médicaments et produits chimiques, industrie du caoutchouc, soudure, ...
Cobalt (Co)	Métallurgie (en superalliages), céramiques, diamants, aimants, lunettes, peintures, produits chimiques, ...

I.3.4 Conséquences de la pollution par les métaux lourds

Les quantités de métaux lourds polluant les différents compartiments de l'environnement engendrent des répercussions importantes, qui sont généralement néfastes pour les différentes composantes de l'environnement à savoir les écosystèmes terrestres et aqueux, l'atmosphère et tout ce qu'ils contiennent comme entités vivantes (Homme, animaux, plantes, microorganismes).

I.3.4.1 Impact sur la santé humaine

Pour causer un impact sur la santé, le métal doit entrer directement en contact avec le corps. Ceci peut arriver par l'une des voies suivantes :

- la respiration des émissions naturelles et anthropiques de métaux lourds dans leurs états particulaire ou volatile, causant ainsi diverses maladies respiratoires telles la maladie du poumon noir et la silicose ;
- la consommation directe ou indirecte d'eaux contaminées par les métaux lourds ;
- l'alimentation à travers l'accumulation des métaux via la chaîne alimentaire.

Le danger causé par les métaux lourds vient de trois aspects de leur comportement dans l'organisme cible (Mocanu et al., 2006) :

- ne sont pas dégradés ou transformés en produits inoffensifs ;
- ne peuvent pas être détruits ;
- ils sont bio-accumulables, conduisant à l'augmentation de leur concentration dans l'organisme vivant (homme, animal, plantes) au cours du temps. Ainsi les composés accumulés dans les organismes vivants sont emmagasinés plus vite qu'ils soient métabolisés et excrétés de l'organisme.

Les quatre métaux et métalloïdes les plus dangereux qui n'existent pas naturellement dans l'organisme et qui n'ont pas de fonction biochimique ou physiologique connue sont : le plomb, le cadmium, le mercure et l'arsenic (Mocanu et al., 2006).

Le tableau I-2 résume l'effet sur la santé humaine de quelques métaux lourds.

I.3.4.2 Impact sur l'environnement et les écosystèmes

L'existence de formes et de quantités métalliques variables, d'origine non naturelle, dégradent la nature et l'environnement (eau, terres et atmosphère), ces dangers sont parfois imperceptibles par simple vue. Parmi ces dangers, on peut citer :

La bio-amplification des métaux lourds dans la chaîne alimentaire :

les métaux lourds sont des polluants dits biocumulatifs, c'est-à-dire qui s'accumulent dans les tissus des organismes vivants qui les ingèrent, car ne sont pas dégradés par l'organisme ; ce caractère cumulatif des métaux lourds expose les derniers consommateurs dans une chaîne alimentaire au risque d'accumuler les métaux lourds qui leur sont transférés, par prédation, à partir d'organismes secondaires ou primaires vivants dans un milieu contaminé (généralement terrestre ou aquatique). On aura donc, dans des organismes constituant une chaîne alimentaire, des teneurs croissantes en métaux lourds selon leur place dans cette chaîne, c'est la bioaccumulation et la biomagnification qui coexistent (Keck & Vernus, 2000)

L'inhibition de la croissance de la flore bactérienne :

la plupart des métaux lourds ont des effets inhibiteurs sur les processus de croissance microbienne, parmi ces métaux on peut citer le cuivre, le chrome, le nickel, le zinc, le mercure et le plomb. Ils agissent soit en se fixant sur certains sites enzymatiques, qu'ils bloquent, soit en dénaturant certains enzymes, soit enfin en modifiant la perméabilité de la membrane cellulaire (Degremont, 1989)

La contamination des sols par épandage :

le fumier d'origine animale et le compost d'origine ménager, est utilisé depuis longtemps pour fertiliser les sols pauvres en éléments minéraux ; cependant il est bien établi que ces apports contiennent des doses non négligeables en quelques éléments traces (Cu, Zn, Fe,...), qui contaminent ainsi les sols et s'y accumulent.

L'accumulation des métaux dans les sols cultivés engendre le problème de phytotoxicité (exemple de la toxicité du Zn aux cultures sensibles comme les cacahuètes). Ce problème est actuellement mineur, mais deviendra, après 100 ans, une réalité en Europe si aucune mesure n'est prise pour changer la façon de gérer ces épandages (Sistani & Novak, 2006).

La contamination des nappes et des eaux souterraines :

l'infiltration du contaminant métallique dans les couches profondes d'un sol contaminé par l'activité humaine (minière, industrielle ou agronomique) engendre le risque de contaminer les eaux souterraines se trouvant sous la région contaminée ; des cas réels existent déjà. Cette infiltration est d'autant plus favorisée si :

- les quantités déposées sont élevées ;

- le sol a une faible capacité de sorption pour le métal en question (faible teneur en matière organique et en argiles, conditions de pH acides)
- fortes précipitations ou irrigations.

(Antoniadis et al.(2006)) ont montré dans leur étude sur l'effet de l'épandage des boues sur les champs de culture, sur une longue durée (10 ans et plus), qu'une migration des métaux contenues dans les boues vers les couches profondes du sol est survenue.

Tableau I- 5 Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine (European Commission DG ENV. E3, 2002), (Andrès et al., 2007) , (Keck & Vernus, 2000)

Métal	Formes toxiques	Mode d'atteinte	Effets toxiques
Pb	Inorganique (dissous) Organique (tetraethyl Pb)	Par ingestion d'eau, de sol ou poussière contaminés. Par contact avec la peau. Par passage via la barrière placentaire.	Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement. Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérigènes potentiels.
Cd	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes) Tabac de la cigarette (inhalation)	S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. Interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose).
Hg	Inorganique (vapeur) Organique (méthylmercure)	Inhalation de la vapeur du métal. Ingestion de mercure ou de méthylmercure avec les aliments. Passage via la barrière placentaire.	affection du système nerveux central (retard mental, surdité,cécité,...) et du système cardiovasculaire (tension artérielle, maladies cardiaques, ...). Effets sur le rein.
Cr	Cr (VI) (très toxique), Cr (III)	Inhalation Exposition de la peau	Irritation de l'appareil respiratoire jusqu'au stade cancer, effets circulatoires, effets sur l'estomac et le sang. Réponse allergique (asthme, dermatite, eczéma) suite à l'exposition de la peau
Cu	Sels solubles Fumées (soudure)	Ingestion inhalation	Intoxication graves : vomissements et dysenterie entraînant un collapsus ; « fièvre du fondeur » accompagnée d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête. conjonctivites et rhinites atrophiques.
Co	forme métallique	inhalation (forte dose) longue exposition (faible dose)	Irritation sévère des voies respiratoires, avec risque de fibrose pulmonaire ; Eczéma de mécanisme allergique, irritation des voies respiratoire.
Zn	sels solubles	Ingestion inhalation	irritations des muqueuses gastro-intestinales ; irritations des muqueuses respiratoires, dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale , fièvre du fondeur.

I.3.5 Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non ; et constitue, ainsi, une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout.

Aussi, est-il clair que l'industrie soit responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux résiduaires. Tel objectif est devenu possible grâce aux techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds dans l'eau.

En milieu liquide, les métaux lourds sont soit dissous complètement dans l'eau, soit liés aux particules colloïdales. Il existe, au temps actuel, une panoplie de procédés dynamiques qui visent l'élimination des métaux lourds dissous en phase aqueuse, ces techniques sont de nature physicochimique, ou biologique :

I.3.5.1 La précipitation chimique

Bien qu'utilisée beaucoup plus pour l'adoucissement des eaux dures, cette technique peut être utilisée pour l'élimination des métaux lourds ; le principe le plus courant étant de précipiter les hydroxydes métalliques, puis de séparer le solide ainsi précipité par une technique de séparation solide/liquide (Benfield & Morgan, 1999). La formation d'hydroxydes métalliques implique l'ajout de la soude caustique ou de la chaux pour ajuster le pH de la solution au pH de précipitation du métal considéré (qui se situe généralement entre 6,5 et 9) selon la réaction (Andrès et al., 2007) :



Pour le traitement des eaux métallifères industrielles, il est souvent indispensable d'éliminer, en premier lieu, les substances susceptibles d'être co-précipitées ; à titre d'exemple, le cyanure et l'ammonium forment des complexes avec plusieurs métaux. Le cyanure peut être éliminé par chloration alcaline et l'ammonium par décapage ou chloration.

Pour la plupart des métaux, la co-précipitation avec le fer ou l'aluminium est souvent plus efficace pour les eaux de faibles concentrations, dans ce cas le métal s'adsorbe aux floes de fer ou d'aluminium (W. Wesley Eckenfelder, 2000).

I.3.5.2 La coagulation-floculation

Dans les eaux turbides, les colloïdes et les particules forment entre elles et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes le rendant, ainsi, instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floccs facilement et rapidement décantables.

Le procédé de coagulation floculation est inspiré du phénomène décrit ci-dessus. Il est utilisé à fin de piéger les matières en suspension (colloïdales ou particulaires) d'une eau pour qu'elles puissent y être séparées mécaniquement par une simple décantation.

Les coagulants généralement utilisés sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium, qui permettent de neutraliser les charges de surface des matières en suspension, et donc de déstabiliser le système. Parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaines argiles, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. Des polymères organiques sont aussi utilisés, poly-ioniques ou neutres, comme flocculants à l'exemple de l'amidon ou du chitosane.

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liés aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides flocculés (Bradl, 2005).

I.3.5.3 Les échanges ioniques

Ce procédé est en particulier utilisé pour les eaux métallifères issues des traitements de surfaces métalliques, telle que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel et en cadmium ; ou originaires des industries électroniques et photographiques chargées en or ou en argent.

Un échangeur d'ion est une résine ou matrice comportant à sa surface des ions libres de même charge que l'ion que l'on désire éliminer. Une fois que l'échangeur est mis en contact avec la solution, les ions en solution déplacent les ions de la résine et se trouvent ainsi piégés sur celle-ci, puis la résine est séparée de la solution par un procédé approprié. Lorsque les ions échangés sont de charge positive, la résine sera appelée cationique, et anionique dans le cas contraire.

Les résines utilisées pour l'élimination des métaux lourds sont généralement des polymères organiques, elles sont à base de polystyrènes et de polyacrylates entrelacés, ou encore de phénol et de formaldéhyde condensés (Andrès et al., 2007). Le dispositif d'échange d'ion peut être à co- ou à contre courant, ce dernier étant plus rentable. Pour la mise en œuvre en lit fixe, une colonne est remplie de résine, au travers, circule la solution chargée. Pour la régénération, des acides tels que HCl ou H₂SO₄ et des bases telles que NaOH sont utilisés, suivant que les ions échangeables soient des cations ou des anions (Bradl, 2005).

Dans un traitement typique des eaux de rinçage en galvanoplastie (figure I-7), les eaux subissent, après filtration, un passage sur résine cationique fortement acide qui permet d'éliminer la majorité des métaux lourds, puis un autre passage sur résine anionique afin d'éliminer les impuretés anioniques (Laforest et al., 2010).

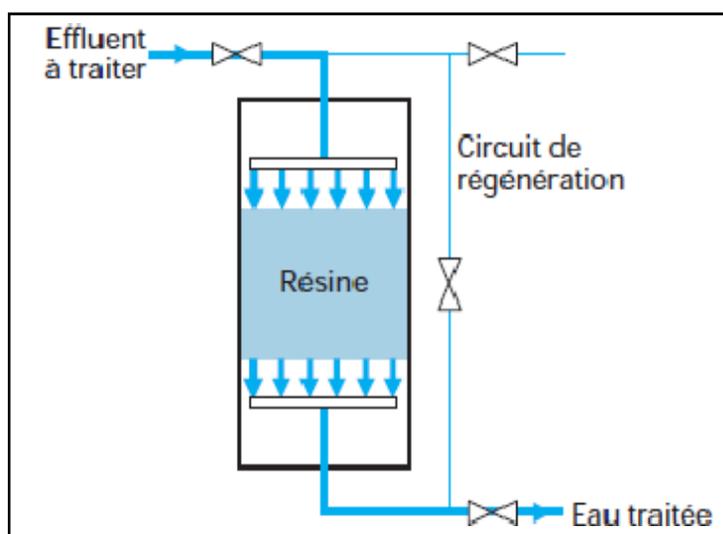


Figure I. 9 Schéma de principe d'un échangeur d'ion (Laforest et al., 2010)

I.3.5.4 L'oxydo-réduction

Le traitement par oxydoréduction de solutions chargées en ions métalliques a pour objectif d'obtenir des hydroxydes métalliques facilement séparables par décantation ou filtration sur sable.

Une installation industrielle d'oxydoréduction peut être en continu ou en discontinu, avec des électrodes de mesure permettant le pilotage de la réaction. Le volume du réacteur quand à lui est

déterminé en connaissant la cinétique de la réaction ainsi que les débits des effluents. (Andrès et al., 2007).

a) Oxydation du fer

Le fer à l'état dissout existe dans les eaux des exhaures minières ainsi que dans certaines eaux de forage, le traitement par oxydation peut se faire en deux méthodes :

Oxydation physicochimique : assurée par l'oxygène de l'aire à pH basique. Le traitement se fait par ruissellement à l'aire libre ou par réacteur avec aération forcée. Les précipités formés $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sont ensuite éliminés à l'aide de filtres à sable.

- Oxydation biologique : elle se fait grâce aux enzymes d'oxydoréduction secrétés par certaines bactéries en catalysant, en milieu aérobie l'oxydation du métal bivalent par l'oxygène dissous. La filtration dans ce procédé est 5 à 10 fois plus efficace grâce à l'adhésion entre les hydroxydes métalliques formés et la biomasse du milieu.

b) Déchromatation par réduction

Le chrome hexavalent $\text{Cr}(\text{VI})$ est très soluble dans l'eau et toxique pour l'environnement ; son élimination est possible grâce à sa réduction, en milieu acide, en chrome trivalent qui est insoluble dans l'eau et de toxicité moindre.

Les réducteurs utilisés sont le sulfate ferreux à pH 6, ou le bisulfite de sodium à pH inférieur à 3, ou encore le fer ferreux à pH acide ($>2,5$) ou basique ($>8,5$). Quant à la précipitation, elle se fait à pH alcalin (pH 8,5) sous forme d'hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Laforest et al., 2010).

I.3.5.5 L'électrolyse

L'électrolyse est une technique électrochimique qui permet de récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si l'on applique aux bornes de cet ensemble une différence de potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique (Laforest et al., 2010). Sous l'influence du champ électrique, les ions se déplacent de la façon suivante :

- les ions négatifs (anions) migrent vers l'anode.
- les ions positifs (cations métalliques) migrent vers la cathode.

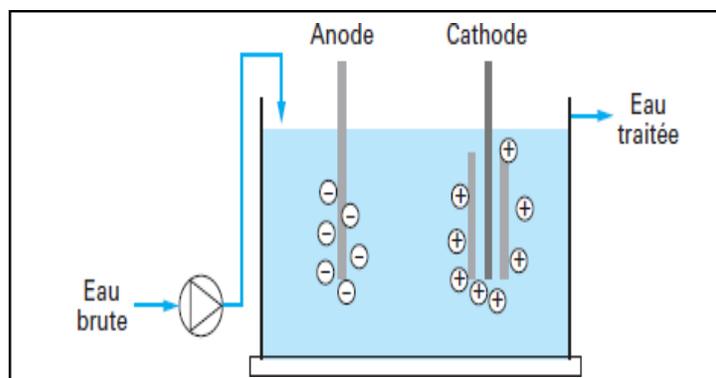
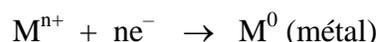


Figure I. 10 Schéma d'une cellule électrolytique simple. (Andrès et al., 2007)

Une fois arrivés en cathodes, les cations métalliques sont réduits en captant des électrons, et forment ainsi des dépôts métalliques solides (Andrès et al., 2007) :



Souvent la solution métallique à traiter contient des impuretés sous forme d'électrolytes, causant ainsi une séparation moins efficace et donc un mauvais rendement du procédé. Pour surmonter ce problème on associe parfois à la cellule d'électrolyse une membrane permselective ne permettant le passage que des ions métalliques désirés.

Enfin, Il est important de signaler que cette technique ne permet pas d'atteindre les normes de rejets imposés par la réglementation ; mais elle reste un complément pour des techniques plus efficaces. (Hepel 1997)

I.3.5.6 Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés de filtration en milieu liquide qui utilisent des membranes dont les diamètres de pores diminuent progressivement quand on passe de la microfiltration à l'ultrafiltration puis à la nanofiltration et enfin à l'osmose inverse. Il faut toutefois noter que, dans le cas de l'osmose inverse, la membrane utilisée n'est pas une membrane microporeuse mais une membrane dense sans porosité apparente et dont la sélectivité résulte d'un mécanisme de solubilisation-diffusion (Maurel, 1975).

L'électrodialyse fait partie aussi de ces procédés, elle implique en plus, des mécanismes électrochimiques permettant la séparation des ions en solution.

Les principaux procédés membranaires utilisés dans le cas du traitement des eaux métallifères sont, l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse (Andrès et al., 2007) :

Les membranes d'osmose inverses arrêtent pratiquement tous les sels, pour lesquels, elles ont un excellent taux de rejet. Cependant elles consomment plus d'énergie et dégagent de grands volumes de retentât.

Pour la nanofiltration, son seuil de coupure situé entre 1 et 5 nm lui permet de retenir les solutés ionisés bi ou trivalent (avec 90 à 99% d'abattement), ainsi que les molécules organiques de taille supérieure à 1 nm ; cependant la rétention des ions monovalents n'est qu'à 20 à 90% à cause de leurs faibles tailles.

En électrodialyse, les membranes perméables aux cations et/ou aux anions sont disposées alternativement dans un réacteur, ce qui permet d'obtenir d'une part une solution appauvrie en ions métalliques dans un compartiment (diluât) et une solution enrichie dans l'autre (concentrât), la force motrice étant créée par le champ électrique. Le traitement des bains issus des traitements de surfaces est ainsi possible et les métaux qui sont récupérés sont réintroduits dans le cycle de traitement.

I.3.5.7 L'adsorption

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel des molécules (à l'état liquide ou gazeux) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide appelé adsorbant. C'est l'une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquide-solide est l'un des deux traitements (avec la biodégradation) les plus répandus dans la dépollution des eaux.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide.

La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la :

- surface spécifique du matériau : surface de contact interne et externe ;
- concentration du polluant en solution ;
- des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange : notamment du temps de contact et de l'affinité de la surface de l'adsorbant pour le polluant.

Cette affinité (ou énergie de liaison) dépend elle-même de nombreux facteurs dont le pH et la température. En général, l'adsorption est une technique utilisée pour éliminer des matières non dégradables et réfractaires aux traitements classiques. (Babel 2003)

a) Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est définie comme étant la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligrammes ou milli mole de polluant adsorbé par gramme de matériau sec.

b) Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbés en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle cinétique du premier ordre, le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire ... (R.Gundogan 2004)

Selon la littérature, les modèles couramment utilisés pour l'adsorption des métaux lourds sur des matrices polymériques sont le pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre.

- Le modèle cinétique pseudo-premier ordre est donné par la formule suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1.4)$$

- Le modèle cinétique pseudo-second ordre est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.5)$$

K_1 et K_2 sont les constantes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre respectivement.

q_e et q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps "t" respectivement.

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, (Allen et al 1989) ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction du temps comme suite :

$$q(t) = K_d \cdot t^{1/2} \quad (1.6)$$

K_d est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

La grande majorité des travaux consultés au niveau de la littérature ont montré que l'adsorption des métaux lourds par des biosorbants est décrite par le modèle cinétique pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2.

c) Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation, à température constante, de la quantité Q_{eq} d'entités adsorbées à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_e .

Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation entre Q_{eq} et C_e

(Volesky, 2003), depuis les modèles les plus simples élaborés par Freundlich et Langmuir,

jusqu'à des modèles plus complexes qui tiennent compte des conditions spécifiques, telles que

des variations de force ionique ou des effets électrostatiques (M. Temkin 1940), ou encore des

interactions entre molécules d'adsorbat (S. Schiewer et B. Volesky 1997). Les études disponibles

sur l'adsorption de métaux sur (Allen et al 1989)

M. Temkin 1940),

d'adsorbat (S. Schiewer et B. Volesky 1997)

des systèmes similaires au nôtre montrent que les modèles de Freundlich et de Langmuir sont

suffisants pour interpréter les données expérimentales (R. Schmul 2001) et (J.D. Merrifield

2004).

(Brunauer et al 1940) ont classé les isothermes pour l'adsorption physique en 5 types (figure

I.11) :

- le type I est typique à l'isotherme de Langmuir pour des adsorbants microporeux ;
- les type II et III sont observées pour les adsorbants avec une large gamme de taille des pores ;
- le type IV suggère la formation de couches à la surface ;
- le type V est observé quand les effets des attractions intramoléculaires sont larges (Ruthven 1984)

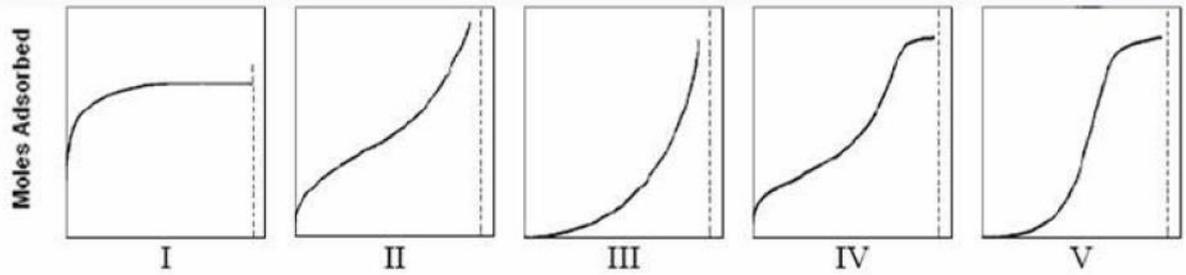


Figure I. 11 Classification des différents types d'isotherme d'adsorption (Brunauer et al 1940).

- Le modèle de Freundlich consiste en un ajustement de l'isotherme à l'aide d'une loi empirique (Metcalf & Eddy 1991) :

$$Q_{eq} = KF(C_e)^{1/n} \quad (1.7)$$

Q_{eq} : quantité d'entités adsorbées à l'équilibre en mg de métal/g d'adsorbant.

C_e : leur concentration dans la solution au contact de l'adsorbant (mg/L).

n : paramètre de Freundlich, indiquant si l'adsorption est favorable ou non.

K_F : constante de Freundlich, représentant la capacité d'adsorption.

Les constantes de l'isotherme de Freundlich peuvent être déterminées en traçant Q_{eq} en fonction de C_e et en utilisant la formule suivante :

$$\log(Q_{eq}) = \log KF + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.8)$$

Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples.

- Le modèle de Langmuir est bâti à partir d'une analyse de l'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules libres en solution. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes :
 - il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
 - chacun des sites peut adsorber une seule molécule ;
 - chaque site a la même affinité pour les solutés ;

- l'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est définie par :

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1.9)$$

Q_{eq} : quantité d'entités adsorbées à l'équilibre (mg/g).

C_e : leur concentration dans la solution (mg/L).

Q_{max} : capacité d'adsorption maximum de l'adsorbant (mg/g).

K_L : constante de Langmuir (L/g). La constante de Langmuir est ainsi identifiée à la constante d'équilibre de la réaction de fixation d'une molécule libre sur un site de l'adsorbant.

Les constantes de l'isotherme de Langmuir peuvent être déterminées en traçant C_e/Q_{eq} en fonction de C_e en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{1}{Q_{max}} C_e \quad (1.10)$$

Ce modèle permet de prévoir la saturation d'un adsorbant lorsque tous les sites susceptibles d'interagir avec les entités adsorbées sont occupés. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'un palier sur l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire une valeur constante de Q_{eq} , dénommée capacité d'adsorption maximum Q_{max} .

Le modèle de Langmuir apparaît donc comme particulièrement adapté à l'étude d'adsorbants possédant un nombre limité de sites actifs lorsque les ions ou molécules adsorbés se montrent peu capables de se condenser en couches multiples.

d) Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique importante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et sont nécessairement microporeux ou méso poreux.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

Charbons actifs :

Peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc). Ils existent principalement sous deux formes, en grains (CAG) et en

poudre (CAP). Actuellement le CAP est privilégié, en raison de son faible coût par rapport au CAG, de sa plus grande cinétique d'adsorption tout en étant aussi efficace.

Zéolites :

Sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultants des enchainements de tétraèdre de SiO_4 et AlO_4 . Différentes structures de zéolites existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires et selon le rapport Si/Al.

Gels de silices :

Les gels de silices ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. Les principales utilisations des gels de silices sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel ...

Alumines activées :

Sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silices, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage. Plusieurs autres matériaux adsorbants sont également utilisés dans l'industrie pour la rétention des métaux lourds, citons par exemple : les argiles, les boues rouges etc.

d) Les Biosorbants

L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables.

Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique (animale ou végétale) capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable.

Les matériaux utilisés peuvent être des sous-produits agricoles. Les études les plus récentes portent par exemple sur l'utilisation de coques de café (S. Oliveira 2008), de fibres de palme obtenues après extraction de l'huile (Ofomaja 2008) et (H. Hameed et M. I. El-Khaiary 2008), pour fixer des polluants organiques. Ces différents matériaux se révèlent moins efficaces que le charbon actif pour fixer les polluants organiques (Z. Aksu 2005) mais l'absence de traitements thermiques et chimiques diminue de façon importante leur coût de préparation. En outre, ces matériaux se révèlent efficaces pour adsorber les cations métalliques polluants (S. E. Bailey 1999) pour lesquels le charbon actif non modifié ne montre pas d'affinité particulière.

Parmi les biosorbants ont été cités aussi la biomasse vivante ou morte ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques à l'aide de groupements fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes par exemple *Micrococcus luteus*, *Rhizopus arrhizus*, *Sacharomyces cerevisiae* (H.S.F. Regine 2000)

Les algues tels que *Gelidium* (V. J. P. Vilar 2007) ou *argassum Muticum* (E. Rubin 2005) constituent une autre famille de biosorbants largement étudiés. Ces matériaux présentent une importante capacité à fixer les cations de métaux lourds (B. Volesky et Z. R. Holan 1995)

L'étude détaillée des composants des cellules d'algues et des interactions ayant lieu lors des réactions d'adsorption des cations métalliques, a permis de mettre en évidence les constituants actifs et les mécanismes mis en jeu. Ainsi, les principaux acteurs de l'adsorption au sein des algues se révèlent être les constituants des parois cellulaires : fibres de cellulose non chargées et polysaccharides tels que l'alginate.

De nombreux polysaccharides issus de ressources naturelles ont été étudiés. A l'instar de la chitine et le chitosane, comme dans le cas de l'alginate, les propriétés d'adsorption du chitosane proviennent des fonctions chimiques portées par les monomères. Il s'agit dans ce cas de fonctions alcool et amine. Les chaînes de chitosane ont été utilisées avec succès pour fixer différents anions métalliques (E. Guibal 2004) et métaux lourds (S. E. Bailey 1999).

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II PRODUCTION DE LA CHITINE ET DU CHITOSANE

II-1 Matière première

Les carapaces de crevettes, utilisées durant cette étude, appartiennent à l'espèce *Parapenaeus longirostris*, identifiée au niveau du Laboratoire Halieutique, Faculté des Sciences Biologiques, U.S.T.H.B. Cette espèce, appelée communément crevette blanche, est présente en abondance à différentes profondeurs de 150 à 900 m, le long du littoral algérien (Nouar et Maurin, 2001).

D'un point de vue taxonomique, cette espèce est classée comme suit (Jessop, 1973) :

- Règne : métazoaires
- Embranchement : arthropoda
- Classe : crustacea
- Ordre : decapoda
- Famille : penaeidae
- Genre : parapenaeus
- Espèce : longirostris

II-2 Extraction de la chitine

II-2-1 Prétraitement de la carapace

Avant leur utilisation, les carapaces sont d'abord débarrassées de leurs antennes et leurs pattes. Ils subissent ensuite un prétraitement qui consiste en un lavage intense afin d'éliminer les résidus organiques (tissus) et bouillis pendant 1 heure, après quoi ils sont lavés une seconde fois et enfin séchés à l'étuve (Memmert SLE 600) à 163°C pendant 1 heure. Après séchage, les carapaces sont débarrassées une dernière fois d'éventuels tissus encore présents et subissent le quenching (Mukherjee, 2001) : ce traitement permet de casser la structure cristalline de la chitine contenue dans la carapace, facilitant ainsi son extraction. Il consiste à placer les carapaces, préparées comme indiqué ci-dessus, dans l'étuve à 80°C, Pendant 48 heures. Elles sont ensuite rapidement plongées dans un bain froid d'acétone, contenant de la glace. Cette étape du

traitement a pour but d'empêcher la recristallisation de la chitine et rend par ailleurs les carapaces plus faciles à broyer. A l'issue de ce traitement, les carapaces sont broyées à l'aide d'un moulin à café, la poudre obtenue est conservée dans des boîtes fermées hermétiquement.

II-2-2 La déminéralisation

L'extraction des minéraux, a savoir le carbonate de calcium et le chlorure de calcium, a été réalisée sous les conditions optimales obtenues par (Benhabiles et al.,) :

- Température ambiante
- Concentration de HCl : 1,5N
- Temps de réaction : 1,5 h

Vu que le rapport poids de carapace de crevette par le volume d'acide chlorhydrique était sans effet sur la déminéralisation, nous avons opté pour un rapport solide/solvant égale à 1/15 (g/mL) dans le souci de maintenir une certaine fluidité durant la réaction.

L'agitation étant maintenue constante en utilisant un agitateur magnétique (Stuart, SB 162).

En fin de réaction, le surnageant est éliminé par filtration sur un tamis (Endecotts, 140 μ m), le culot retenu est rincé abondamment avec l'eau du robinet jusqu'à la neutralité, et ce, en contrôlant le pH de l'eau du rinçage.

La réaction de déminéralisation est appréciée par détermination du taux de cendres, plus le taux de cendres est faible, plus efficace sera la réaction de déminéralisation :

$$\text{Taux de déminéralisation(\%)} = \frac{\text{Taux de cendre initial} - \text{Taux de cendre de l'échantillon}}{\text{Taux de cendre initial}} \times 100$$

II-2-3 La déprotéinisation

La déprotéinisation a été accomplie en soumettant les carapaces déminéralisées suivant les conditions optimisées, à un traitement alcalin par la soude.

Dans ce cas, contrairement à la déminéralisation, le rapport poids de carapace déminéralisée par le volume de soude apparaît comme un paramètre ayant une influence considérable (Benhabiles et al.,). Ceci nous a conduit à travailler sous les mêmes conditions optimales, à savoir :

- le poids de carapace déminéralisée / volume de soude = 1/ 20 (g/mL)
- la concentration de NaOH : 2N

Vu que l'évolution du taux de déprotéinisation est pratiquement constante au-delà de 45°C, nous avons décidé d'opérer à température ambiante tout en prolongeant la durée de déprotéinisation jusqu'à 12h.

En fin de réaction, le surnageant est récupéré à l'aide d'une seringue et transvasé dans une fiole jaugée de 50 mL, le pH est ramené à la neutralité par une solution d'acide chlorhydrique (1N) dont le volume rajouté est soigneusement noté. Le taux de déprotéinisation est évalué par quantification des protéines dans le surnageant selon la méthode de dosage de Biuret.

En ce qui concerne le culot, il subira le même traitement que l'étape précédente.

$$\text{Taux de déprotéinisation (\%)} = \frac{\text{Taux de protéines de l'échantillon}}{\text{Taux de protéines initial}} \cdot 100$$

Le taux de protéines initial a été déterminé par la méthode standard de Kjeldahl.

II-3 La désacétylation

C'est l'étape la plus importante qui consiste à la transformation de la chitine en chitosane en milieu fortement alcalin. Déjà cité en bibliographie, la désacétylation est affectée par un grand nombre de facteurs. Dans notre étude, en maintenant une agitation constante, nous nous sommes intéressés à la production de deux types de chitosane :

- Le chitosane 1, noté C1, sous les conditions optimales obtenues par (Benhabiles et al.) tout en diminuant la concentration du milieu alcalin afin d'éviter une dégradation excessive de la chaîne polymérique du chitosane.

- Taux de dilution : 1g de chitine pour 50 mL de solution de NaOH
- Concentration de NaOH : 40% au lieu de 45%
- Temps de réaction : 3h
- Température : 100°C

- Le chitosane 2, noté C2, sans étape de déprotéinisation pour diminuer la consommation en soude et par conséquent éviter une double pollution par cette dernière.

- Taux de dilution : 1g de chitine pour 50 mL de solution de NaOH
- Concentration de NaOH : 45%
- Temps de réaction : 4h au lieu de 3h
- Température : 100°C

Au terme de la réaction, la solution est filtrée sur tamis; le chitosane retenu est lavé en continu afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité. Le chitosane est rincé avec l'eau distillée puis séché à l'étuve à 80°C.

II-4 Mesure du poids moléculaire

L'utilisation de la méthode viscosimétrique nous a permis de déterminer le poids moléculaire moyen de la chitine, ainsi que celui du chitosane. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde (Technico, ASTM D. 445) de constante $k = 0,01\text{cS/s}$.

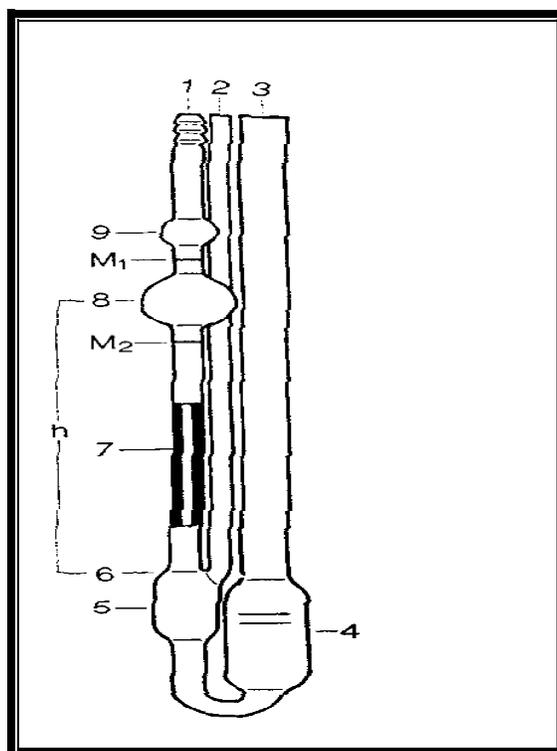


Figure II. 1 Viscosimètre de type Ubbelohde.

a) Description

Le viscosimètre est constitué principalement par les trois parties tubulaires (1, 2 et 3), le tube capillaire (7) avec la sphère de mesure (8), la sphère des avant coulants (9) (pour les viscosimètres selon Ubbelohde) et le vase à niveau (5). Au-dessus et au-dessous de la sphère de mesure (8), les marques annulaires M1 et M2 sont imprimées sur le tube (1). Ces marques définissent le débit de l'échantillon. Le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure,

réalisée comme calotte sphérique (6), du vase à niveau (5). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (6), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (7) sous forme d'un film mince.

b) Mode de remplissage

Pour remplir le viscosimètre, incliner celui-ci d'environ 30° sur la verticale, le réservoir (4) se trouvant en dessous du capillaire (7) ; introduire ensuite suffisamment de liquide dans le tube 3 pour amener le niveau jusqu'au trait inférieur lorsque le viscosimètre est redressé. Le volume du liquide étudié sera toujours le même. Pour faire monter le liquide dans le viscosimètre, placer un doigt sur le tube 2 et aspirer à l'aide d'une propipette par le tube 1 jusqu'à ce que le liquide atteigne le centre du réservoir (9). Débrancher alors la propipette puis retirer le doigt du tube. Mesurer le temps d'écoulement du liquide entre les repères M1 et M2, à l'aide d'un chronomètre.

Remarque : Le viscosimètre sera lavé à l'eau, puis séché à l'acétone entre chaque mesure.

Nous pouvons ainsi obtenir la viscosité réduite (η_r) et la viscosité inhérente (η_i) à partir des relations suivantes :

$$\eta_r = \frac{\eta_{sp}}{[C]} \quad (2.1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_s} - 1 \quad (2.2)$$

$$\eta_i = \frac{1}{[C]} * Ln \frac{\eta}{\eta_s} \quad (2.3)$$

Où η représente la viscosité absolue de la solution de polymère (chitine ou chitosane) à la concentration $[C]$ et η_s la viscosité absolue du solvant.

Pour un même viscosimètre, la viscosité cinématique (viscosité absolue) s'exprime par la relation : $\eta = k \cdot t$ (2.4)

Où k est la constante de l'appareil qui se calcule à partir de la valeur connue de η (eau pure à 20°C), et t le temps d'écoulement en seconde.

Le poids moléculaire moyen des polymères préparés dans le cadre de ce travail, a été déterminé à partir de l'équation de Mark-Houwink (Sabnis et Block, 2000):

$$[\eta] = K \cdot (M)^a \quad (2.5)$$

Où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque du polymère, K et a sont des constantes qui dépendent de la température et du solvant utilisé.

Pour la chitine, le solvant utilisé est une solution de diméthylacétamide (Fluka) contenant du chlorure de lithium (solution à 5%). Les constantes K et a correspondantes sont respectivement $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $0,69$ (Mirzadeh et al., 2002).

Pour le chitosane, le solvant utilisé est un mélange d'acide acétique à $0,2 \text{ M}$ et d'acétate de sodium à $0,3 \text{ M}$. $K = 0,078 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $a = 0,76$ (Mirzadeh et al., 2002).

Pour ce faire, nous avons préparé cinq solutions de concentrations croissantes de chaque polymère. Ces concentrations sont exprimées en $\text{g}/100\text{mL}$ de solvant et sont : $0,0223$; $0,042$; $0,065$; $0,081$ et $0,1$. On calcule η_i et η_r pour chaque solution puis on trace les droites $\eta_i = f([C])$ et $\eta_r = f([C])$.

Ensuite, nous avons déterminé l'ordonnée à l'origine pour chacune des deux droites tracées tout en calculant la moyenne des deux valeurs. La moyenne, ainsi obtenue, correspond à la viscosité intrinsèque.

Remarque : Les mesures de viscosité ont été réalisées en introduisant le viscosimètre dans un bain thermostaté (Mettler) réglé à 25°C .

II-5 Mesure du degré de désacétylation

Les valeurs de ce paramètre sont fortement affectées par la méthode analytique utilisée. En conséquence, la méthode de quantification du degré de désacétylation d'un échantillon de chitosane doit être fixée tout le long du processus (Tanveer et al., 2002).

Pour cela, nous avons utilisé la spectrophotométrie infrarouge, méthode relativement rapide et ne nécessitant pas la dissolution du chitosane dans les solvants aqueux.

a) Méthode

Le protocole expérimental suivi pour estimer les valeurs du D.D est en grande partie inspiré de la méthode de Sabnis et Block, citée par (Tanveer et al., 2002) :

- 40 à 60mg de chitosane et 120mg de KBr sont mélangés et réduits en poudre très fine dans un mortier à pilon.
- Environ 40 mg du mélange sera compacté avec la presse hydraulique (8tonnes) pendant 60 secondes ; les pastilles obtenues seront conditionnées dans dessiccateur avant analyse.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR (SHIMADZU 8400) d'intervalle de fréquence $4000 \text{ cm}^{-1} - 500 \text{ cm}^{-1}$.

b) Calcul

le degré de désacétylation a été calculé en utilisant la formule de (Domszy et Roberts, 1985) :

$$D.D = 100 - \left[\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{100}{1,33} \right] \quad (2.6)$$

A1655 : absorbance de la bande Amide-I à 1655 cm⁻¹ donnant la mesure des groupements N-acétyle.

A3450 : absorbance de la bande Hydroxyle à 3450 cm⁻¹ indiquant le standard interne pour la correction.

Le facteur (1,33) indique la valeur du rapport pour un chitosane entièrement N-acétylé. Ce facteur sera nul pour un chitosane complètement désacétylé.

II.5 Adsorption des métaux lourds

Selon la bibliographie, l'adsorption des métaux lourds est affectée par un certain nombre de paramètres, à savoir :

- la nature de l'adsorbant,
- le degré d'agitation,
- le pH initial du milieu,
- la température du milieu,
- la quantité de l'adsorbant,
- le temps de contact,
- la taille des particules,
- la concentration initiale de la solution métallique ...

D'où la nécessité de mener des études qui quantifieront l'impact de chacun des paramètres considérés. Dans notre cas, sous une agitation modérée et constante, nous avons étudié les effets du temps de contact, du pH initial et de la concentration initiale des solutions métalliques sur le taux d'adsorption des différents matériaux étudiés.

II.5.1 Effet du temps de contact

Préalablement à l'expérience d'adsorption, une solution synthétique de l'ion métallique considéré est préparée, et ce en diluant une masse adéquate de sel métallique dans un volume bien défini d'eau distillée.

Afin de suivre, au mieux, la cinétique d'adsorption en mode batch, une quantité de 0,1g d'adsorbant (carapace de crevette, chitine ou chitosane) est mise en contact, dans un bécher de 0,5 litres, sous agitation de 250 rpm et à température ambiante, avec 0,150 litres d'une solution synthétique de cuivre (25,5 mg/L) ou de zinc (22,7 mg/L) durant une période allant de 0 jusqu'à 160 minutes.

Durant des intervalles de temps bien choisis, des aliquotes de 5mL sont soutirés du milieu après mesure du pH. La solution métallique ainsi recueillie sera filtrer sur papier filtre 0,45 µm, et doser afin de déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la quantité du métal fixé par unité de masse d'adsorbant utilisé :

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} * V \quad (2.7)$$

q_t : Quantité du métal fixé par unité de masse de l'adsorbant à un temps t (mg/g)

C_0 : Concentration initiale du métal (mg /L)

C_t : Concentrations du métal à un temps t (mg/L)

V: volume de l'adsorbat (L)

m: masse de l'adsorbant (g)

II.5.2 Effet de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale de la solution métallique a été mise en évidence en mettant en contact, à l'instant t = 0 min, 0,1 litres de solution métallique de concentrations allant de 10 mg/L jusqu'à 100 mg/L dans un bécher de 0,5 litres avec 0.1g d'adsorbant à température ambiante. L'agitation étant toujours maintenue constante (250 r.p.m) en utilisant un agitateur magnétique (Stuart, SB 162).

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre (160 min), le pH final de la suspension est éventuellement mesuré et la concentration résiduelle en ion métallique a été déterminée par spectroscopie d'adsorption atomique pour chaque échantillon.

III.5.3 Effet du pH initial

Afin d'évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et pour éviter la précipitation des métaux, l'adsorption des deux métaux étudiés sur les trois supports naturels (carapace de crevette, chitine et chitosanes) a été réalisée à des pH acides à légèrement alcalins (de 3 à 7) et ce en mettant en contact 0,1 litres de solution métallique de concentration connue (25,5 ppm pour le cuivre et 22,7 ppm pour le zinc) avec 0,1g d'adsorbant dans un bécher de 0,1 litres pendant une durée de 160 min à température ambiante. L'agitation, a été, encore une fois, maintenue constante (250 r.p.m).

A l'équilibre, encore une fois, le pH final a été noté afin de déceler un éventuel changement du pouvoir tampon de l'adsorbant en présence de ces métaux.

De même, la concentration résiduelle en ion métallique, de chaque échantillon, est déterminée par spectroscopie d'adsorption atomique.

CHAPITRE III

Résultats Et Discussions

III.1. Extraction de la chitine

Les résultats expérimentaux concernant l'analyse chimique des carapaces de la crevette blanche (*parapenaeus longirostris*), obtenues par Benhabiles et al.(2012), ont été comme suit :

- Humidité : 2,0%
- Cendres : 20%
- Protéines : 40%
- Lipides : 15%
- Chitine : 23%

En ce qui concerne la chitine, nous avons constaté que sa teneur est comparable à celles citées par la bibliographie (Tableau.III.1), ce qui nous encourage d'avantage à utiliser la carapace de la crevette blanche (*parapenaeus longirostris*) comme matière première lors de la production de la chitine et de ses dérivés dans cette étude.

Tableau III.1 : Sources potentielles de chitine (Tolaimate et al., 2003)

Sources de chitine	Teneur en chitine (%)
Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Crabe araignée (<i>Maia squinado</i>)	16
Homard (<i>Homarus vulgaris</i>)	17
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	25
Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>)	32
Ecrevisse (<i>Astacus fluviatilis</i>)	36
Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>)	22
Seiche (<i>sepia officinalis</i>)	20
Calamar (<i>Loligo vulgaris</i>)	40

III.1.1 Déminéralisation

Durant cette étape, nous avons remarqué que la déminéralisation est une réaction relativement rapide puisqu'un rendement supérieur à 90% a été atteint au bout de 30 minutes.

En fin de réaction, c'est-à-dire au bout d'une heure et demi, la matière minérale est réduite de près de 98%, passant ainsi de 20,2% à 0,25%.

III.1.2 Déprotéinisation

La réalisation de l'étape de déprotéinisation à température ambiante était nettement bénéfique durant cette étude. En effet, d'un point de vue efficacité, au bout de 12 heures les ions OH^- ont hydrolysés le maximum de protéines contenues dans la carapace déminéralisée, permettant ainsi d'atteindre un taux de déprotéinisation de 97% contre un taux de déprotéinisation de 94% obtenu par Benhabiles et al. (2012) à 45°C et un temps de contact de 2heures. D'un point de vue économique, une déprotéinisation à basses températures, voir ambiante, est nécessaire pour garder l'aspect nutritionnel des protéines.

D'une part, faisons remarque que la déprotéinisation n'est jamais complète. En effet, Toan (2011) a pu obtenir un résidu de protéines de 0,66% durant l'extraction de la chitine à partir de la crevette grise en réalisant un prétraitement des carapaces à l'acide salicylique,

D'autre part, citons qu'actuellement la production de chitine se fait souvent à des températures supérieures à 60°C ce qui limite toute tentative de récupération et de valorisation des protéines qui sont dénaturées.

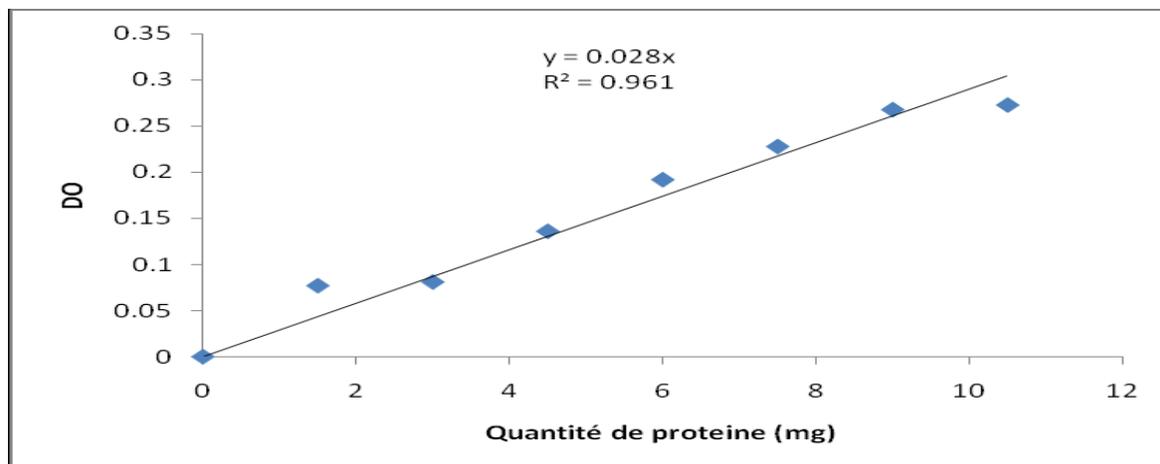


Figure III. 1 courbe d'étalonnage (BIURET) pour le dosage des protéine.

Comme on a dit déjà le taux de protéines initial C_0 a été déterminé par la méthode standard de Kjeldahl.

Chaque 2 heures on a prés un échantillon et mesuré la quantité des protéines C_t par la méthode de BIURET

$$\text{Taux de déprotéinisation (\%)} = \frac{C_t (\text{Taux de protéines de l'échantillon})}{C_0 (\text{Taux de protéines initial})} \cdot 100$$

Après 12h : taux de déprotéinisation = 97%

III.2. La désacétylation

Si l'extraction de la chitine est une étape facilement réalisable, sa transformation en chitosane, qui s'effectue habituellement en milieu fortement alcalin et à des températures qui souvent dépassant les 100°C ; reste une étape très difficile pour un ensemble de raisons :

- réduction excessive de la chaîne polymérique,
- obtention d'un chitosane très peu soluble,
- coût onéreux ... etc.

A priori, nous constatons que la transformation de la carapace déminéralisée (chitosane 2), a permis non seulement de réduire le coût de l'opération, mais aussi d'obtenir un chitosane de poids moléculaire supérieur à celui obtenu selon la méthode classique, c'est-à-dire suivant les trois étapes habituelles : déminéralisation, déprotéinisation et désacétylation.

III.3. Caractéristiques de la chitine et des chitosanes (C1 et C2)

III.3.1 Degré de désacétylation (D.D)

Les spectres infrarouges de la chitine et des deux chitosanes C1 et C2, réalisés à l'aide d'un spectromètre FTIR Shimadzu model 8400, sont représentés ci-dessous :

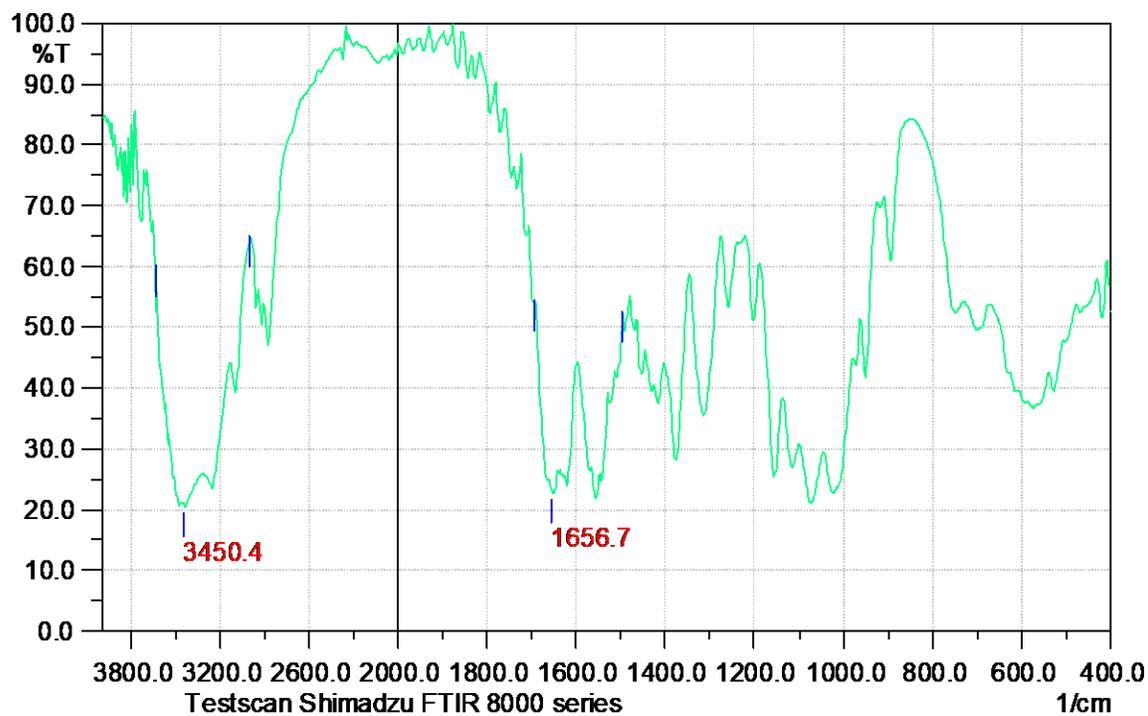


Figure III. 2 Spectres infrarouges de la chitine

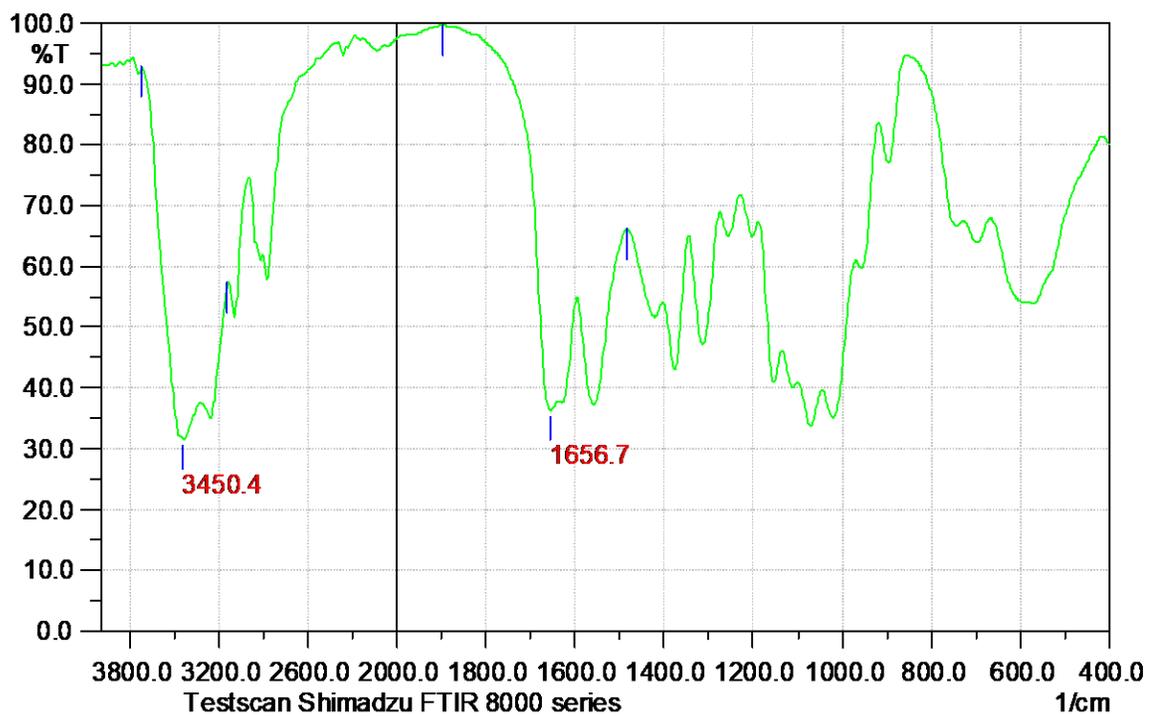


Figure III. 3 Spectres infrarouges de la C1

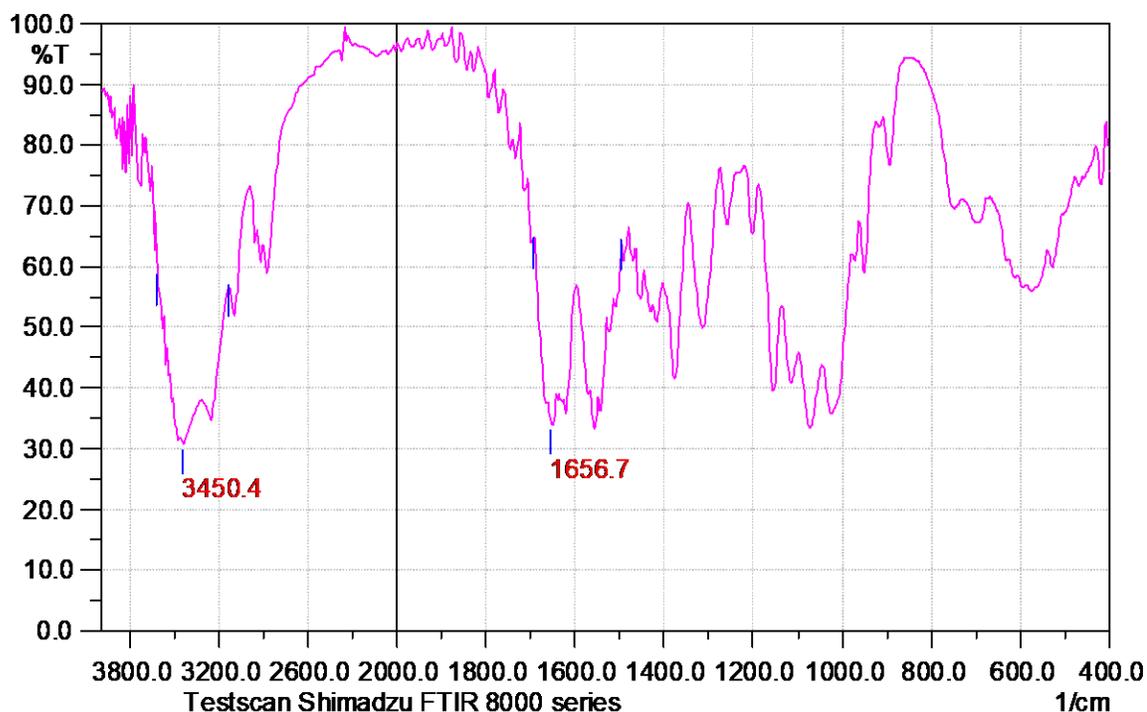


Figure III. 4 Spectres infrarouges de la C2

De manière générale, les spectres infrarouges des trois biopolymères, préparés au sein du laboratoire, présentent les mêmes pics cités par la littérature (Kasaai, 2008 ; Crini et al., 2009).

Les principales bandes d'absorption caractéristiques du présent échantillon sont :

- bande de vibration d'élongation O-H à 3450 cm^{-1} ;
- bande de vibration d'élongation C-H entre 2870 et 2880 cm^{-1} ;
- bandes de vibration d'élongation C-O-C à 1030 ou 1070 cm^{-1} ;
- bande de vibration déformation de la liaison -CH₂ à 1420 cm^{-1} ;
- bande de vibration d'élongation antisymétrique C-O-C à 1160 cm^{-1} ;
- bande de l'amide III entre 1315 et 1320 cm^{-1}
- bande de vibration de déformation de -NH du NH₂ entre 1620 et 1630
- bande de la liaison osidique C-O-C à 890-900 cm^{-1} .

Cependant, nous pouvons aussi conclure que les trois polymères semblent être dotés d'une pureté plus ou moins acceptable car ceci est confirmé par l'absence de pic à 1540 cm^{-1} caractéristique des impuretés protéiques (Crini et al., 2009).

Après remplacement par les valeurs des absorbances infrarouges à 1320 et 1420 cm^{-1} dans l'équation de Domszy et Roberts, déjà citée en bibliographie, nous avons obtenu les valeurs des degrés de désacétylations (D.D) de la chitine et des deux chitosanes :

- Chitine : D.D = 20%.
- Chitosane 1 : D.D = 79%.
- Chitosane 2 = D.D = 70% Selon leur préparation.

Ces résultats, nous permette de dire que durant l'étape de déprotéinisation, même à température ambiante, une légère désacétylation a pu se produire. Mais ceci n'empêche pas de conclure que nos chitosanes présentent des degrés de désacétylation comparables à ceux cités par la bibliographie.

III.3.2 Poids moléculaire

L'évolution de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction des concentrations en chitine est représentée sur un même graphique (Figure III.5)

À partir de ce graphique nous remarquons bien que les deux droites obtenues engendrent des ordonnées à l'origine très proches, dont la moyenne donne directement la valeur de la viscosité intrinsèque de notre chitine, ainsi :

$$[\eta] = 20.39.$$

En remplaçant $[\eta]$ par sa valeur dans l'équation de Mark-Houwink, nous obtenons Les poids moléculaire moyens de chitine préparés dans le cadre de ce travail :

- Chitine : PM = 495.000 Da= 495 k Da

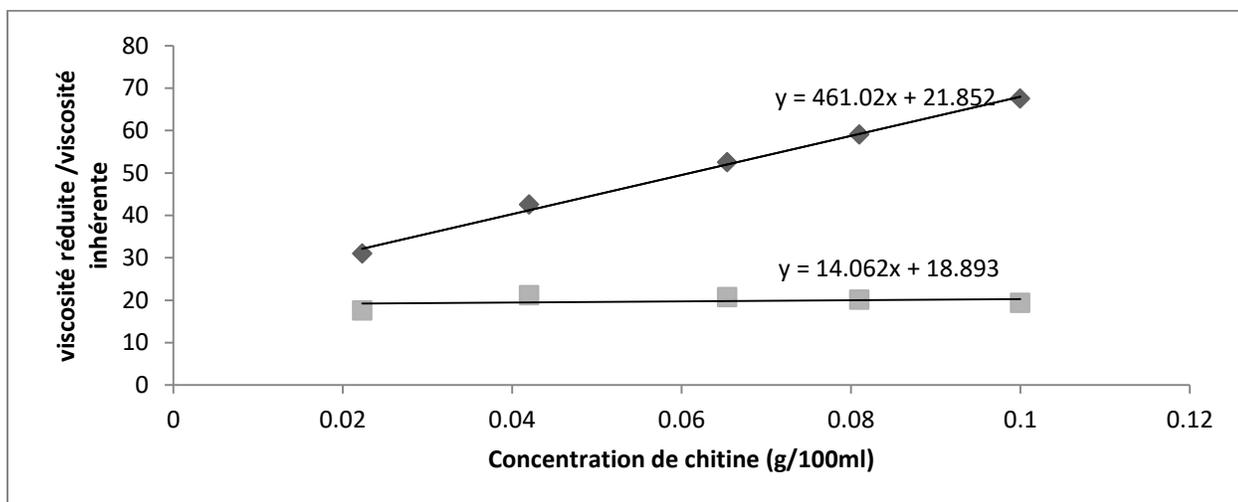


Figure III. 5 L'évolution de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction des concentrations en chitine

- On répète le même travail pour le C1 et C2
- Chitosane 1 : PM = 125 KDa.

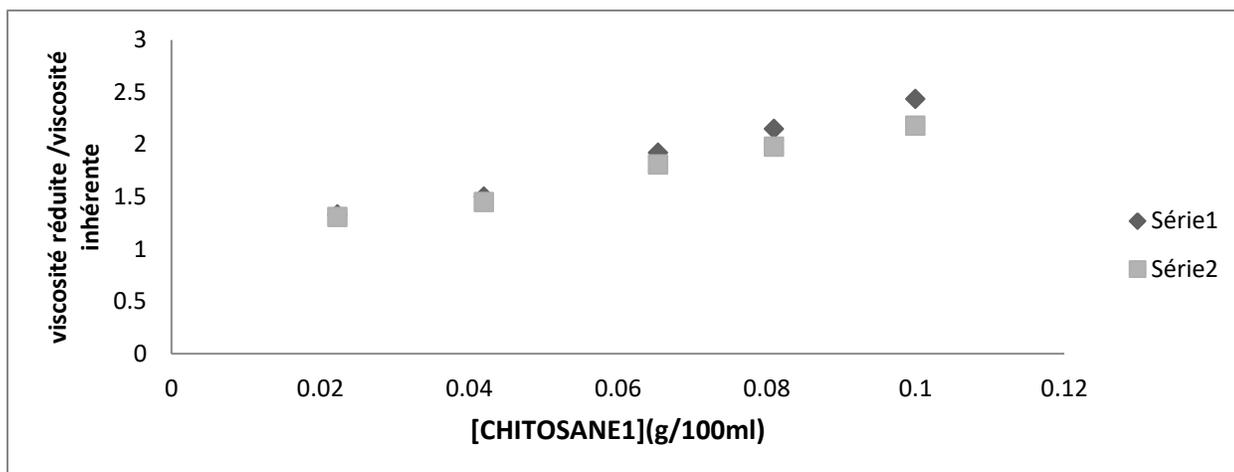


Figure III. 6 L'évolution de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction des concentrations en C1

- Chitosane 2 : PM = 200 KDa.

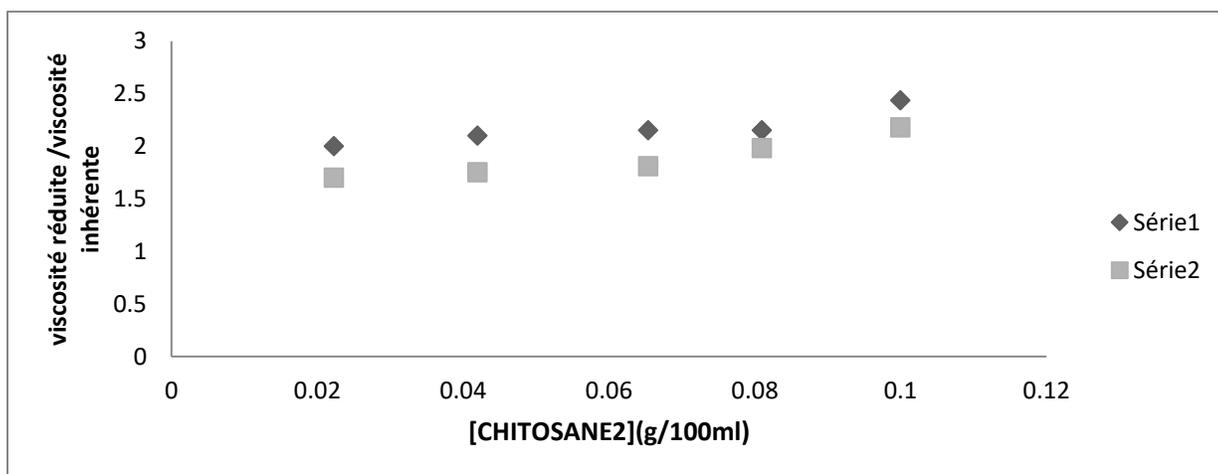


Figure III. 7 L'évolution de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction des concentrations en C2

Sachant que la valeur du PM d'un chitosane dépend étroitement du procédé de fabrication, car celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production.

Les chaînes macromoléculaires du chitosane ont généralement un PM de l'ordre de 100 à 1500 kDa. Ces poids déterminent l'application désirée pour le chitosane (Crini et al., 2009).

III.4. Chélation ou L'adsorption

III.4.1 Cinétique d'adsorption des métaux lourds

La Figure III-8, Figure III-9, Figure III-10 et la Figure III-11 représentent l'évolution des quantités de métaux adsorbés en fonction du temps de contact des quatre supports à savoir la carapace de crevette, la chitine, le chitosane1 et le chitosane2 avec les solutions métalliques contenant le cuivre, et le zinc.

A priori, nous constatons que les cinétiques d'adsorption présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes de contact entre adsorbant et adsorbat, suivi d'une augmentation relativement lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Et ce pour les quatre matériaux étudiés vis-à-vis des deux métaux considérés.

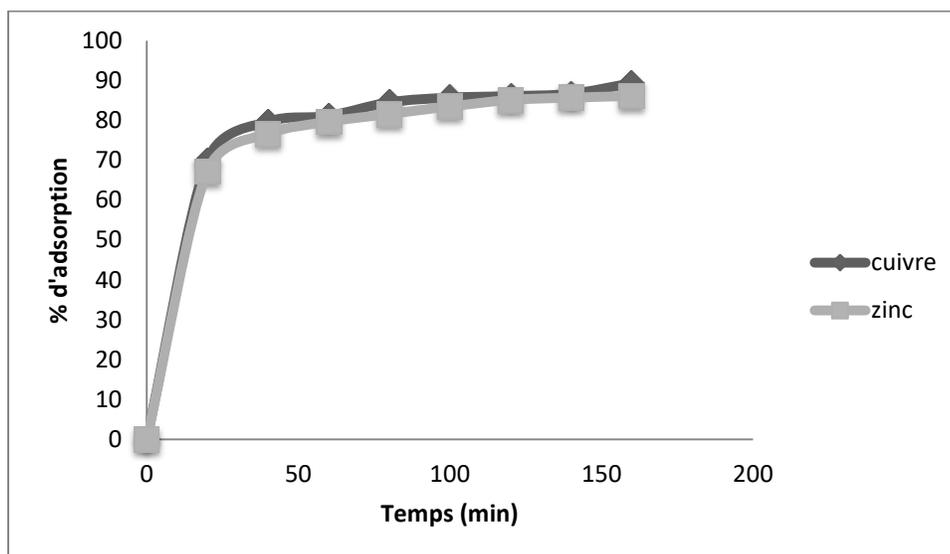


Figure III. 8 Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la carapace

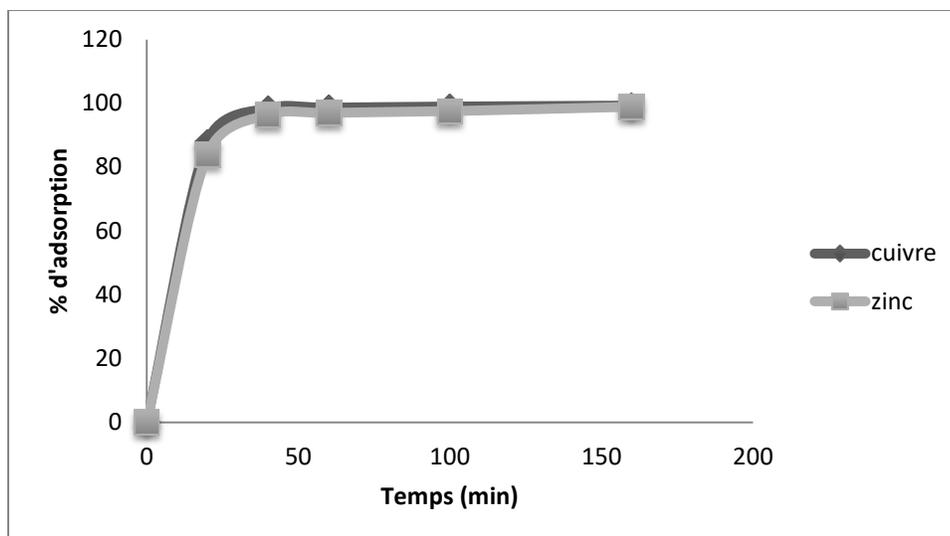


Figure III. 9 Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur la chitine

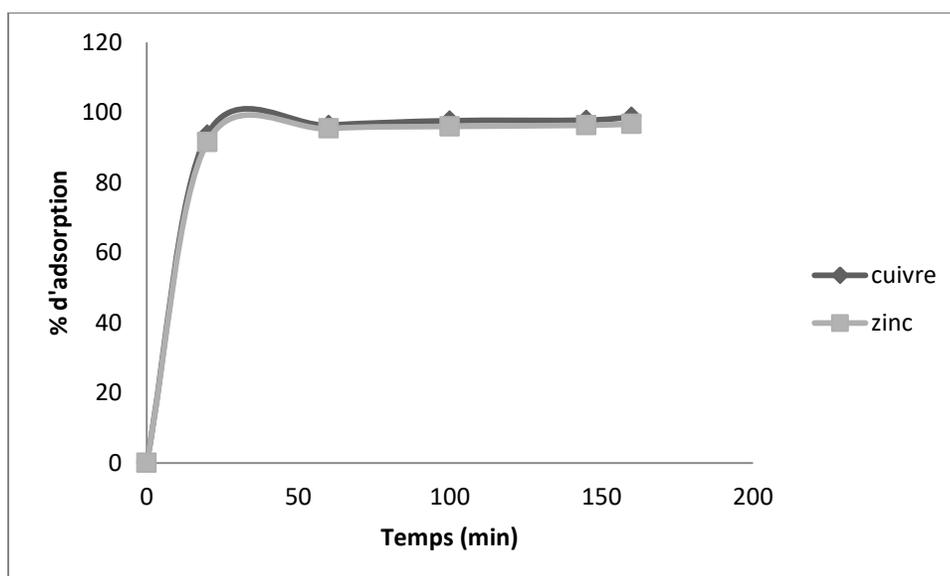


Figure III. 10 Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane

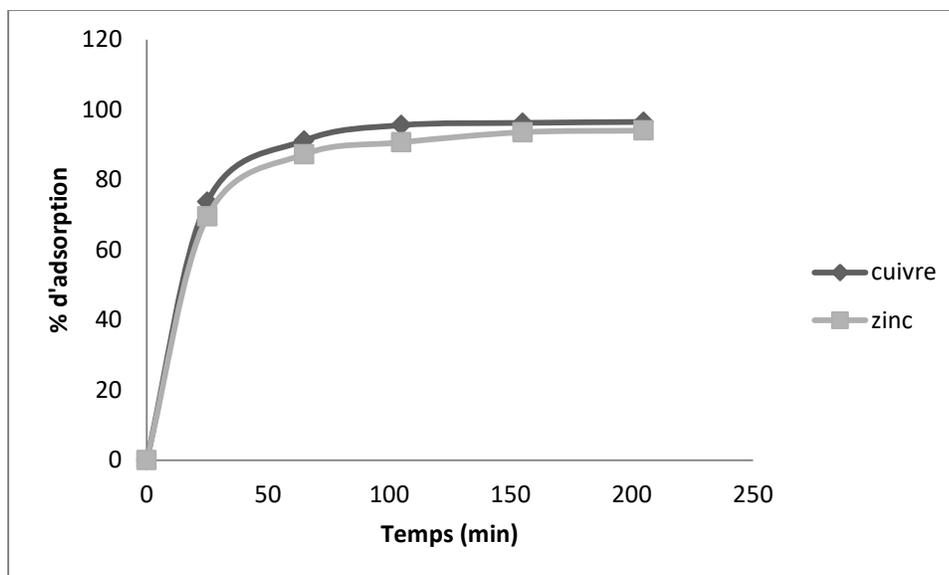


Figure III. 11 Cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le chitosane2

Les résultats obtenus concernant les quantités fixées à l'équilibre en mg/g sont résumés dans le Tableau III-2 :

Tableau III 2: Pourcentage des métaux fixés à l'équilibre par les quatre adsorbants

Métal	Carapace	Chitine	Chitosane1	Chitosane2
Cuivre	89.3%	99%	98.62%	96%
Zinc	86.1%	98%	96.2%	94%

Nous remarquons d'après le Tableau III-2 que les quantités adsorbées des métaux étudiés par la chitine sont supérieures à celles adsorbées par les chitosanes.

À partir des Figures précédentes qui montrent l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques au cours du temps, nous constatons que l'adsorption des deux ions métalliques étudiés sur les trois matériaux considérés se fait en trois étapes :

Etape 1

Adsorption relativement rapide des ions en solution due à la vacance des sites d'adsorption situés à la surface des particules de l'adsorbant. En effet, un taux d'adsorption de 80% environ est atteint durant les 20 premières minutes de l'opération.

Etape 2

Diminution de la vitesse d'adsorption, reflétée par une inflexion de la courbe, avec une augmentation très faible et très lente de la capacité d'adsorption, cette limitation de la vitesse d'adsorption est due à la diminution de la quantité d'ions en solution et à la diminution du

nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Cette étape dure de 70 à 115 minute tout dépend de l'ion métallique.

Etape 3

Stabilité de la capacité d'adsorption, traduite par l'apparition d'un palier d'équilibre du système : dans cette étape finale l'adsorption s'arrête du fait que tous les sites d'adsorption sont occupés.

Ce temps de 30 minutes est pris comme référence à la comparaison, car il est très pratique pour les procédés industriels, et au-delà de ce temps, la capacité d'adsorption n'augmente que de 10% au maximum.

Enfin, la capacité d'adsorption comparable à celle des deux chitosanes, exhibée par la chitine s'explique par son D.D = 20 % et son poids moléculaire élevé(495KDa), donc une longue chaîne polymérique offrant un très grands nombre de sites actifs.

III.2.2 Détermination des constantes de vitesses :

Les constantes de vitesses d'adsorption des différents métaux lourds sur la chitine et le chitosane sont déterminées graphiquement comme suit :

- 1er ordre : $\log (q_e - q_t)/q_e = f(t)$ pour la détermination de K_v .
- Pseudo 2ème ordre : $t/q_t = f(t)$ pour la détermination de K' .
- 2ème ordre : $1/(q_e - q_t) = f(t)$ pour la détermination de K .

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III-12 jusqu'à la Figure III-16 pour le premier ordre, pseudo second ordre ainsi que le second ordre respectivement.

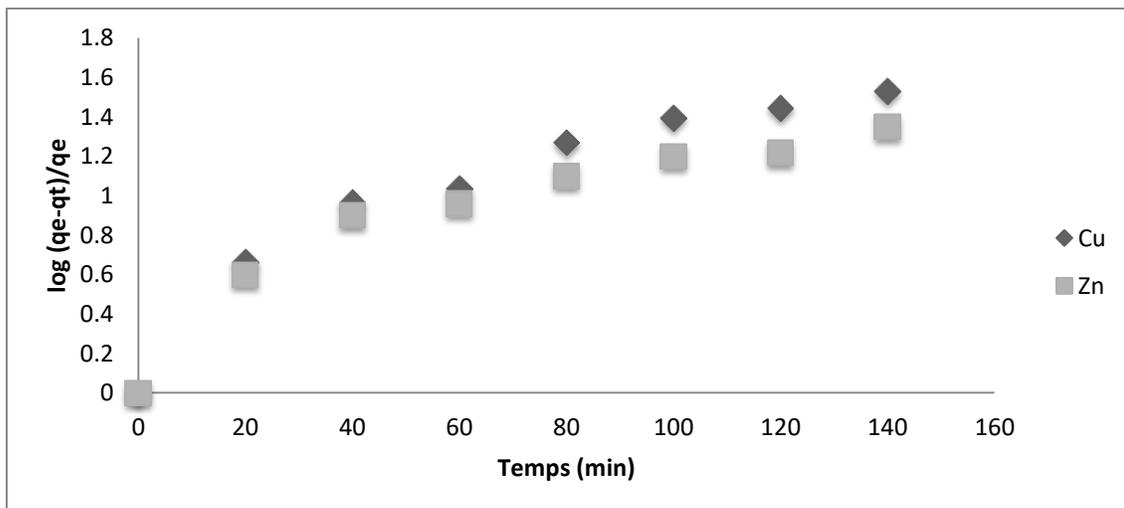


Figure III. 12: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la carapace

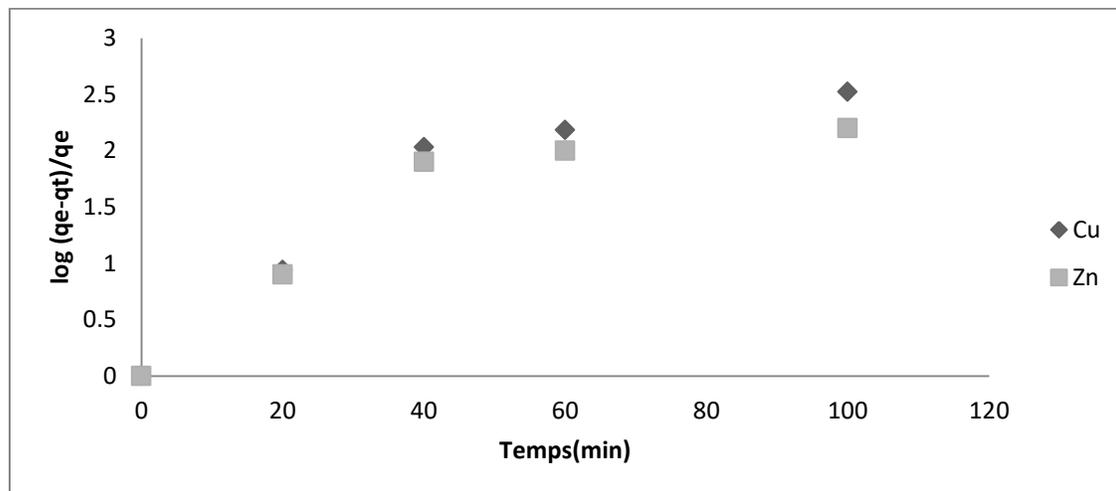


Figure III. 13 Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la chitine

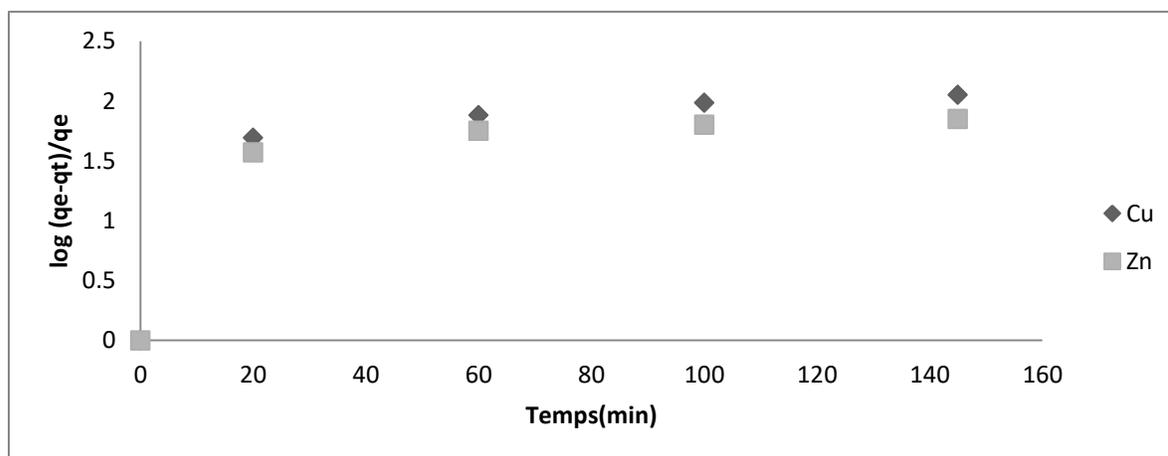


Figure III. 14: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la chitosane1

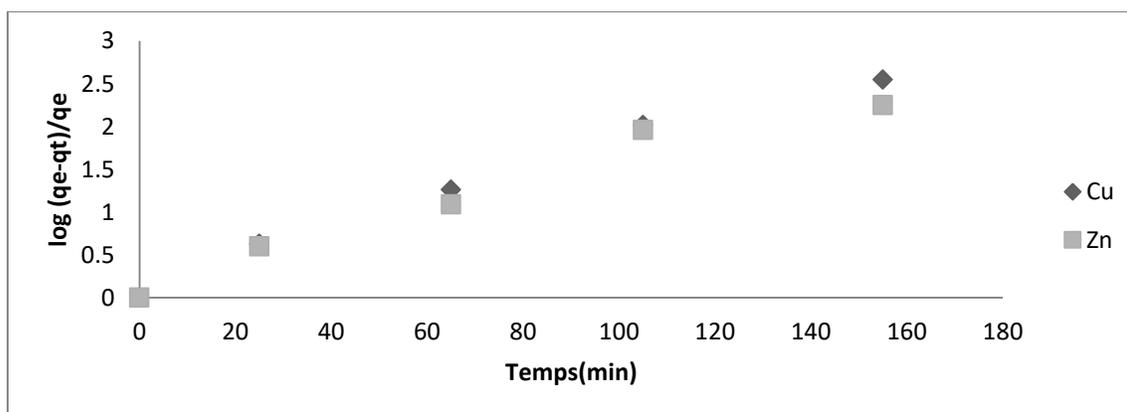


Figure III. 15: Constante de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux par la chitosane2

Tableau III.3: Constante de vitesse K_v du premier ordre

Métal	Carapace		Chitine		Chitosane1		Chitosane2	
	R^2	$K_v(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_v(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_v(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_v(\text{min}^{-1})$
Cuivre	0.85	$9,6 \cdot 10^{-3}$	0.82	$24 \cdot 10^{-3}$	0.55	$10 \cdot 10^{-3}$	0.98	$16 \cdot 10^{-3}$
Zinc	0.82	$8,1 \cdot 10^{-3}$	0.77	$21 \cdot 10^{-3}$	0.50	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0.96	$14 \cdot 10^{-4}$

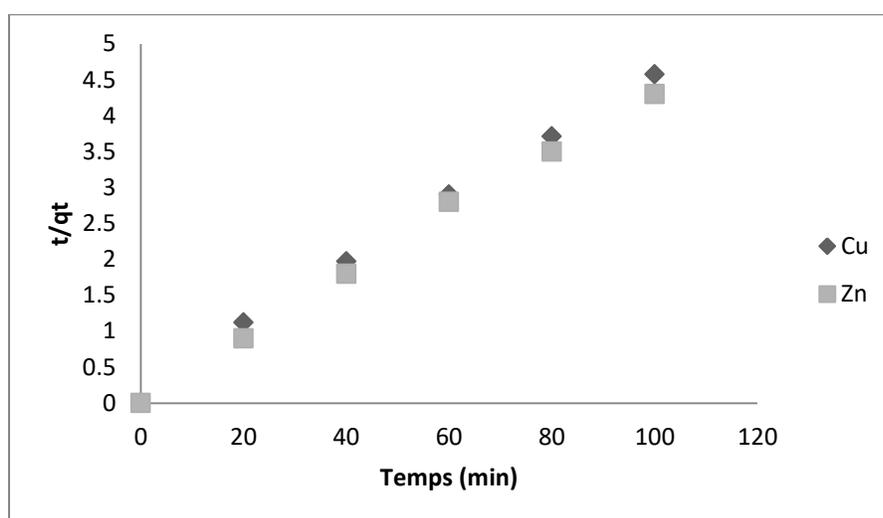


Figure III. 16: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux par la carapace

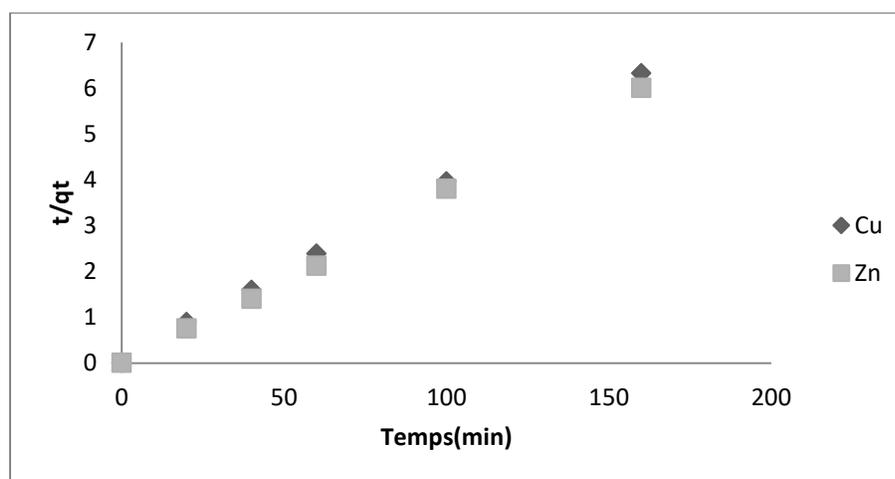


Figure III. 17: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux par la chitine

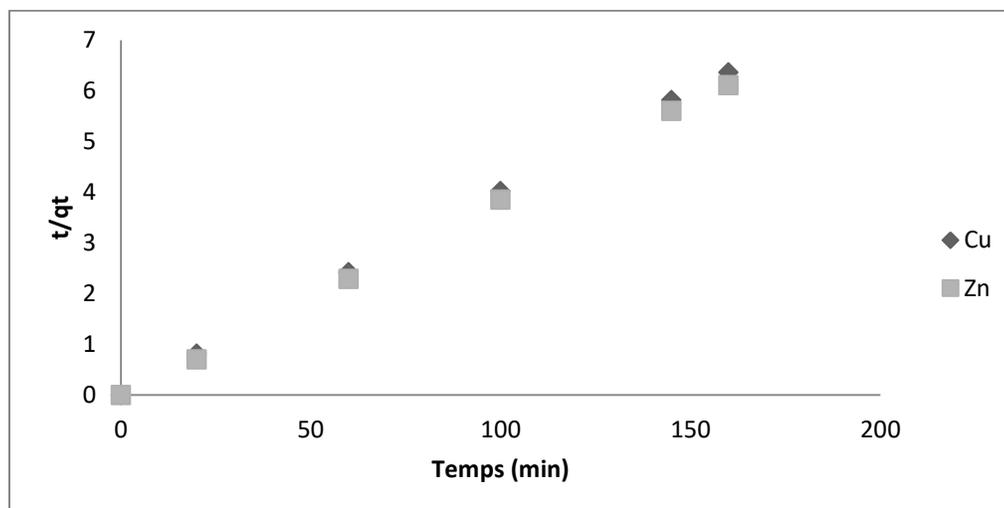


Figure III. 18: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux par la chitosane1

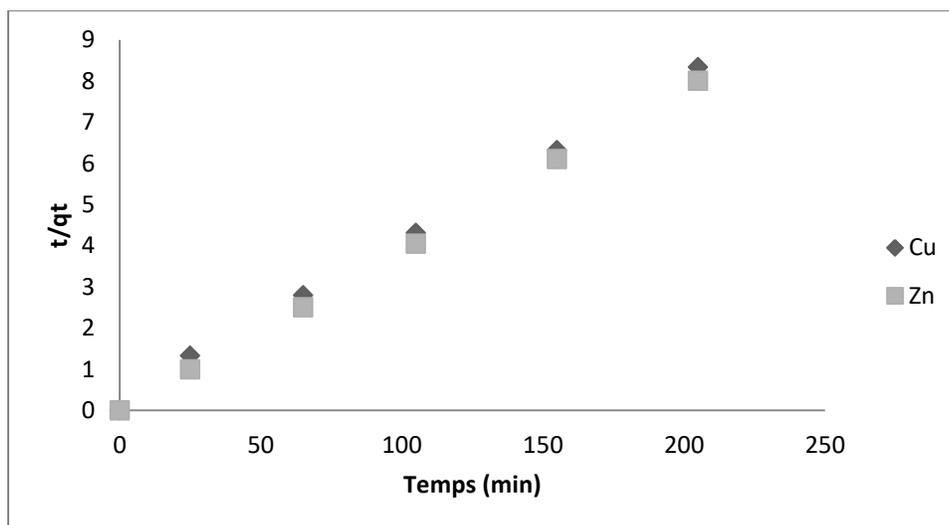


Figure III. 19: Constante de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux par la chitosane2

Tableau III 4: Constantes de vitesse K' du pseudo second ordre

Métal	Carapace		Chitine		Chitosane1		Chitosane2	
	R ²	K'(min ⁻¹ .g/mg)						
Cuivre	0,99	43,7.10 ⁻³	0,99	39,2.10 ⁻³	0,99	39,9.10 ⁻³	0,99	39,9.10 ⁻³
Zinc	0,99	42,4.10 ⁻³	0,99	37,8.10 ⁻³	0,99	38,6.10 ⁻³	0,99	39,1.10 ⁻³

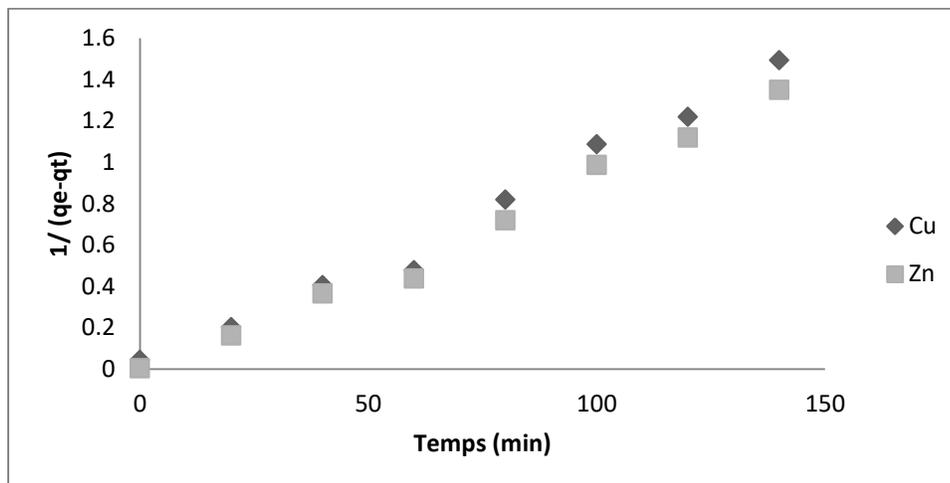


Figure III. 20: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la carapace

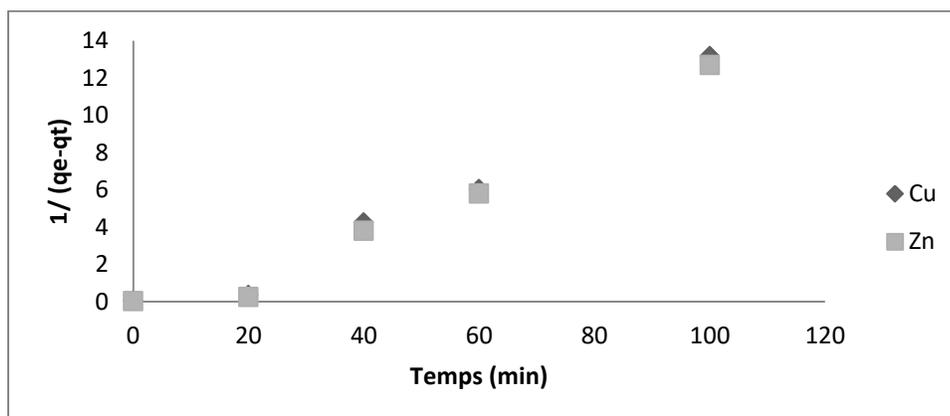


Figure III. 21: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la chitine

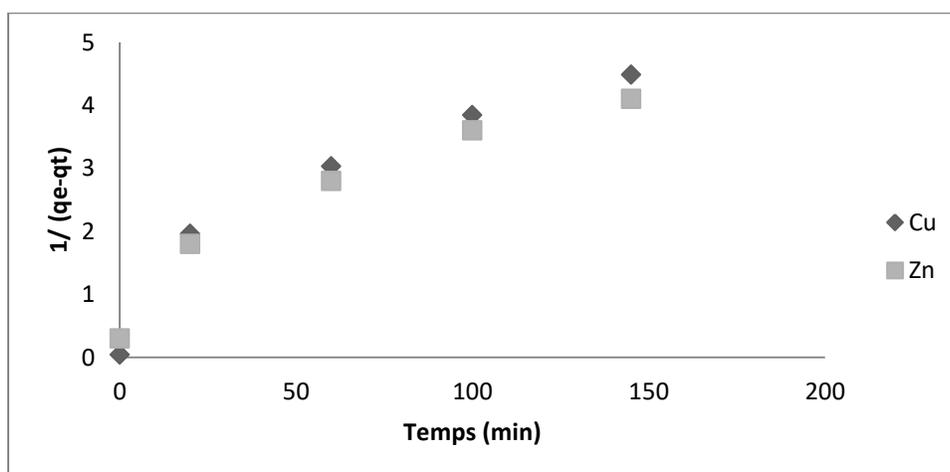


Figure III. 22: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la chitosane1

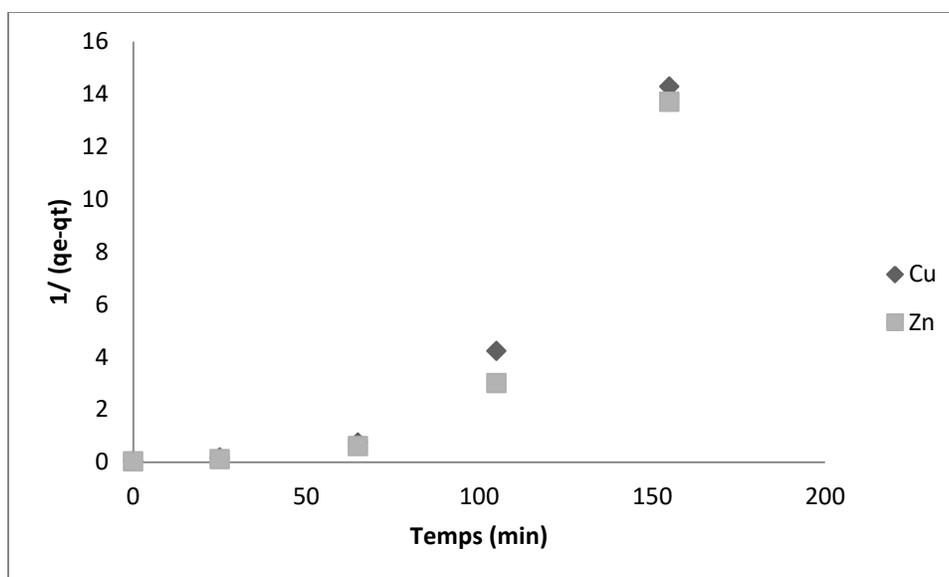


Figure III. 23: Constante de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux par la chitosane2

Tableau III 5: Constante de vitesse K du second ordre

Métal	Carapace		Chitine		Chitosane1		Chitosane2	
	R ²	K'(min ⁻¹ .g/mg)						
Cuivre	0,98	10,5.10 ⁻³	0,96	13,6.10 ⁻²	0,88	29,9.10 ⁻³	0,80	87,5.10 ⁻³
Zinc	0,98	9,7.10 ⁻³	0,96	13,2.10 ⁻²	0,90	24,4.10 ⁻³	0,75	81,8.10 ⁻³

D'après les résultats obtenus dans le Tableau III-3, le Tableau III-4, le Tableau III-5, on peut déduire que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorptions des différents métaux lourds par la carapace la chitine le chitosane1 et le chitosane2. De même, les valeurs de q_e obtenus sont proches de ceux déterminées expérimentalement et le coefficient de corrélation est de 0,99.

III.2.3 Effet de la concentration initiale des solutions métalliques :

Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale des solutions métalliques sur l'adsorption des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} par la carapace, la chitine et les chitosanes (C1 et C2), nous avons choisis les concentrations suivantes : 10, 40, 100 (mg/L).

Les courbes représentées sur la Figure III-9, montrent les mêmes allures caractérisées par une augmentation linéaire et rapide de la quantité de métal adsorbée à l'équilibre en fonction de sa concentration.

Nous remarquons que la quantité utilisée atteinte du métal adsorbé augmente lorsque sa concentration initiale augmente. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine quantité de métal fixé les sites d'adsorption disponibles sur le matériau naturel sont saturés.

Les courbes d'adsorption sur la chitine et sur les chitosanes sont pratiquement superposées puisque les quantités du métal fixés à l'équilibre par les deux supports utilisés sont pratiquement les mêmes pour les deux métaux.

Remarque : les courbes obtenus pour le **zinc** sont presque les même que celles du cuivre.

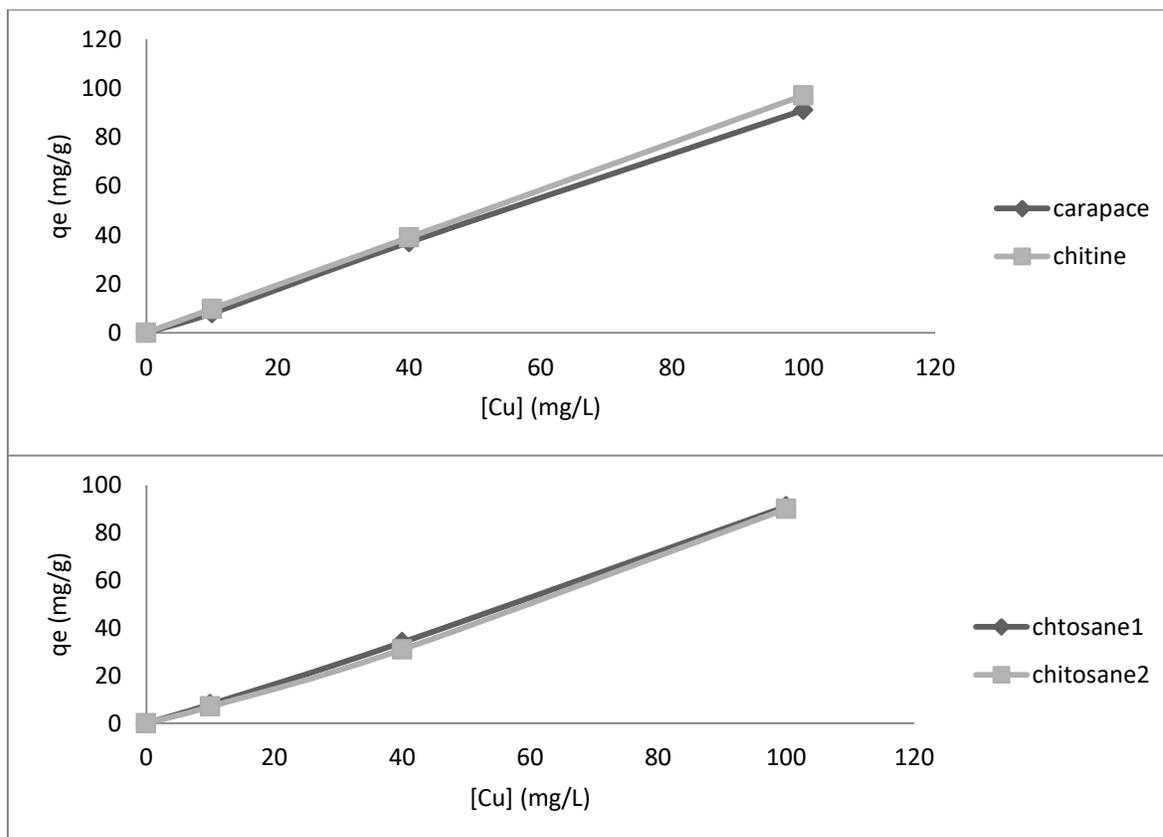


Figure III. 24: Effet de la de la concentration initiale de la solution métallique de cuivre et de zinc sur la quantité de cuivre fixée à l'équilibre

III.2.4 Effet du pH initial de la solution métallique

Pour étudier l'influence du pH initial de la solution métallique sur l'adsorption des métaux sur les différents matériaux étudiés, nous avons choisis les valeurs de pH suivantes : 3, 4, 5, 6, 7
 $[Cu^{2+}]_{initial} = 25.5 \text{ (mg/L)}$.

1/ Carapace :

pHi	3	4	5	6	7
pHf	9.15	9.3	9.5	9.4	9.6
$[Cu^{2+}]_f \text{ (mg/L)}$	8.092	12.7	2.73	16.08	15.7

2/ Chitine :

PHi	3	4	5	6	7
PHf	7	7.5	7.9	8	8.5
$[Cu^{2+}]_f \text{ (mg/L)}$	0.84	0.78	0.184	6.62	10.8

3/ Chitosane C2 :

Phi	4	5	6	7
PHf	8	9.2	9	9
$[Cu^{2+}]_f \text{ (mg/L)}$	0.26	0.35	0.25	5.11

4/ Chitosane C1 :

pHi	5	7.8
pHf	9	8.4
$[Cu^{2+}]_f \text{ (mg/L)}$	0.898	0.78

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution ; ceci est dû à l'implication de mécanismes qui sont à leur tour très dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques. Pour mieux interpréter l'efficacité d'adsorption des métaux sur les supports naturels étudiés, à différents pH, il convient de prédire les espèces ioniques présentes dans les solutions à différents pH.

Les diagrammes de potentiel de Zinc et Cuivre expliquent l'effet de pH sur la variation de l'état de Cuivre et de Zinc.

Diagramme potentiel-pH relatif au Cuivre

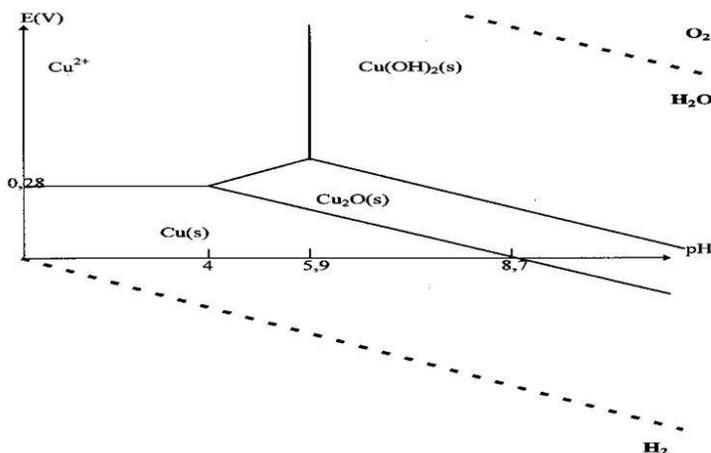


Figure III. 25 : Diagramme de potentiel-pH relatif au Cuivre

Diagramme potentiel-pH relatif au Zinc

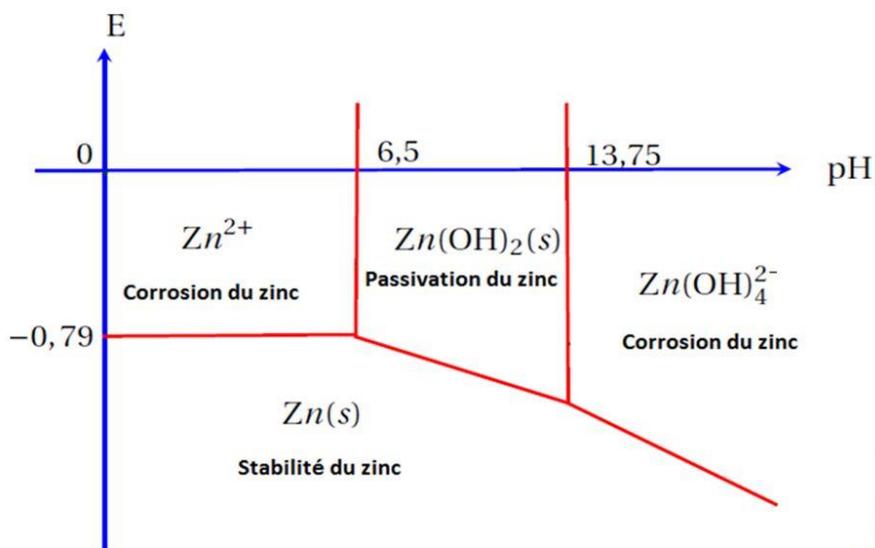


Figure III.26 : Diagramme de potentiel-pH relatif au Zinc

De ces variations, il en ressort qu'à des pH acides les métaux sont bien solubles, ils sont soit à l'état cationique, à l'exemple du cuivre; soit à l'état anionique ou neutre à l'exemple du zinc. Cependant, dans tous ces états le métal se trouve dissout dans les solutions.

De plus, la précipitation des métaux, selon la réaction : $Mn^{+} + nOH^{-} \rightarrow M(OH)_n$, est très favorable à des valeurs de pH entre 6,5 et 9.

Conclusion

Le présent travail a consisté en la l'élaboration d'un matériau permettant l'élimination, par adsorption, de deux métaux lourds en l'occurrence le Cuivre et le Zinc à partir de solution synthétiques.

Il a été procédé à l'extraction de la chitine et à la production de chitosane à partir de carapaces de crevettes.

La caractérisation de ce bio polymère (chitosane) par FTIR et par viscosimétrie a permis la détermination de son poids moléculaire et de son degré de déacétylation.

Ces adsorbants ont été efficaces et peu couteux pour la rétention des ions métalliques.

Les différentes expériences effectuées ont montré que :

- Les métaux étudiés (Cu,Zn) s'adsorbent sur les deux supports
- Les études cinétiques d'adsorptions des métaux lourds par la chitine et le chitosane étudié séparément ont montrées que les Quatre adsorbants ont presque la même affinité pour l'adsorption de Cuivre et le Zinc.
- Les cinétiques d'adsorptions de différents métaux lourds sur les quatre supports étudiées séparément sont de l'ordre du pseudo second ordre.
- Les capacités d'adsorptions des métaux lourds à l'équilibre sont influencées par différents paramètres : concentration initiale de l'adsorbat, temps de contact, et pH du milieu.
- Les cinétiques d'adsorption ont permis de sélectionner la chitine comme meilleur adsorbant vis-à-vis les métaux lourds étudiés.

Les résultats obtenus confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de la chitine et du chitosane dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds.

Perspectives :

Comme perspective à cette étude, nous incitons à :

- L'application de notre modèle sur des solutions industrielles.
- Mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu, puis l'essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés.
- effectuer des tests supplémentaires portant sur la capacité d'adsorption des matériaux étudiés, et d'entamer des études de faisabilité, sur le plan économique, pour envisager son utilisation à l'échelle industrielle.

Bibliographies:

Abbott J.A.; Quality measurement of fruits and vegetables; *Postharv. Biol. Technol.*; Vol.15 (1999): 207 – 225.

Agar I.T., Massantini R., Hess-Pierce B. and Kader A.A.; Postharvest CO₂ and ethylene production and quality maintenance of fresh-cut kiwi fruit slices; *Journal of Food Science*; Vol.64, N°3 (1999): 433 – 440.

Ahmad M., And Khan I.; Effects of waxing and cellophane lining on chemical quality indices of citrus; *Plant Foods for Human Nutrition*; Vol.37 (1987): 47 – 57.

Alexander L., Grierson D.; Ethylene biosynthesis and action in tomato: a model for climacteric fruit ripening; *Journal of Experimental Botany*; Vol.53 (2002): 2039 – 2965.

Allan G.G., Fox G.R., and Crosby G.D.; Fibre-water interaction paper; *Making Trans. Symp.*; Vol.2 (1998): 765 – 778.

Amiali Malek; Caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (CO₂, O₂); Thèse de doctorat; Université Laval; Avril 1999.

André Bégin, Marie-Rose Van Calstern; Antimicrobial films produced from chitosan; *International Journal of Biological Macromolecules*; Vol.26 (1999): 63 – 67.

Annadurai G., Chellapandian M., Krishnan M.R.V.; Adsorption of reactive dye on chitin. *Environmental Monitoring and Assessment*; Vol.59 (1999): 111 – 119.

Arvanitoyannis I.M., Kalichevsky J.M.V., Psomiadou E.; Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from potato and rice starch conditioned at different relative humidities ; *Carbohydrates Polymers*; Vol.24 (1994):1 – 15.

Bain R.; Microencapsulation of prawn feed using chitin; Undergraduate Thesis. University of Queensland; Oct. 1998.

Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O., and Baker R.A.; Use of edible coating to preserve quality of lightly processed products; *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*; Vol.35, N°6 (1995): 509 – 524.

Baxter A., Dillon M., Taylor K.D.A., Roberts G.A.F.; Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of chitosan; *Int. J. Biol. Macromol.*; Vol.14 (1992):166 – 169.

Barth M.M., Kerbel E.L., Perry A.K. and Schmith S.S.; Modified atmosphere packaging affects ascorbic acid, enzyme activity and market quality of Broccoli; *Journal of Food Science* Vol.56 (1993): 140 – 143.

Belloso Olga Martin and Fortuny Robert Soliva; Effect of modified atmosphere packaging on the quality of fresh-cut fruits; Stewart Postharvest Review; Vol.3, N°1 (2006):1 – 6.

M.S. Benhabiles , R. Salah , H. Lounici , N. Drouiche , M.F.A. Goosen , N. Mameri
Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste
Food Hydrocolloids 29 (2012) 48 - 56

Benesh J., Tenguall P.; Blood protein adsorption onto chitosan; Biomaterials; Vol.23 (2002) : 2561 – 2568.

Beth Mitcham, Marita Cantwell, and Adel Kader; Methods for determining quality of fresh commodities; Perishables Handling Newsletter Issue; N°85 (1996):1 -9.

Bitencourt de Souza A.L., Silvana de Paula Q.S., Chitarra M.I.F., Chitarra A.B.; Postharvest application of CaCl₂ in strawberry fruits : evaluation of fruit quality and postharvest life; Ciênc. e agrotec. Lavras;Vol.23, N°4 (1999): 841 – 848.

Bitteli Marco, Flury Markus, Campbell Gaylon S., Nichols Everett J.; Reduction of transpiration through foliar application of chitosan; Agricultural and Forest Meteorology; Vol.107 (2001):167 – 175.

Blackwell J.; Structure of alpha-chitin; J. Mol. Biol.; Vol.120 (1978):167 -181.

Brecht P.E., Keng L., Biosogni C.A., Munger H.M.; Effect of fruit portion stage of ripeness and growth habit on chemical composition of fresh tomatoes; Journal of Food Science; N°41 (1976): 945 – 948.

Brummell D. A.; Cell wall disassembly in ripening fruit; Functional Plant Biology; Vol.33 (2006):103 – 119.

Carlen C., Potel A.M., Bellon C., Ançay A.; Qualité des fraises : effets de la variété, du rapport feuille/fruit, de la période de récolte et du stade de maturité; Vitic. Arboric. Hortic.; Vol.37, N°2 (2005): 87 – 93.

Celso Luiz Moretti, Alessandra L. Araujo, Waldir Aparecido Marouelli, Washington Luiz C. Silva; 1-Methycyclopropene delays tomato fruit ripening; Horticultural Brasileira; Vol.20, N°4 (2002):659 – 663.

Chaib Jamila; Caractérisation des déterminants génétiques et moléculaires de composantes de la texture du fruit de tomate; Thèse de doctorat; Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier; Février 2007.

Chang K.L.B., Tsai G.; Response surface optimization and kinetics of isolating chitin from pink shrimp (*Solenocera melanthero*) shell waste; J. Agric. Food. Chem.; Vol.45 (1997):1900 – 1904.

Chen C., Liao W., and Shih D.Y.C.; Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl chitosan and application to oyster preservation; J. Food Protection N°61 (1998) : 1124 – 1128.

Chen R.H., Jeun Hwang Lin and Toshiro Tsaih; Effect of urea on the conformation and chain flexibility of chitosan molecules with various degree of deacetylation; *Journal of Marine Science and Technology*; Vol.2, N°1 (1994): 1 – 7.

Chen R. H., Chang J. R., and Shyur J. S.; Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan; *Carbohydr. Res.*; N°299 (1997): 287 – 294.

Drake S.R., Fellman J.K., and Nelson J.W.; Postharvest use of sucrose polyesters for extending the shelf life of stored Golden Delicious apples; *Journal of Food Science*; Vol.25, N°5 (1987): 1283 – 1285.

Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F.; Colorimetric method for determination of sugars and related substances; *Anal. Chem.*; Vol.28, N°3 (1956): 350 – 356.

El Ghaouth A., Arul J., Grenier J., and Asselin A.; Antifungal activity of chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits; *Phytopathology*; Vol.82, N°4 (1992a): 398 – 402.

El Ghaouth A., Arul J., Ponnampalam R., and Casteigne F.; Chitosan coating to extend the storage life of tomatoes; *Horticulture Science*; Vol.27, N°9 (1992b): 1016 – 1018.

El Ghaouth A., Arul J., Ponnampalam R.; Coating to reduce water loss and maintain quality of cucumber and bell pepper fruits; *J. Food. Proc. Pres.*; Vol.15 (1991): 359 -368.

Esquet C.; Propriétés structurales et dynamiques des solutions de poly électrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs; Thèse de doctorat; Université Joseph Fourier; Grenoble I (2003).

Falcon A.B., Ramirez M.A., Ramona Marquez, and Marta Hernandez; Chitosan an its hydrolysate at tobacco-phytophthora parasitica interaction; *Cultivos Tropicales*; Vol.23, N°1(2002): 61 – 66.

Falini G., Weiner S., Addadi L.; Chitin-silk fibroin interactions: relevance to calcium carbonate formation in invertebrate; *Calcified Tissue International*; Vol.75, N°5 (2000) : 548 – 554.

Felse P.A., Panda T.; Studies on applications of chitin and its derivatives; *Bioprocess Engineering*; N°20 (1999): 505 – 512.

Felt O., Buri P. & Gurny R.; Chitosan: A unique polysaccharide for drug delivery; *Drug Dev. Ind. Pharm.*; Vol.24, N°11 (1998): 979 – 993.

Fernanda R. De Abreu, Sergio P. Campana-Filho; Preparation and characterization of carboxymethylchitosan polimeros; *Ciência e Tecnologia*; Vol.5, N°2 (2005): 79 - 83.

Fernandez M., Fox P.F.; Fractionation of cheese nitrogen using chitosan; *Food Chemistry*; Vol.58, N°4 (1997): 319 – 322.

Fernandez-Kim S. O.; Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols, Thesis, Louisiana State University (2004).

Fernandez Monagas S.A.; Características hidrodinámicas de carboximetilquitina y carboximetilquitosana; Rev. Cubana. Farm.; Vol.34, N°1 (2000): 6 – 11.

Fernandez Monagas S. A.; Hidrólisis enzimática de carboximetilquitina y carboximetilquitosana; Rev. Cubana. Pharm.; Vol.32, N°2 (1998): 125 – 129.

Illum L., Chatfield S. N.; Vaccine compositions including chitosan for intranasal administration and use thereof; United States Patents; (2002) N° 6,391,318.

Imai Tomoya, Watanabe Takeshi, Yui Toshifumi, Sugiyama Junji; The directionality of chitin biosynthesis: a revisit; Biochem. J.; N°374 (2003): 755 – 760.

Jennifer Ann Ball; Evaluation of two lipid-based edible coatings for their ability to preserve postharvest quality of green bell peppers; Master of Science in Human Nutrition; Blacksburg Virginia; August 1997.

Jen-Kuo Yang, Ing-Lung Shih, Yew-Min Tzeng, San-Lang Wang; Production and purification of protease from *Bacillus subtilis* that can deproteinize crustacean wastes; Enzyme and Microbial Technology; N°26 (2000): 406 – 413.

Jeon Y-J, Shahidi F., Kim S-K; Preparation of chitin and chitosan oligomers and their applications in physiological functional foods; Food Rev. Int.; Vol.16 (2000): 159 – 176.

Jessop N.M.; Biosphère écologie mécanisme de l'adaptation; Edition recherche et Marketing (1973): 98 – 100.

Joel Brugnerotto, Jacques Desbrières, George Roberts, Marguerite Rinaudo; Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography; Polymer; Vol.42 (2001): 9921 – 9921.

Johnson H. M.; Perspectives de marché dans le secteur international du poisson et des fruits de mer; Bureau du commissaire au développement de l'aquaculture.

Jorillier M., Polonovski M.; Traité de biochimie générale; Tome II ; Ed. Masson (1962).

Jozeph Synoweicki, Nadia Ali Abdul Quawi Al-Khateeb; The recovery of protein hydrolysate during enzymatic isolation of chitin from shrimp *Crangon crangon* processing discards; Food Chemistry; Vol.68 (2000): 147 – 152.

Jung B. O., Kim C. H., Choi K. S., Lee Y. M., Kim J. J.; Preparation of amphiphilic chitosan and their antimicrobial activities; Journal of Applied Polymer Science; Vol.72 (1999) : 1713 – 1719.

Kader A.A.; Biochemical and physiological basis for effects of controlled and modified atmospheres on fruits and vegetables; *Food Technol.*; Vol.40 (1986): 99 – 104.

Kader A. A., Zagory D., and Kerbel E.; Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables; *CRC Crit. Rev. Food. Nutr.*; Vol.28 (1989): 1 – 30.

Kamonwan Cucheep, H. Gemma, Sirichai Kanlayanarat; Effects of acid-soluble chitosan on quality of harvested strawberry; *The 5th Asia Pacific Chitin-Chitosan Symposium*; Bangkok; Thailand; March 13 – 15 (2002): 495 – 499.

Kanig J.L., Goodman H.; Evaluation procedures for film-forming materials used in pharmaceutical applications; *J. Pharm. Sci.*; Vol.51 (1962): 77 – 83.

Okamoto Y., Kawakami K., Miyatake K., Morimoto M., Shigemasa Y., Minami S.; Analgesic effects of chitin and chitosan; *Carbohydrate Polymers*; N°49 (2002): 249 – 252.

Ouellet D.; émergence; *Bulletin d'information du centre technologique des produits aquatiques*; Vol.5, N°1, Juillet 2001: 1 – 4.

Ouellet D.; émergence; *Bulletin d'information du centre technologique des produits aquatiques*; Vol.5, N°1, Décembre 2001: 1 – 5.

Oytron A. C., Monteiro Jr, Claudio Airoidi; Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system; *International Journal of Biological Macromolecules*; N°26 (1999): 119 – 128.

Ozogul Yesim; The possibility of using crustacean waste products on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) Feeding; *Turk J. Biol.*; N°24 (2000): 845 – 854.

Park H.J., Chinnan M.S., Shewfelt R.L.; Edible corn-zein film coating to extend storage life of tomatoes; *Journal of Food Processing and Preservation*; Vol.18 (1994): 317 – 331.

Pawadee Mthacanon, Malinee Prasitsilp, Thanawit Pothsree, Junya Pattaraarchachai; Heterogeneous N-deacetylation of squid chitin in alkaline solution; *Carbohydrate Polymers*; Vol.52 (2003): 119 – 123.

Payet L., Ponton A., Agnely F., Colinart P., Grossiord J.L.; Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginat et de chitosane: effet de la température; *Rhéologie*; N°2 (2002): 46 – 51.

Pannisi E.; Sealed in edible film; *Sci. News*; Vol.141 (1992): 12 – 14.

Ramirez M.A., Cabrera G., Gutiérrez A., Y. Tania Rodriguez; Metodologia de obtencion de quitosana a bajas temperaturas a partir de quitina de langosta; *Cultivos Tropicales*; Vol.21, N°1 (2000): 81 – 84.

Ratajaska Maria, Grazyna Strobin, Henryk Struszczyk, Stefan Boryniec, Danuta Ciechanska; Studies on the biodegradation of microcrystalline chitosan in aqueous medium; *Fibres & Textiles in Eastern Europe*; Vol.11, N°1 (2003): 59 – 62.

Redgwell R.J., Fisher M.; Fruit texture, cell wall metabolism and consumer perceptions; Fruit Quality and Its Biological Basis; (2002): 46 – 88.

Reetarani S. Patil, Vandana Ghormade, Mukund V. Deshpande; Chitinolytic enzymes: an exploration; Enzyme and Microbial Technology; N°26 (2000): 473 – 483.

Wanstedt K.G., Scideman S.C., Donnelly L.S., Quenzer N.M.; Sensory attributes of precooked calcium alginate-coating pork patties; J. Food. Protec. Vol.44 (1981): 737 – 801.

Wu A.C.M.; Determination of molecular-weight distribution of chitosan by high-performance liquid chromatography; Methods Enzymol.; Vol.161(1988):447 – 452.

Xie W., Xu P., Wang W., Liu Q.; Preparation and antibacterial activity of water-soluble chitosan derivative; Carbohydrate Polymers; Vol.50 (2002): 35 – 40.

Ylitalo R., Lehtinen S., Wuolijoki E.; Cholesterol-lowering properties and safety of chitosan *Arzneimittelforschung*; N°52 (2002): 1 – 7.

Zhang M., Haga A., Sekiguchi H., Hirano S.; Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombyx mori*) pupa exuvia; International Journal of Biological Macromolecules; N°27 (2000): 99 – 105.

Voisin, H.; Bergstrom, L.; Liu, P.; Mathew, A.P. Nanocellulose-based materials for water purification. *Nanomaterials* 2017, 7, 57. [CrossRef] [PubMed]

Hepel, M.; Zhang, X.M.; Stephenson, R.; Perkins, S. Use of electrochemical quartz crystal microbalance technique to track electrochemically assisted removal of heavy metals from aqueous solutions by cation-exchange composite polypyrrole-modified electrodes. *Microchem. J.* 1997, 56, 79–92. [CrossRef]

Babel, S.; Kurniawan, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review.

J. Hazard. Mater. 2003, 97, 219–243. [CrossRef]

R.Gundogan, B. Acemioglu, and M. Hakki Alma, (2004), Copper (II) adsorption from aqueous herbaceous peat, *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 303-309. 68

S. J. Allen, G. McKay et K. Y. H. Khader (1989). Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution* 56(1), 39-50.

Volesky, B. (2003), Biosorption : Application aspects — Process modeling tools *Hydrometallurgy* 71(1-2), 179-190.

Crini, G., Badot, P.-M., & Morin-Crini, N. (2009). Traitement des eaux par du chitosane: intérêts, méthodes et perspectives. *Techniques de l'ingénieur* (RE-126).

Crini, G., Guibal, E., Morcellet, M., Torri, G., & Badot, P.-M. (2009). Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications. Dans G. Crini, P.-M. Badot, & E. Guibal (Éds.), Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application (pp. 19-54).

Kasaai, M. R. (2008). A review of several reported procedures to determine the degree of Nacetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* , 71, pp. 497–508.

Kasaai, M. R. (2007). Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydrate Polymers* , 68, pp. 477–488.