

N° d'ordre :

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES**

DEPARTEMENT DE CHIMIE



**DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE**

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE ENVIRONNEMENT

THEME

**Extraction et application d'un polysaccharide dans l'élimination
du naphtalène et électrodéposition**

Présenté par : M^{lle} **KEDDAM Katia** et M^{lle} **FERNANE Katia**

Soutenu publiquement, le 09 / 07 / 2018, *devant le Jury composé de :*

| | | |
|---|-----------------------------------|---------------------------|
| M^r MECHOUAT Mourad | MCA UMMTO | <i>PRESIDENT</i> |
| M^{me} ADOUR Lydia | Prof. Université d'Alger 1 | <i>ENCADREUR</i> |
| M^r LATEB Yacine | MAA UMMTO | <i>EXAMINATEUR</i> |
| M^{me} TAOUINT AISSA Nadja | Doctorante UMMTO | <i>INVITEE</i> |

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui on voudrait témoigner toute notre reconnaissance.

On désire tout d'abord adresser toute notre gratitude au professeur ADOUR Lydia d'avoir dirigé ce travail, et on souhaiterait remercier Madame Taouint Aïssa Nadjia pour le temps qu'elle nous a accordé durant le long de notre expérience.

Nous remercions également tous les membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail :

Le président MECHFOUAT Mourad MCA(UMMTO) qui a contribué à la réalisation de ce travail et que nous remercions à cette occasion pour ses judicieux conseils.

Monsieur LATÉB Yacine MAA (UMMTO)

On aimerait remercier grandement les personnes qui nous ont soutenu de loin ou de près : M^{me} MELIL Baya, MAZARI Tassadite, BAAZIZ Bahia et aux personnel du laboratoire UMMTO.

Dédicaces

A l' lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur : Maman que j'adore

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde pour moi : à toi Papa chéri

A ma très chère sœur Fatîha, pour l'aide et le soutien qu'elle m'a témoigné, les mots ne peuvent pas exprimer l'estime que j'ai pour toi.

A mes chers frères Madjid, Amine et Ahcen

A ma chère binôme amie et sœur, Katia

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés et qui m'ont accompagnées durant mon parcours d'études, ma chère cousine Ouïza et mes aimables amies : Nawel, Melissa, Amina et Farida

Katia FERNANE



Dédicaces

C'est avec une immense joie que je dédie ce modeste travail en premier lieu à ma binôme amie sœur, Katia, sans elle rien ne sera fait

A mes respectueux parents, qui m'ont guidé et soutenu tout au long de ma vie

A mes chers sœurs Nawel et Wassila et mon précieux frère Ali

Ma sœur Rosa et son mari Morad

Mes adorables neveux Adem et Ines

A ma grande mère longue vie pour elle

A mes fidèles amis : Amina, Lisa, Farida, Ghiles et Mouh

A toute la promotion chimie environnement 2017/2018

A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Katia KEDDAM



Chapitres I :

Figure I.1 : Structure chimique de la chitine

Figure I .2 : Structure chimique du chitosane.

Figure I.3 : Processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces des crustacés.

Chapitre II :

Figure II.1 : Structure chimique du naphthalène.

Figure II.2 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

Figure II.3: cellule électrochimique

Chapitre III :

Figure III.1: Description du protocole de préparation de chitosane à partir des crevettes grises.

Figure III.2. : Schéma explicatif de la cellule électrochimique

Chapitre IV :

Figure IV.1: micrographie de la Bio I brute (a), déminéralisée 1H (b) et désacétylé 15 jours (c)

Figure IV.2 : micrographie de la Bio II brute (a) et déminéraliser 1 heure (b).

Figure IV.3 : Dosage conductimétrique basique du chitosane {Bio I(a) Bio II (b) et Chit.comm(c)}

Figure IV.4 : Evolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration du chitosane

Figure IV.5: Evolution de la concentration résiduelle en naphthalène (a) et du taux d'abattement (b) en fonction du temps avec des différents chitosane (m=4g, [Napht]=0,2mM, V=50mL)

Liste des figures et des photos

Figure IV.6 : la variation de la capacité d'adsorption des trois chitosane, en fonction du temps de contact

Figure IV.7 : Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo-premier ordre pour les différents chitosane

Figure IV.8 : Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo second-ordre pour Chit.Bio I(a), Chit.Bio II et chit.comm(c).

Figure IV. 9 : Evolution du taux d'abattement en fonction de la masse en adsorbant ($t_{\text{Chit.comm}}=4\text{j}$, $t_{\text{Chit.Bio I et Chit.Bio II}}=5\text{j}$, $[\text{Napht}]=0,2\text{mM}$, $V=50\text{mL}$)

Figure IV.10 : Evolution du taux d'abattement en fonction de la concentration en adsorbat (temps $\text{Chit.Bio I et Chit.Bio II}= 5\text{j}$, $m_{\text{Chit.Bio I et Chit.Bio II}}=1\text{g}$, temps $\text{Chit.comm}=4\text{j}$, $m_{\text{Chit.comm}}=0,5\text{g}$, $V=25\text{mL}$)

Figure IV.11 : Schéma explicatif du phénomène d'électrodéposition du chitosane, avant et après application d'un courant électronique.

Photo IV.1 : Les étapes de l'obtention de la biomasse.

Photo IV.2 : Bio II avant et après la désacétylation

Photo IV.3 : Biomasse après solubilisation

Photo IV.4 : Billes humides préparées

Chapitre I :

Tableau I.1 : La composition des carapaces de quelques crustacés [12]

Tableau I.2 : Exemple de coproduit de crustacés et leur domaine d'utilisation

Tableau I.3 : Les principales sources de chitine

Tableau I.4 : Propriétés chimiques du chitosane [7].

Tableau I.5 : propriétés et domaine d'application du chitosane [9].

Chapitre IV :

Tableau IV.1. Les masses des différentes biomasses après broyage

Tableau IV.2 : les masses après déminéralisation –lavage-filtration

Tableau IV.3 : Les masses des deux biomasses après désacétylation

Tableau IV.4 : Caractérisation physico chimique des biomasses.

Tableau IV.5 : DDA % des différentes biomasses

Tableau IV.6 : Les valeurs de PM des échantillons préparés

Tableau IV.7: masses et tailles des billes formées

Tableau IV.8 : Les paramètres des deux modèles cinétiques

Tableau IV.9 : Les résultats de l'expérience 1 et 2.

Tableau IV.10 : Les résultats des expériences 3 et 4.

Liste des abréviations

[η] : Viscosité intrinsèque

μm : Micromètre.

nm : Nanomètre.

Bio.DM: Biomasse déminéralisée

C_0 : Concentration initiale en adsorbat (mg/l)

C_e : Concentrations à l'équilibre (mg/l)

C_e : concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l)

DDA : Degré de désacétylation

DA : Degré d'acétylation

HAPs : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique.

IR : Infrarouge

K_1 : constante de vitesse du premier degré (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse apparente du second degré (mg/g.min)

KDa : Kilo Dalton

K_1 : constante de vitesse du premier degré (min^{-1})

m : Masse de l'adsorbant (g)

MEB : Microscopie électronique à balayage.

Napht : Naphtalène.

pH : Potentiel d'hydrogène.

PM : Poids moléculaire.

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

Q_t : quantité adsorbée (g/g unité de masse du solvant) à l'instant t.

sol. : Solution

t : temps de contact (min)

TM : taux de minéralisation.

V : Volume de la solution contenant l'adsorbat (l).

Sommair

REMERCIEMENTS

DEDICACE

LISTE DE FIGURES ET PHOTOS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale..... 1

Partie Bibliographique

Chapitre I : La chitine et chitosane d'origine marin..... 2

I.1 Les co-produits des crustacés : leur impact sur l'environnement..... 2

I.2 La composition physico-chimique des carapaces des crevettes..... 2

I.3. la valorisation des carapaces des crevettes 2

I.4. La chitine et le chitosane..... 3

I.5. Caractéristique physico-chimique du chitosane 7

I.6. Propriétés physico-chimiques..... 7

I.7. Propriétés biologiques 8

I.8. Domaines d'application du chitosane 8

Chapitre II : Application du chitosane dans l'élimination du naphtalène et dans l'électrodéposition..... 10

Partie A

II. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques..... 10

II.1. Généralité sur le naphtalène 10

II.2. Propriétés physico-chimique du naphtalène 10

Sommair

| | |
|---|----|
| II.3 .Effet sur la santé humaine..... | 11 |
| II.4. L'adsorption | 11 |
| II.4.1.Généralité sur l'adsorption..... | 11 |
| II.4.2.Types d'adsorption | 11 |
| II.4.3. Mécanisme d'adsorption | 11 |
| II.4.4. Cinétique d'adsorption..... | 12 |

Partie B

| | |
|--|----|
| II.1. Généralité sur l'électrochimie | 14 |
| II.2. L'électrophorèse | 14 |
| II.3. L'électrodéposition..... | 14 |
| II.4. Electrode en chitosane..... | 15 |

Partie Expérimentale

| | |
|--|-----------|
| Chapitre III: Matériels et méthodes..... | 16 |
| III.1. Produits chimiques..... | 16 |
| III.2. Matériel et appareillages | 16 |
| III.3. Méthodes expérimentale et analytiques | 16 |
| III.3.1. Obtentions des biomasses (la carapace brute et carapace déminéralisée)..... | 16 |
| III.3.2.Extraction du chitosane | 17 |
| III.3.3. Analyses physico-chimiques des biomasses..... | 19 |
| III.3.4. Caractérisation du chitosane préparé | 19 |
| III. 3.5. Utilisation de billes de chitosane pour l'élimination du naphtalène | 22 |
| III.3.5.1.Préparation des solutions..... | 22 |

Sommair

| | |
|---|-----------|
| III.3.5.2. Préparation des billes de chitosane..... | 22 |
| III.3.5.3. Protocole de réalisation des expériences..... | 22 |
| III.3.5.4. Dosage du naphthalène par spectrophotométrie UV-Visible..... | 23 |
| III.3.6. Réalisation d'une électroprécipitation | 24 |
| Chapitre IV: Résultats et discussion | 25 |
| IV.1. Préparation de la biomasse marine..... | 25 |
| IV.1.1. Obtention de la chitine et du chitosane..... | 26 |
| IV.1.2. Analyses physico-chimiques de la carapace brute et de la carapace déminéralisée.. | 27 |
| IV.1.3. Caractérisation du chitosane préparé | 28 |
| IV.2. Suivi du phénomène d'adsorption..... | 35 |
| IV.2.1.morphologie des billes | 35 |
| IV.2.2. Effet des paramètres suivis lors de l'adsorption..... | 35 |
| IV.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 37 |
| IV.3. Fabrication des électrodes à base de chitosane..... | 42 |
| IV.3.1 Interprétation des résultats..... | 43 |
| Conclusion et perspective..... | 46 |

REFERENCES

ANNEXES

RESUME

Introduction générale

Introduction générale

Face à un environnement instable et aux progrès technologiques, une prise de conscience nécessaire donne lieu à des développements de produits qui réduisent la pollution et respectent l'environnement.

Les hydrocarbures et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) en particulier sont parmi les polluants les plus nuisibles pour l'environnement, En précisant, le naphthalène est souvent rencontré dans les effluents industriels puisqu'il est très utilisé dans le domaine de la chimie de synthèse (plastifiants, teintures, résines, produit pharmaceutique, désinfectants et préservation du bois).

Face à cette situation préoccupante, la majorité des travaux de recherche en sciences environnementales s'oriente vers la mise en œuvre de procédés innovants pour le traitement de ces polluants non ou peu biodégradables.

Récemment, les recherches ont été orientées vers l'utilisation des produits chitineux tels que la chitine, le chitosane et ses dérivés. Ce sont des biopolymère les plus attractifs, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût. De plus, ils sont biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

L'objectif de ce travail est la valorisation d'un déchet marin par extraction de chitosane, deux applications sont envisagées dans cette partie :

- La première est la modification du chitosane sous forme de billes dans le but d'éliminer un hydrocarbure aromatique polycyclique (naphthalène) par adsorption
- La seconde application est l'élaboration d'une électrodéposition à base du chitosane

. Le présent manuscrit est composé de trois grandes parties :

- ✚ **La première partie** : Une étude bibliographique organisée en deux chapitres :

Chapitre I : La chitine et chitosane d'origine marine

Chapitre II : Formation de billes de chitosane, et leur application : dans l'élimination du naphthalène et dans l'électroprécipitation.

- ✚ **La deuxième partie** : Une application est consacrée à la mise en œuvre expérimentale

- ✚ **Troisième partie** : Destinée à l'exploitation des résultats obtenus et à leurs interprétations. Nous terminerons par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude avec présentation de quelques perspectives.

CHAPITRE I : Chitine et chitosane d'origine marine

Ce premier chapitre touche les différents points essentiels relatifs au processus de valorisation des déchets d'origine marine

I.1. Les coproduits des crustacés et leurs impact sur l'environnement

Les crustacés présentent un intérêt commercial, nutritionnel et économique de grande valeur à l'échelle mondiale. Durant le processus de commercialisation des crustacés, la tête, la queue et la carapace sont généralement enlevées, constituant une biomasse non négligeable de l'ordre de 48 à 56%. Et cette fraction est hautement périssable causant un vrai problème environnemental et sanitaire [2].

I.2. La composition chimique des déchets des crustacés

Les coproduits des crustacés contiennent des composants valorisable, notamment des protéines, des lipides et des minéraux, le tableau suivant résume la composition chimique des carapaces des crevettes.

Tableau I.1 : La composition des carapaces de quelques crustacés [12]

| Composition | Déchets (carapace des crevettes) (%) | Déchets (tête des crevettes) (%) | Déchets de langoustes(%) | Déchets de crabes (%) |
|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Chitine | 27 | 13.5-17.5 | 11-15 | 13-15 |
| Protéines totales | 40 | 28-37.5 | 20-44 | 30.35 |
| Protéines libres | 28 | 20-26 | / | 18-28 |
| Cendre(CaCO₃) | 33 | 25-27 | 40 | 50 |
| Matières solubles et autre | 0 | 32,5 | 4 | 0-7 |

I.3. La valorisation des carapaces des crevettes

Afin de limiter la production de déchets de crustacé, il s'avère très intéressant de trouver une voie de valorisation leur procurant une plus-value. En effet, grâce aux progrès techniques et au développement des marchés, il est maintenant possible, de transformer ce flux de déchets en produits utiles et commercialisable. Le tableau ci-dessous donne quelque coproduit de crustacé et leur utilisation.

Tableau I.2 : Exemple de coproduit de crustacés et leur domaine d'utilisation

| Coproduit | Utilisation |
|--------------------------|--|
| Chitine/chitosane | -Alimentation (agent de conservation, clarification de jus...) -Cosmétique (propriété hydratante pour la peau et les cheveux) -Environnement (capteur de métaux lourds, de teintures et traitement des boues...) |

| | |
|--|---|
| Pigments | -Alimentation (l'astaxanthine est utilisée comme colorant alimentaire) -Alimentation animale (pour l'aquaculture de salmonidés) -Nutraceutiques (propriétés biologiques) |
| Huile de crevettes | -Supplément (la concentration élevée en acides gras oméga-3 est recherchée pour le marché des suppléments) -Alimentation animale (la concentration élevée en astaxanthine est recherchée pour l'aquaculture de salmonidés) |
| Extraits de crustacés | -Alimentation (utilisés principalement dans la cuisine asiatique) -Alimentation animale (pate de crevette utilisée comme complément protéique). |
| Farine (protéines) | -Alimentation animale (aquaculture) |
| Hydrolysats (peptides/peptones) | -Alimentation animale (aquaculture) -Nutraceutiques |

I.4. Chitine et chitosane

La Chitine et le chitosane sont deux polymères d'origine naturelle. Issus du milieu marin, ils sont par leur abondance et rôles dans le règne animal, l'équivalent de la cellulose dans le règne végétal.

I.4.1. Historique

En 1799, l'anglais Hachett se rendit compte qu'après déminéralisation des carapaces, on obtenait un matériau souple résistant à la dégradation chimique et qui gardait dans les moindres détails, la forme et les caractéristiques de la carapace. Ce n'est que plus tard que cette matière fût identifiée comme haut polymère et baptisée chitine du terme grec "*chiton*", signifiant "*côte de maille*".

Le chitosane, dérivé désacétylé de la chitine, est décrit pour la première fois en 1811 par Henri Braconnot, nommé ainsi en 1823 par Auguste Odier. En 1884, la chitine est isolée, mais ce n'est qu'en 1930 que sa structure chimique est établie par Zeichmeister et Zoth [8].

I.4.2. Sources de la chitine et du chitosane

La Chitine est avec la cellulose, l'un des polymères les plus abondants sur terre [18]. Par contre le chitosane (dérivé désacétylé de la chitine) ne se trouve que rarement dans la nature. Il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons les Zygomycètes, et chez quelques insectes.

Les différentes sources et teneur de la chitine sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Les principales sources de chitine

| SOURCES | SITES DE PRÉSENCE | TENEUR EN CHITINE (%) |
|---------------------|---|---|
| CHAMPIGNONS | | 2,9 - 20,1(*) |
| Ascomycètes | Paroi cellulaire | (*) par rapport à la masse sèche de la paroi cellulaire |
| Basidiomycètes | Mycélium | |
| Phycomycètes | Tige Spore | |
| ALGUES | Paroi cellulaire | |
| Chlorophycées | | Faible |
| Diatomées marines | | |
| CNIDAIRES | | 3 – 30 |
| Anthozoaires | Capsule d'œufs | |
| Hydrozoaires | Membranes internes et médianes | |
| BRACHIOPODES | | 4 – 29 |
| Articulés | Cuticules | |
| Inarticulés | Cuticules et coquilles | |
| MOLLUSQUES | | |
| Polyplacophores | Coquille et dents | |
| Gastéropodes | Coquille, dents et plaque stomacale | 6 – 40 |
| Céphalopodes | Coquille, plume et dents | |
| Lamellibranches | Coquille | |
| ARTHROPODES | | 2 – 72 (#) |
| Crustacés | Exosquelette, membrane entre les segments, cuticule | (#) par rapport à la masse organique sèche de cuticule |
| Insectes | | |
| Arachnides | | |
| POGONOPHORES | Tubes | 33 |

I.4.3. Structure de la chitine et du chitosane

- a) **La chitine** : C'est un polymère constitué d'unités de répétition N-acétylglucoamine avec des liaisons β -(1 \rightarrow 4), sa structure est présentée dans la figure I.1.

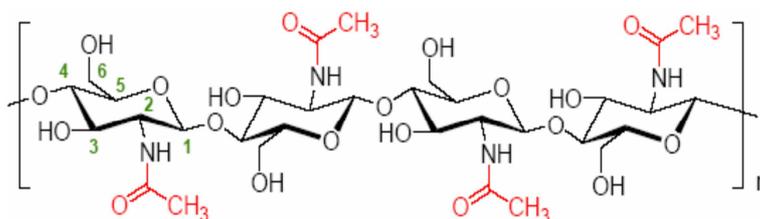


Figure I.1 : Structure chimique de la chitine

- b) **Le chitosane** :

Le chitosane est un polyoside composé de la distribution aléatoire de D-glucosamine lié en β -(1-4) et de N-acétyl-D-glucosamine (figure I.2) [5]. Comporte plus d'un centre réactif, grâce à ses fonctions alcool et amine [19].

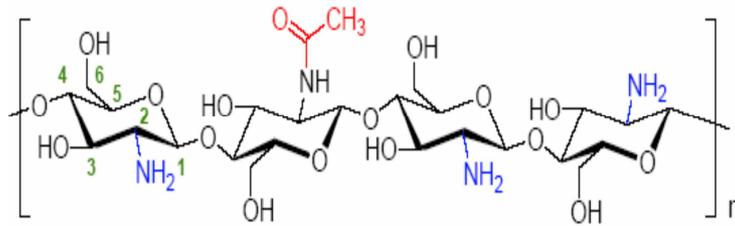


Figure I.2 : Structure chimique du chitosane.

I.4.4. Production de la chitine et du chitosane

I.4.1.1. Production de la chitine

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent en une:

- a) **Déminéralisation** : C'est une étape qui consiste à éliminer la matière minérale liée à la chitine. Elle se fait par hydrolyse acide.
- b) **Déprotéinisation** : C'est une étape qui consiste à éliminer les protéines liées à la chitine. Elle se fait par hydrolyse basique.
- c) **Blanchiment (ou décoloration)** : C'est une étape qui vise à éliminer les pigments qui sont liés à la chitine.

I.4.2. Production de chitosane

La chitine subit une désacétylation pour obtenir le chitosane, qui consiste en une hydrolyse des fonctions amide des unités acétylées. Elle se fait soit par voie chimique, à haute température par une base concentrée (soude par exemple), ou par voie enzymatique avec la chitine-désacétylase.

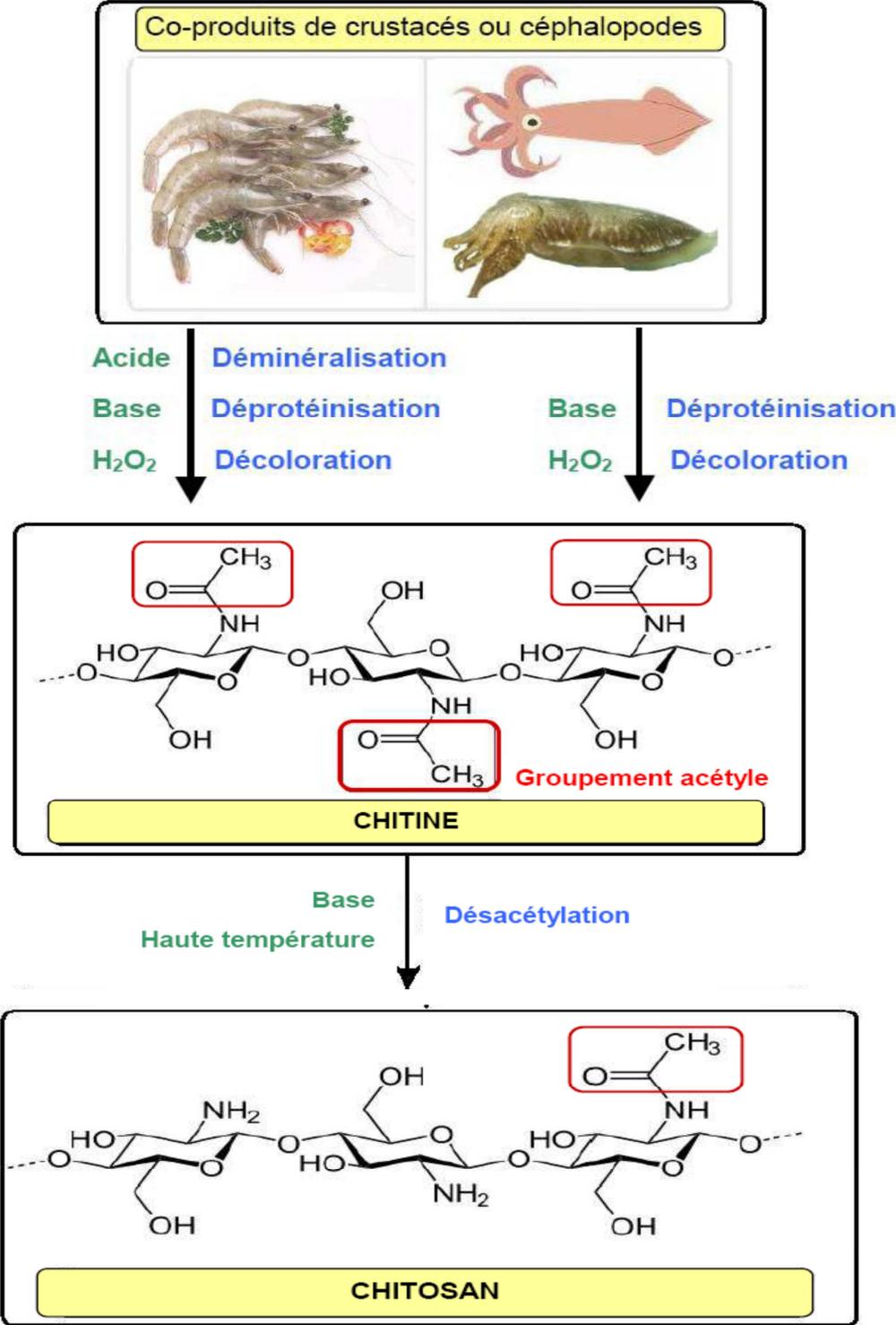


Figure I.3 : Processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces des crustacés.

I.5. Caractéristique physico-chimique du chitosane

I.5.1. Le degré de désacétylation (DDA) ou le degré d'acétylation (DA)

Le degré de désacétylation (DDA) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyl. Il influe sur toutes les propriétés physicochimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité...), peut être obtenu par titrage volumétrique, par des méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge (IR), l'ultraviolet.

I.5.2. La viscosité

Seul ici le chitosane est concerné par la viscosité en solution, la chitine étant insoluble. La viscosité des solutions de chitosane est sous la dépendance de la longueur de chaîne polymère mais également du DDA, de la nature des solvants, du pH, du PM, et de la température. Ce paramètre est déterminé par viscosimètre [1].

I.5.3. Le poids moléculaire (PM)

Dépend essentiellement de la masse du monomère et du nombre de monomère que constitue le polymère. La détermination du PM du chitosane se fait par la relation de *Mark-Houwink* [10].

$$[\eta] = k \cdot (\text{PM})^a \quad (\text{éq I.1})$$

Où $[\eta]$: viscosité intrinsèque PM: Poids moléculaire moyen

a et k : Constantes dépendantes du système solvant/ soluté et de sa température

I.5.4. La solubilité

La chitine native est insoluble dans l'eau et dans la presque totalité des solvants organiques. Le chitosane est soluble sous sa forme saline dans les milieux aqueux pour des pH inférieurs à 6-6.5. Il est également remarquablement soluble dans les milieux hydro organiques ce qui accroît l'intérêt et favorise sa réactivité.

I.6. Propriétés physico-chimiques

Le chitosane est parfaitement stable [15] en phase solide. Il est en équilibre avec la pression atmosphérique normale et sa teneur en humidité se situe entre 10 et 14 %.

C'est un matériau non-poreux ayant des formes physiquement modifiées [5].

Tableau I.4: Propriétés chimiques du chitosane [7].

| Propriétés chimiques du chitosane |
|---|
| Polyamine cationique |
| Haute densité de charge à pH < 6.5 |
| Adhère aux surfaces chargées négativement |
| Forme des gels avec des polyanions |
| Polyélectrolyte de haut poids moléculaire et linéaire |
| Viscosité de faible à élevée |
| Chélate certains métaux de transition |
| Accessible aux modifications chimiques |
| Groupements aminés et hydroxyles réactifs |

I.7. Propriétés biologiques

Le chitosane est non toxiques, biodégradables et biocompatible. Il possède un caractère antithermogénique, hémostatique et anti tumorale [5]. Il ne présente, par contre, aucun comportement antigénique. Le chitosane est également antifongique, antibactérien et un très bon cicatrisant [14].

I.8. Domaines d'application du chitosane

La chitine et le chitosane ont des applications étendues et très diverses comme dans les industries d'alimentation, de textile et de produits de beauté, en plus des applications environnementales et biomédicales. Le tableau suivant présente quelques applications chitine et du chitosane.

Tableau I.5 : propriétés et domaine d'application du chitosane [9].

| Propriétés | Domaines D'application | Applications |
|---|------------------------|---|
| Propriétés chimiques • Polyamine linéaire • Réactivité des groupements amino • Réactivité des groupements Hydroxyle | Agriculture | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Enrobage des semences ▪ Alimentation des volailles ▪ Fertilisant |
| | Alimentaire | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Additifs alimentaires (liant, émulsifiant, stabilisant..) ▪ Clarification des boissons |

| | | |
|--|--|---|
| <p>Propriétés polyélectrolytes (en milieu acide)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Polymère cationique • Excellent flocculant • Adhésion à des surfaces chargées négativement <p>Propriétés Biologiques</p> <ul style="list-style-type: none"> • Biocompatibilité - Non toxique - Biodégradable • Bioactivité - Accélère la cicatrisation des plaies - Réduit le niveau de cholestérol - Stimule le système immunitaire <p>Propriétés chélatantes</p> <p>Propriétés filmogènes</p> <p>Propriétés de rétention d'eau</p> <p>Propriétés antifongiques</p> | <p>BIOMÉDICAL</p> | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Agent hémostatique, bactéristatique, ▪ Vaisseaux sanguins artificiels ▪ Gel dentaire ▪ Lentille cristalline (ophtalmologie) ▪ Réduction du taux de cholestérol ▪ Peaux artificielles ▪ Pansements ▪ Accélération de la cicatrisation des blessures |
| | <p>COSMÉTIQUE</p> | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Agent de liaison dans les crèmes ▪ Émulsifiant ▪ Humidifiant ▪ Soins capillaires |
| | <p>ENVIRONNEMENT (Traitement des eaux usées et des déchets)</p> | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Purification des eaux par floculation ▪ Formation de complexes avec les métaux |
| | <p>AUTRES</p> <p>Acoustique</p> <p>Biotechnologie</p> <p>Industrie papetière</p> <p>Textile</p> <p>Photographie</p> | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Membrane des hauts-parleurs ▪ Immobilisation des cellules et des enzymes ▪ Additifs (impermeabilisant...) ▪ Films |

CHAPITRE II : Application du chitosane dans l'élimination de naphthalène et dans l'électroprécipitation

Ce chapitre se divise en deux parties, dans la première nous avons rassemblé certaines données bibliographiques sur le naphthalène ainsi que quelques notions du processus d'adsorption, dans la seconde partie nous avons donné quelques généralités électrochimiques.

Partie A

II. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les HAPs sont une sous-famille des hydrocarbures aromatiques, c'est-à-dire des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène mais dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques condensés. Ce sont des polluants semi-volatiles qui se partagent entre les phases gazeuses et liquides selon leur constante de Henry (K_H). Ce sont des molécules neutres très peu solubles dans l'eau [6].

Ils sont des constituants naturels du charbon et du pétrole, ou qui proviennent de la combustion incomplète de matières organiques telles que les carburants, le bois, le tabac. Depuis de nombreuses années, les HAPs sont très étudiés car ce sont des composés présents dans tous les milieux environnementaux et qui montrent une forte toxicité. D'ailleurs, c'est une des raisons qui ont conduit à leur ajout dans la liste des polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA)

II.1. Généralité sur le naphthalène

Le naphthalène est l'un des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) possédant deux noyaux benzéniques. C'est l'un des composés les plus volatils de cette famille chimique.

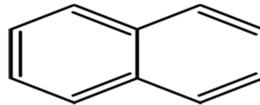


Figure II.1 : Structure chimique du naphthalène.

II.2. Propriétés physico-chimique du naphthalène

Propriétés physiques

- ° T^{re} de fusion 80.2°C
- ° T^{re} d'ébullition 217.96°C
- ° Solubilité dans éthanol, éther, chloroforme, acide acétique, acide chlorhydrique, et dans les huiles
- ° Masse volumique 1.14 g/cm^3
- ° T^{re} d'auto-inflammation 567°C

Propriétés chimiques

- ° Formule brute $\text{C}_{10} \text{H}_8$
- ° Masse moléculaire 128.1705 g/mol
- ° Décomposition thermique donne naissance à des gaz et vapeurs toxiques
- ° Il réagit violemment avec les oxydants forts, l'anhydride de chromique, le chlorure d'aluminium et le chlorure de benzoyle.

II.3. Effet sur la santé humaine

- lors de l'exposition, il a été admis qu'il pourrait être absorbé à travers le tractus gastro-intestinal, le tractus respiratoire et la peau.
- L'ingestion est suivie de troubles digestifs (nausées, vomissements, douleurs abdominales et diarrhées).
- Les doses importantes sont susceptibles de survenir à des troubles de conscience pouvant conduire au coma convulsif.

II.4. L'adsorption

II.4.1. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide ; c'est-à-dire entre l'adsorbat (soluté) et l'adsorbant (le solide). C'est une opération physique de séparation des mélanges qui permet l'élimination d'une substance [4].

II.4.2. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- ◆ **Adsorption physique (ou la Physisorption) :** Est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée
- ◆ **Adsorption chimique (ou chimisorption) :** L'adsorption chimique est irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation.

II.4.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule en 3 étapes :

- a) **Diffusion externe :** Transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant
- b) **Diffusion interne :** les particules d'un fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- c) **Diffusion de surface :** Fixation des molécules sur la surface des pores.

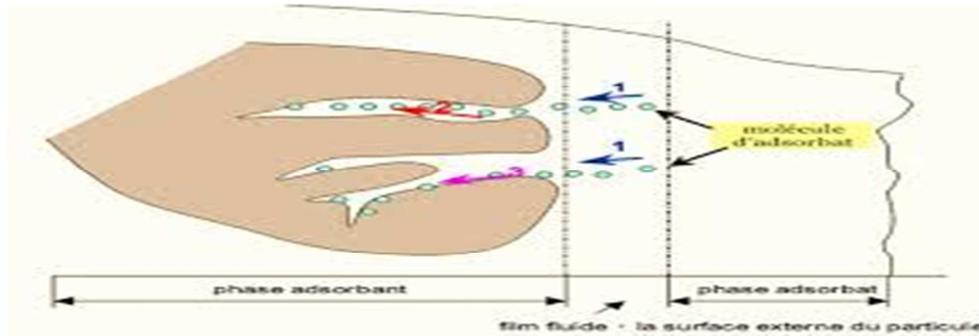


Figure II.2 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

II.4.4. Cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont comme suit [13] :

a) **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre** : Le modèle cinétique du premier ordre se traduit par l'équation de Lagergren de formule suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{éq II.1})$$

$$\text{Avec : } Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{éq II.2})$$

Avec :

Q_e : Quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale en adsorbat (mg/l).

C_e : Concentrations à l'équilibre (mg/l).

V : Volume de la solution contenant l'adsorbat (l).

m : Masse de l'adsorbant (g).B

L'intégration de l'équation (II.1) donne [4]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (\text{éq II.3})$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse du premier degré (min^{-1})

t : temps de contact (min)

Q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche

Q_t : quantité adsorbée (g/g unité de masse du solvant) à l'instant t.

b) Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{éq II.4})$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(K_2 Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e}$$

(éq II.5)

Avec :

K₂ : constante de vitesse apparente du second degré (mg/g.min),

Q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

Q_t : quantité adsorbée par le matériau à l'instant t (mg/g)

Le tracé de **t/Q_t** en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation **Q_e** [4].

Partie B

Cette partie donne une aperçue sur quelques notions électrochimiques.

II.1 Généralité sur l'électrochimie

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique : électrodes ; ionique : solutions) lors du transfert de charge composé d'un ou plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modifications des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées entre autres).

II.2. L'électrophorèse

L'électrophorèse est une méthode de séparation de particules chargées électriquement dans une solution colloïdale conductrice par migration différentielle sous l'action d'un champ électrique.

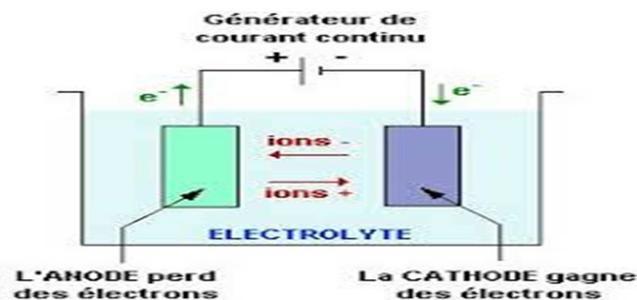


Figure II.3: cellule électrochimique

II.3. L'électrodéposition:

Un courant électrique est établi, à travers une solution électrolytique contenant des ions à déposer, entre une électrode et le substrat. Le dépôt résultant de ce courant électrique ne peut se réaliser que si une couche adéquate est présente à la surface du substrat. Le dépôt va seulement s'effectuer sur les parties du substrat recouvertes de cette couche initiale. Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques μm .

II.4. Electrode en chitosane

La capacité de créer des dispositifs (par exemple, des biocapteurs, des microréseaux) nécessite des méthodes pour contrôler avec précision les surfaces. De nouvelles méthodes ont été développées tel que l'application de tensions dans le but d'assembler des particules colloïdales, des protéines, et des cellules sur des surfaces d'électrode.

L'électroprécipitation du chitosane fournit un moyen contrôlable pour assembler des matériaux biologiques et des nanoparticules.

CHAPITRE III : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude. Dans un premier temps, nous présentons les réactifs chimiques, puis nous décrivons la procédure permettant l'extraction du polysaccharide, suivi d'une description de la méthode de traitement de notre polluant. La dernière partie est consacré au protocole suggéré afin d'assembler électrode et polysaccharide.

III.1. Produits chimiques

- Acétone VWR PROLABO (densité 0,792)
- Hydroxyle de sodium NaOH SIGMA-ALDARICH[®] (P=98-100%)
- Acide chlorhydrique HCl SIGMA-ALDARICH[®] (P=36-38%, $\rho=1,2\text{g/ml}$)
- Acide acétique 99-100% de pureté de marque SIGMA-ALDARICH[®]
- Le chitosane commercial SIGMA-ALDARICH[®].
- Naphtalène BIOCHEM Chemopharma
- Ethanol Riedel-de Haen (P= 96%)

III.2. Matériels et appareillages

- La balance Sartotius, BP121S (Max 120g, d=0,1mg)
- Le tamis de $\phi 200 \times 50-0,85/0,5$ N.O 20
- Mortier
- Four à moufle (30-3000°C) Linn High Therm.
- Verreries courantes de laboratoire: fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, éprouvettes, tubes à essai, flacons, pissettes, barreau magnétique...
- Conductimètre WTW Profi-Lab
- pH-mètre HANNA instruments (HI 2210 pH Meter)
- Étuve réglable MEMMERT
- Plaque chauffante et agitateur magnétique IKA[®] RH basic 2
- Pied à coulisse digital STAINLESS HARDENED (mm/inch).
- Appareil UV-visible mini-1240
- Une seringue, une épicroânienne (19 G)
- Electrode en platine vitreux
- Electrode en graphite vitreux
- Générateur DC CURENT GENERATOR
- Multimètre

III.3. Méthodes expérimentales et analytiques

III.3.1. Obtention des biomasses (la carapace brute et carapace déminéralisée)

Tout d'abord, un décorticage manuel a été effectué. Ensuite, les carapaces passent par un prétraitement physique qui est le lavage énergétique, celui-ci consiste à faire bouillir la biomasse pendant une heure afin d'éliminer les résidus organiques. Après quoi ils sont lavés

une se seconde fois, on sépare les carapaces en deux biomasse, la carapace (Bio I), les têtes et les antennes (Bio II), puis faire séchés à l'étuve à 163°C pendant une heure.

Après séchage, les carapaces subissent le quenching, qui consiste à placer les carapaces, dans une étuve à 80°C pendant 48 heures, ce traitement permet de casser la structure cristalline de la chitine contenue dans la carapace, facilitant ainsi son extraction ainsi que sa transformation. Elles sont, ensuite, rapidement plongées dans un bain de glace et d'acétone. Cette étape de traitement facilite le broyage.

III.3.2. Extraction du chitosane

Afin d'optimiser les conditions d'obtention du chitosane, nous avons opté à suivre la cinétique de désacétylation de la biomasse marine pendant plusieurs jours, suivie d'une déminéralisation puis d'une décoloration. Les étapes explicatives sont les suivantes :

- a. **La déminéralisation:** réalisée suivant les travaux de thèse de [3], à savoir rapport solide/solvant égale à 1/15 (g/ml) avec 1,5N HCl au bout de 1 heure et à température ambiante. Les échantillons obtenus sont nommés **Bio.DM I et Bio.DM II**.
- b. **Le blanchiment :** c'est une décoloration des masses déminéralisées, durant ce processus les masses sont émergées dans de l'acétone à la température ambiante, puis rincé à l'eau distillée.
- c. **La désacétylation :** Afin d'optimiser le produit désiré, des quantités identiques de chitine (Bio (I) et (II)) ont été mis en suspension dans un volume donné de NaOH à 40% dans des flacons de 100ml étuvés pendant plusieurs jours à une température de T, sous une agitation manuelle périodique. 10 échantillons ont été préparés pour chacune des biomasses.

Les échantillons sont ensuite filtrés et lavés à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis laissés sécher à l'air libre

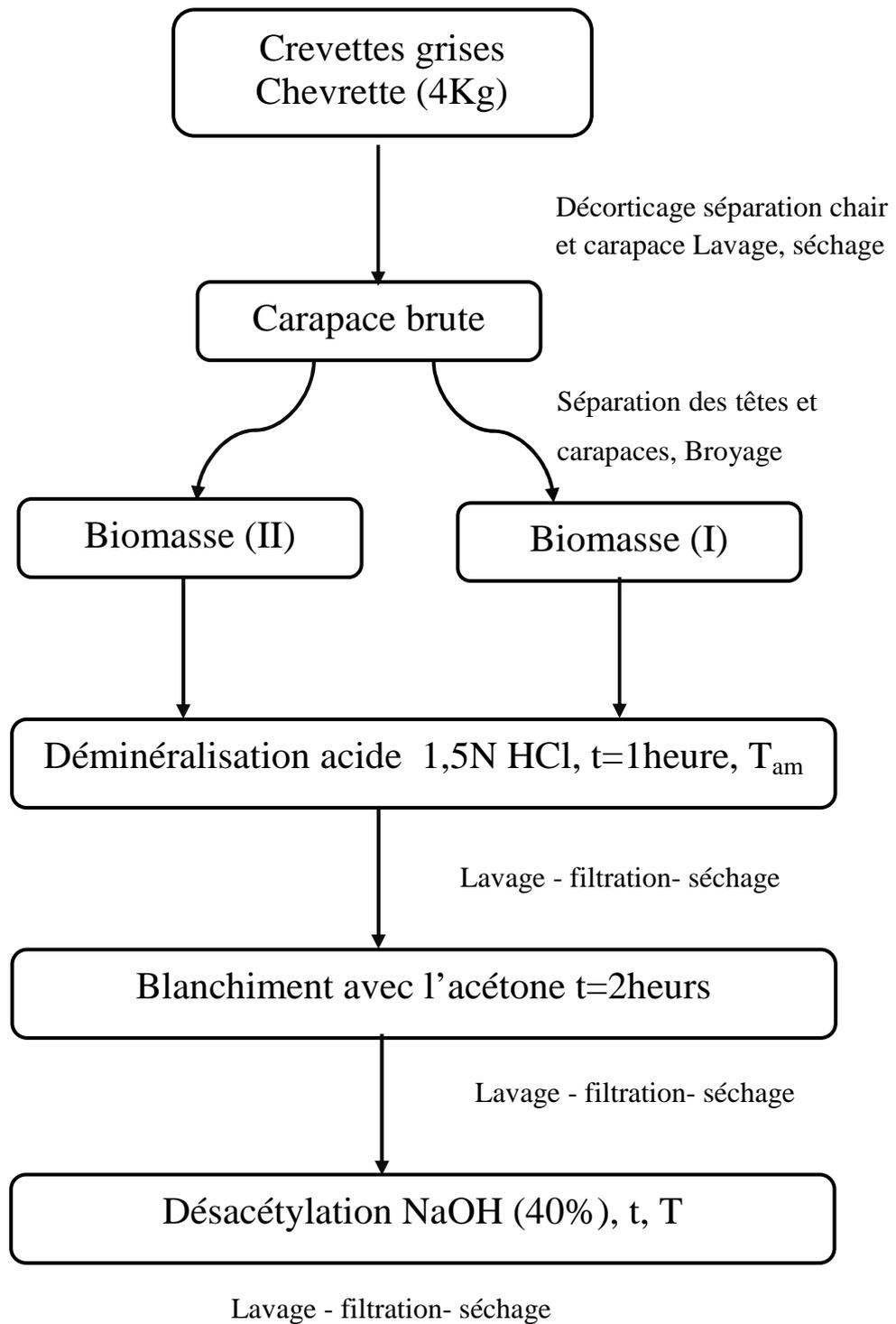


Figure III.1: Description du protocole de préparation de chitosane à partir des crevettes grises.

III.3.3. Analyses physico-chimiques des biomasses

- a. Détermination du pH à 10% (masse/volume) :** 1g de chaque échantillons sont mis à macérer dans 10ml d'eau distillée pendant 1 heure. La valeur du pH est déterminée à l'aide d'un pH-mètre.
- b. Détermination du taux de cendres :** Le taux de cendres correspond au pourcentage de la matière minérale présente dans la carapace. Le principe repose sur l'incinération de 1g de carapace à 900°C pendant 2,5 heures dans un four à moufle. Le taux de minéralisation (TM) se calculera par :

$$TM = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 100 \quad (\text{éq III.1})$$

- M_0 : masse du creuset vide (g)
- M_1 : masse du creuset avec la prise d'essai (g)
- M_2 : masse du creuset avec les cendres (g)

III.3.4. Caractérisation du chitosane préparé

- a. Test de solubilité dans l'acide dilué :** L'une des caractéristiques du chitosane par rapport à la chitine est sa solubilisation en milieu acide dilué, l'acide le plus fréquemment utilisé est l'acide acétique.

Dans cette étude, le test a été effectué en dissolvant 50 mg de chaque échantillon dans 50 ml d'acide acétique à 1%.

- b. Caractérisation par micrographie MEB :** La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique qui consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Cette technique donne des informations sur relief de l'échantillon, la morphologie de graines et leur agencement.

Les échantillons séchés et broyés (**Bio.Brute I, Bio.Brute II, Bio.DM I, Bio.DM II**) sont observés grâce à un microscope électronique à balayage PHILIPS ESEM XL 30 sous une tension allant de 10 à 25 KV et à différents grossissements de 100 à 500 μ m.

- c. Détermination de degré de désacétylation (DDA) par dosage conductimétrique**

Cette analyse a été effectuée par :

- Une solubilisation totale de 150 mg de chaque échantillon du chitosane dans 10 ml de HCl 0,1N
- Un ajustement du volume de chaque solution à 200 ml avec de l'eau distillée;
- Un titrage de chaque solution de chitosane, tout en l'agitant, avec une solution de NaOH de 0,1N.
- Une mesure de la conductivité de chaque solution après chaque ajout de NaOH.

Le degré de désacétylation (DDA) a été calculé par la formule (1) où N représente la normalité de la solution de NaOH (N) ; V2 et V1 les volumes équivalents de NaOH comme représenté dans la figure ; m la masse de l'échantillon (g) ; 203 (g/mol) la masse moléculaire du monomère acétylé et 42 (g/mol) la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé [20].

$$DDA = \frac{203 \times (V_2 - V_1) \times N}{m + 42 \times (V_2 - V_1) \times N} \times 100 \quad (\text{éq III.2})$$

Avec :

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

d. Détermination du poids moléculaire par viscosimétrie

Le poids moléculaire des échantillons préparés est calculé à partir de sa viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ en appliquant la relation de [11].

$$[\eta] = K \times PM_v^a \quad (\text{éq III.4})$$

$[\eta]$: viscosité intrinsèque (dl.g^{-1}). PM_v : Poids moléculaire moyen viscosimétrique du polymère (KDa).

K et a: paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

Dans notre étude, on a utilisé le solvant acide acétique; $T=30^\circ\text{C}$; $a=0,72$; $K=4,74 \times 10^{-5} \text{g.dl}^{-1}$) [11].

On détermine $[\eta]$ en calculant :

En premier, la viscosité relative par la mesure du temps d'écoulement de la solution d'échantillon et celle du solvant. Ainsi, elle s'écrit : $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$

Chapitre III : Matériels et méthode

t : temps d'écoulement de la solution de chitosane de concentration C_i

t_0 : temps d'écoulement du solvant.

La mesure du temps a été effectuée en suivant les étapes expérimentales suivantes :

- Dissoudre 1g d'échantillon dans 100 mL d'une solution d'acide acétique à 1% (solution mère).
- A partir de la solution mère, préparer 05 solutions diluées de chitosane dans de l'acide acétique (1%) à des teneurs suivantes (g.dl^{-1}) : $C_1=0,1$; $C_2=0,08$; $C_3=0,06$, $C_4=0,04$, $C_5=0,02$.
- Verser le contenu de chaque solution dans le viscosimètre ;
- Mesurer le temps d'écoulement du solvant (CH_3COOH) et de chacune des solutions.

En second, la division du logarithme de cette valeur par la concentration de la solution de chitosane (g.dl^{-1}), on obtient ce que nous appelons la viscosité inhérente :

Ainsi, pour différentes concentrations de chitosane, on obtient donc différentes valeurs de viscosités inhérentes. Le tracé des viscosités inhérentes en fonction des concentrations donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

III.3.5. Utilisation des billes du chitosane dans l'élimination de naphthalène

L'adsorbat : Le naphthalène est choisi comme molécule adsorbat en raison de son caractère nocif, ainsi que sa stabilité en solution aqueuse et la facilité de son dosage dans l'eau par spectroscopie UV-visible.

L'adsorbant : Au cours de ce travail, nous avons utilisé comme adsorbant le chitosane que nous avons préparé (Chit.Bio I et Chit.Bio II) ainsi que le Chit.comm, qui est un polysaccharide non toxique, biocompatible et biodégradable.

III.3.5.1. Préparation des solutions

Préparation de la solution de Naphthalène : Une solution mère de concentration 0.39mM a été préparée en dissolvant 0.1 g de naphthalène dans 20mL d'éthanol puis ajusté avec de l'eau distillée jusqu'à un volume final de 2000 mL. Le mélange est agité et chauffé ($T= 35^{\circ}\text{C}$) pendant 7 heures.

Une série d'étalons de concentrations fixées dans le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert est ensuite préparée afin d'établir la courbe d'étalonnage (figure 2 de l'annexe)

Solution de chitosane : La solution a été préparées en dissolvant une masse de 0,6g de chaque échantillons (Chit.Bio I et Chit.Bio II et Chit.comm) dans un volume de $V= 40\text{mL}$ d'acide acétique, le mélange est maintenu sous une agitation moyenne pendant 3 heures.

III.3.5.2 Préparation des billes de chitosane

Le gel obtenu est introduit dans une seringue liée à une épicroñienne (19G), puis versé goutte à goutte dans le NaOH à un débit lent de sorte à avoir des billes de gel de même taille. Les billes sont laissées dans le bain de soude pendant une nuit. Elles sont ensuite séparées de la solution, puis lavées avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

III.3.5.3. Protocole expérimental

Une étude sur l'effet des paramètres opératoires tels que le temps de contact, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale a été effectuée. Afin d'optimiser chaque paramètre, on fait varier un en maintenant constants les autres.

- A. L'effet du temps de contact :** une masse équivalant d'adsorbant de chaque biomasse est mis en contact avec un volume de 50mL de solution de naphthalène de concentration donnée. une analyse par spectroscopie UV-Visible est effectuée pour chaque prélèvement à chaque intervalle de temps.
- B. Effet de la masse d'adsorbant :** des masses variables d'adsorbant ont été mis en contact dans un volume de 50mL de solution de naphthalène de concentration donnée.
- C. Effet de la concentration de l'adsorbant :** une masse donnée d'adsorbant a été mis en contact avec une solution de naphthalène (V=25mL) des concentrations variables.

L'absorbance a été mesurée après une durée déterminée et le passage de l'absorbance à la concentration de la solution analysée est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage.

III.3.5.4. Dosage du naphthalène par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est la technique utilisée pour le dosage, elle consiste à faire passer un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ d'intensité I transmise par la solution. Le dosage du naphthalène a été effectué à la longueur d'onde d'adsorption maximale de 275nm.

III.3.6. Réalisation d'une électroprécipitation

Protocole expérimental

Deux solutions de chitosane (Chit.Bio I) de 1% P/V d'eau distillée ont été préparées :

- Avec l'ajout de quelque goutte de HCl (sol.1).
- Ajout de quelque goutte d'acide acétique (sol.2).

Le pH des solutions était de 4,6.

La cellule électrochimique est réalisée en reliant un générateur de courant continu à deux électrodes, ces dernières sont immergées dans la solution préparée, comme indiqué dans le schéma ci-dessous :

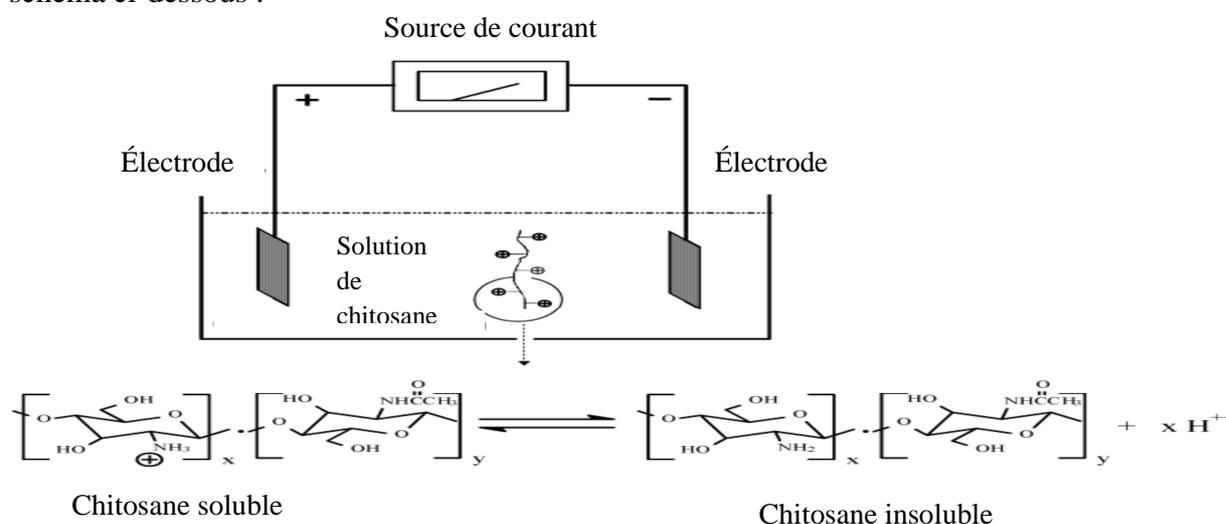


Figure III.2. : Schéma explicatif de la cellule électrochimique

Quatre expériences ont été réalisées :

1. Deux électrodes, non connectées à une alimentation, ont été immergées dans la solution de chitosane préparé (sol.1 puis dans sol.2).
2. Deux électrodes ont été immergées une fois dans la sol.1, une fois dans la sol.2, avec l'application d'une tension (5,2V).
3. Une tension cathodique de 5,2V est appliquée sur une électrode en graphite, et une tension anodique sur une électrode en platine, immergées dans la sol.1.
4. Une tension cathodique de 5,2V est appliquée sur électrode en platine, et une tension anodique sur une électrode en graphite, immergées dans la sol.1.

Après 30 minutes, les électrodes ont été retirées de la solution, rincer à l'eau distillée et sécher.

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

Ce chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus au cours de notre étude ainsi que leur interprétation et discussion. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats relatifs de la préparation de notre produit (chitosane). Puis en second lieu on exposera les résultats de l'élimination du naphthalène par les billes de chitosane. On clôturera par les observations notées lors de l'électroprécipitation du polysaccharide.

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1: Préparation de la biomasse marine

Après le traitement physico-chimique effectué sur les carapaces on a obtenu les résultats suivants :



a) *Crevettes*



b) *Carapaces dans le bain d'acétone*



c) *Broyage*



d) *Biomasse finale*

Photo IV.1 : Les étapes de l'obtention de la biomasse.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1. Les masses des différentes biomasses après broyage

| Masse(g) | Carapace (Bio I) | Antennes, pattes queues et têtes (Bio II) |
|----------|------------------|---|
| | 114.62 | 139.666 |

IV.1.1.Obtention de la chitine et du chitosane

➤ L'étape de déminéralisation et blanchiment

Après l'obtention de la biomasse brute ,70g de chaque biomasse été mise avec 1050 mL de HCl pendant 1h, suivie d'un blanchiment qui s'effectue dans l'acétone pendant 2h les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2 : les masses après déminéralisation –lavage-filtration

| | Bio I | Bio II |
|--------------------|---------|---------|
| Masse initiale (g) | 70 | 70 |
| Masse finale (g) | 27.8549 | 31.9612 |

Cette diminution des masses remarquées dans les résultats est expliquée par la solubilisation des minéraux incrustées et des pigments présents dans le polysaccharide, ainsi par la perte de masse lors de lavage et la filtration.

➤ L'étape désacétylation :

La désacétylation de la chitine brute a été effectuée à une température $T=35^{\circ}\text{C}$ pendant 15 jours



Photo IV.2 : Bio II avant et après la désacétylation

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.3

| Masse (g) | Biomasse 1 | | Biomasse 2 | |
|-----------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| | Masse initiale | Masse finale | Masse initiale | Masse finale |
| | 10 | 3.3998 | 10 | 2.4746 |

Tableau IV.3
: Les masses des deux biomasses après désacétylation

es des deux biomasses après désacétylation

Une perte importante de masse est constatée dans le produit final cela est due à la réaction produite entre les groupements acétyles et la soude de forte concentration. Une perte de 75% est estimée pour les antennes, tandis que celle des carapaces est de 66%.

IV.1.2. Analyses physico-chimiques de la carapace brute et de la carapace déminéralisée

La caractérisation physico-chimique de la carapace brute et de la carapace déminéralisée a été réalisée par le calcul du taux de cendre et du pH. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.4 : Caractérisation physico chimique des biomasses.

| Paramètres | Carapace | | Antennes, pattes, queue, tête | |
|--------------|----------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| | Bio I | | Bio II | |
| PH à T=25° C | brute | Déminéralisé 1H | Brute | Déminéralisé 1H |
| | 9.40 | 5.56 | 9.33 | 6.36 |
| Cendres(%) | 23.83 | 1.090 | 24.39 | 1.33 |

Un pH basique de 9.40 et de 9.33 est enregistré pour les Bio I et II brutes respectivement, expliqué par la présence des CaCO₃, tandis qu'un pH proche de la neutralité est obtenu après lavage et séchage des échantillons déminéralisés.

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV-3. Caractérisations du chitosane préparé

A-Teste de solubilité

Les biomasses obtenues ont été mises dans une solution d'acide acétique 1% dans l'objectif de tester leur solubilité en milieu acide dilué. Après 1 heure de temps une solubilité totale a été constatée pour les deux biomasses I et II, probablement le produit extrait est du chitosane.



Photo IV.3 : Biomasse après solubilisation

B-Characterisation par micrographie MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage des biomasses brutes et déminéralisées ont donné les images ci-dessous :

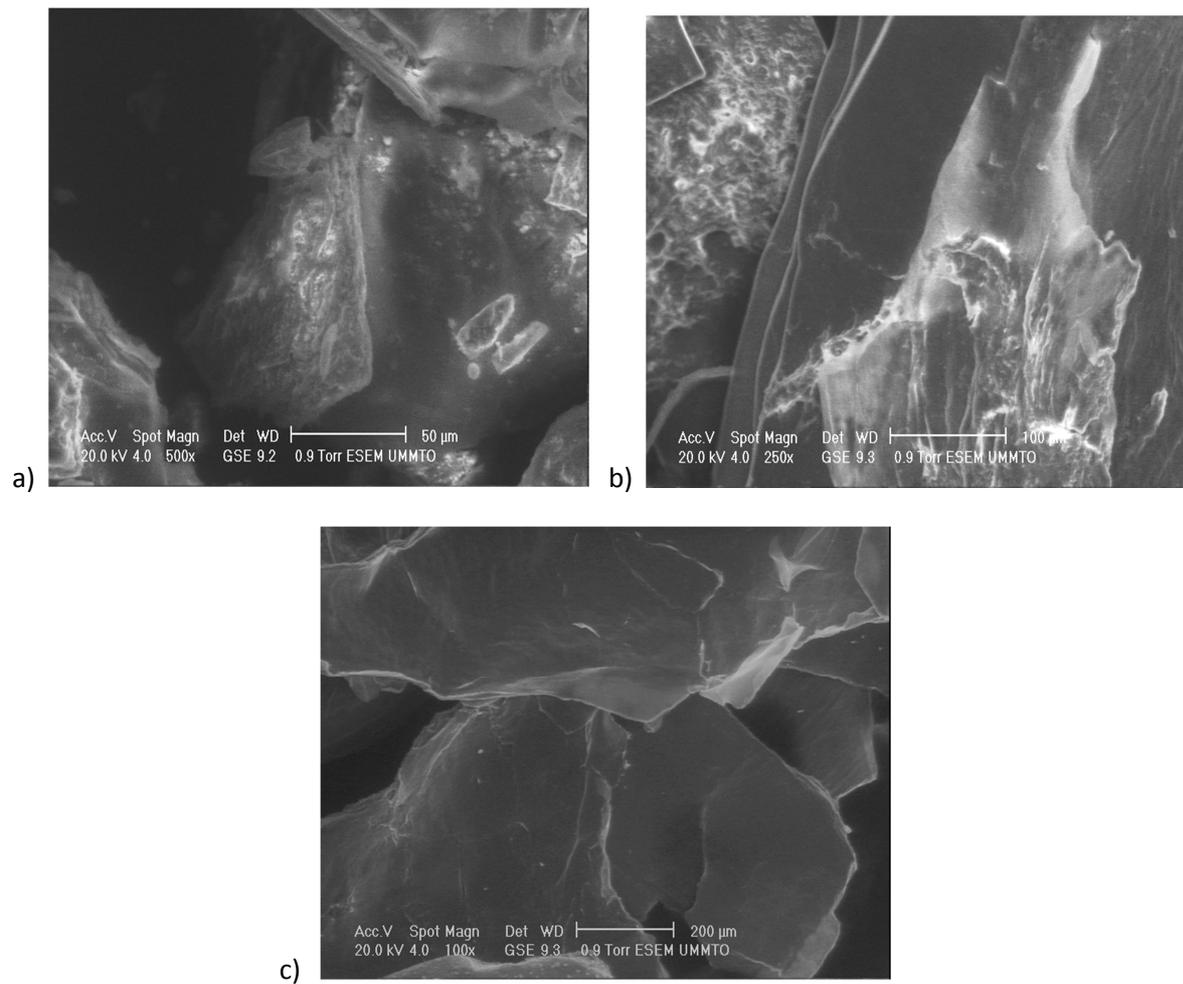


Figure IV.1: micrographie de la Bio I brute (a), déminéralisée 1H (b) et désacétylé 15 jours (c)

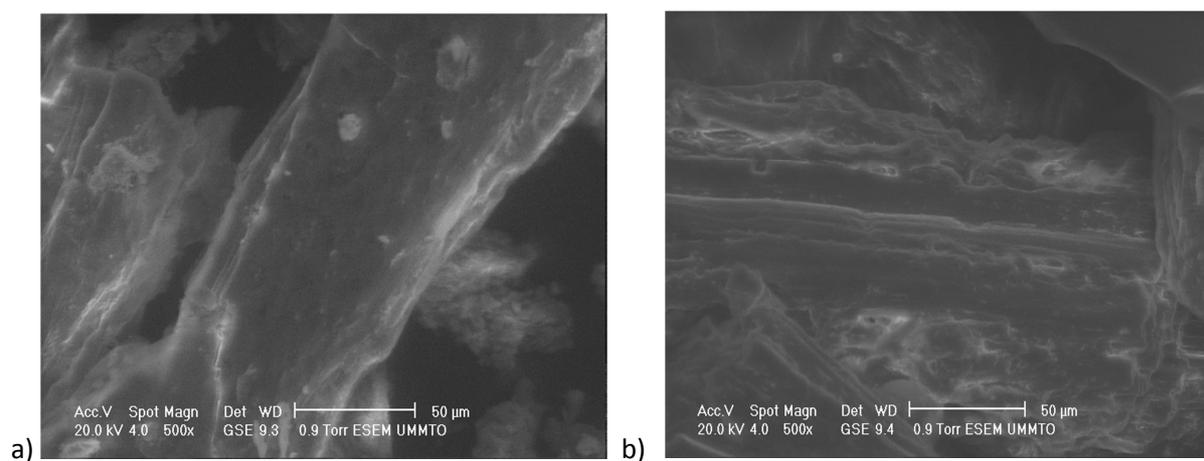


Figure IV.2 : micrographie de la Bio II brute (a) et déminéralisé 1 heure (b).

Les micrographies de la Figure IV.1 (a) et figure IV.2(a) représentent la morphologie de la carapace brute des crevettes (avant la déminéralisation). Elles montrent la présence de cristaux répartis de façon hétérogène dans l'échantillon. D'après la composition de la carapace des crustacés, ils correspondent aux minéraux et principalement le carbonate de calcium (CaCO₃).

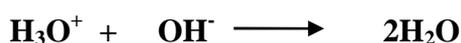
Après l'étape de déminéralisation le dépôt de calcite est éliminé comme le montre la figure IV.1 (b) et la figure IV.2 (b).

C-Détermination de degré de désacétylation DDA des chitosane

➤ Par dosage conductimétrique

Le dosage conductimétrique des chitosane (Bio I, Bio II et Chit.com) permet de tracer les courbes présentées dans les figures IV.3.

- Les trois courbes tracées contiennent deux points d'inflexion V_1 et V_2 , la différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements amines de chaque chitosane.
- La conductivité initiale, correspond à celle des ions présents dans la solution (H_3O^+ , $R-NH_3^+$, OH^- , Cl^-)
- La diminution rapide de la conductivité jusqu'au volume V_1 , est due à la neutralisation des ions H_3O^+ provenant de l'acide chlorhydrique (HCl) par l'hydroxyde de sodium (NaOH) suivant la réaction :



- Avec l'ajout d'une quantité importante de NaOH, un léger équilibre est remarqué entre V_1 et V_2 qui correspond au passage de la forme ionique NH_3^+ vers la forme neutre NH_2 suivant la réaction:



- A partir du volume V_2 , une augmentation rapide de la conductivité est observée, cela est dû à la présence des ions OH^- en excès provenant du NaOH ajouté. Les graphes obtenus sont les suivants :

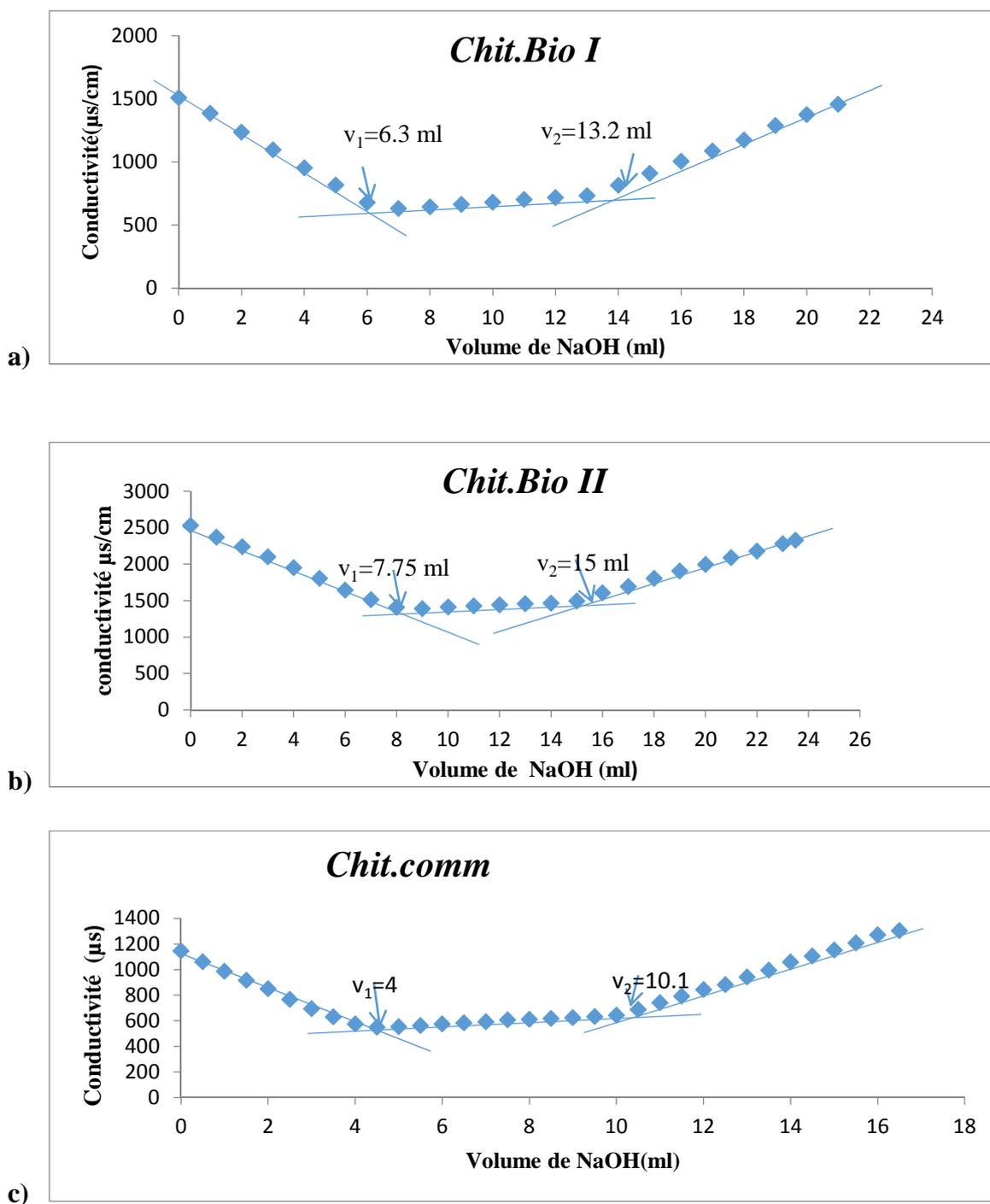


Figure IV.3 : Dosage conductimétrique basique du chitosane {Bio I(a) Bio II (b) et Chit.comm(c)}

Le dosage conductimétrique nous a permis de calculer le degré de désacétylation, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : DDA % des différentes biomasses

| | Chit.Bio I | Chit.Bio II | Chit.comm |
|------------|-------------------|--------------------|------------------|
| DDA | 78.26% | 82% | 71% |

D'après les résultats obtenus dans le tableau, on remarque que la DDA de la chitine désacétylée (82% ,78.26%) est supérieure à celle du chitosane commercial qui est de 71%. Ce résultat confirme la fiabilité du traitement de désacétylation.

➤ **Détermination du poids moléculaire par viscosimètre :**

Le poids moléculaire a été retrouvé selon la loi de Mark-Houwink, les différents poids moléculaires des biomasses sont présentés dans le tableau suivant

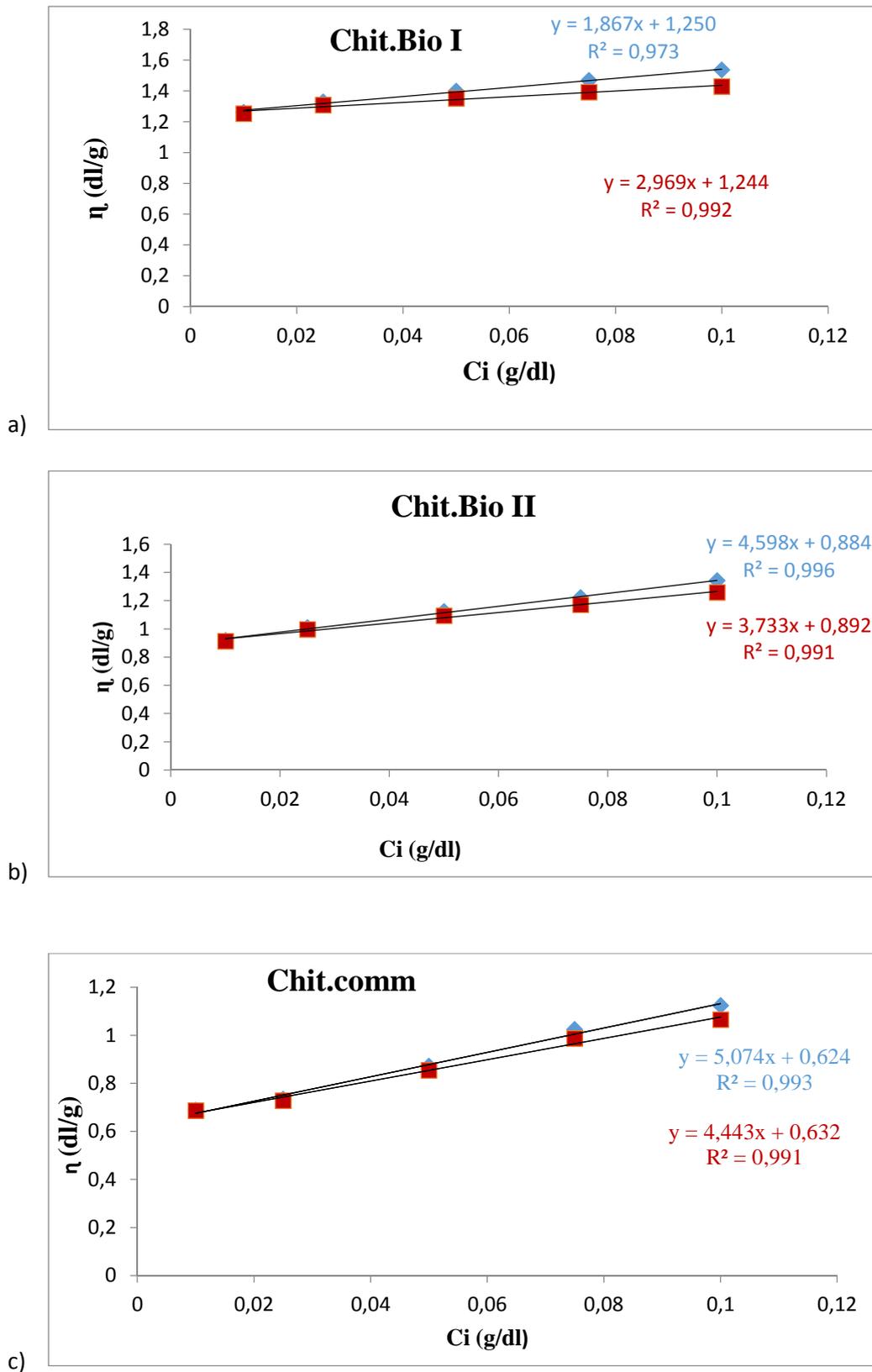


Figure IV.4 : Evolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la concentration du chitosane

Chapitre IV : Résultats et discussion

Le tableau (IV.6) rassemble les valeurs des viscosités intrinsèques et le poids moléculaire des différents chitosane

Tableau IV.6 : Les valeurs de PM des échantillons préparés

| Echantillon | Chit.Bio I | Chit.Bio II | Chit.comm |
|--------------------------------|------------|-------------|-----------|
| Viscosité intrinsèque (dl.g-1) | 1.247 | 0.888 | 0.628 |
| PM (KDa) | 1377 | 859.4 | 563 |

La valeur du poids moléculaire (PM) d'un chitosane dépend intimement du procédé de préparation, 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 [5].

Ces poids déterminent l'application désirée pour le chitosane, nos résultats montrent que le PM est de 1377 et 859.4 KDa pour le Chit.Bio I et Chit.Bio II respectivement tandis que le chitosane commercial est de 563 KDa donc cette différence est probablement due au traitement doux (température 35°C lors de la désacétylation).

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.2. Suivre du phénomène d'adsorption

IV.2.1. Morphologie des billes préparées

Les billes formées à partir du Chit.Bio I, Chit.Bio II et celle du Chit.comm présentent une forme sphérique et un volume interne plein. Les valeurs des tailles et masses des billes sont données dans le tableau qui suit.

Tableau IV.7: masses et tailles des billes formées.

| | Chit.Bio I | Chit.Bio II | Chit.comm |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Masses total des billes humides (g) | 23,20 | 20,59 | 25,19 |
| Tailles des billes humides (mm) | 3,59 - 3,17 | 3,68 - 3,10 | 3,46 - 2,90 |



Photo IV.4 : Billes humides préparées

IV.2.2. Effet des paramètres suivis lors de l'adsorption:

Lors de cette étude trois paramètres qui influent sur la cinétique d'adsorption sont suivis, effet du temps de contact, de la masse de l'adsorbant (les billes de chitosane) ainsi que la concentration en l'adsorbat (naphtalène).

a) L'effet du temps de contact :

La figure IV.5 représente la variation de la concentration résiduelle en naphtalène (a) et du taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes billes de Chit.Bio I, Chit.Bio II et Chit.comm.

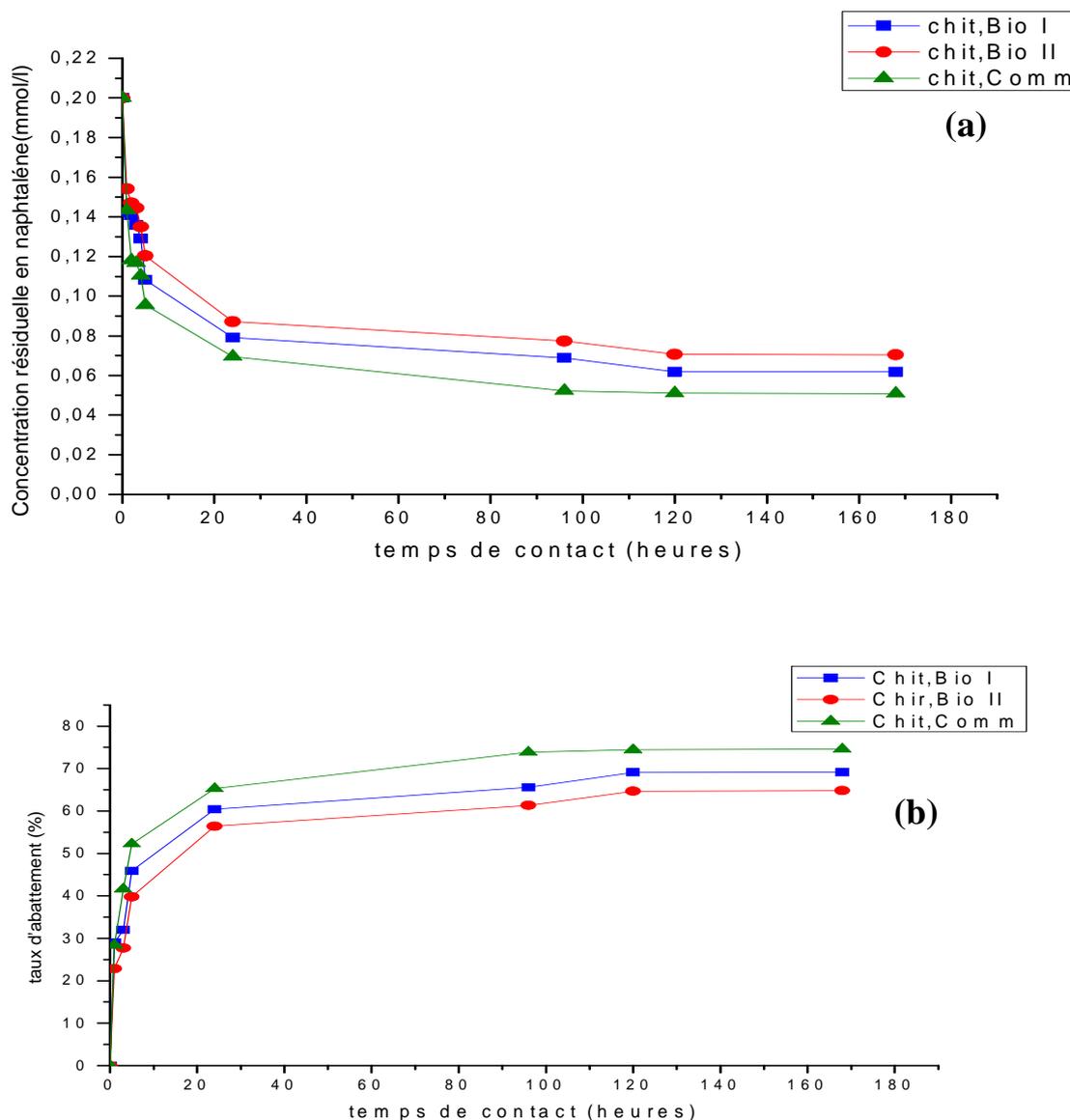


Figure IV.5: Evolution de la concentration résiduelle en naphthalène (a) et du taux d'abattement (b) en fonction du temps avec des différents chitosane ($m_{\text{billes}}=4\text{g}$, $[\text{Napht}]=0,2\text{mM}$, $V=50\text{mL}$) $T=25^{\circ}\text{C}$

Au cours des premières heures de contact entre l'adsorbant et la solution de naphthalène, nous constatons une diminution rapide de la concentration résiduelle en naphthalène avec des taux d'abattement de 45,91%, 39,49% et 52,22% pour le Chit.Bio I, Chit.Bio II et Chit.comm respectivement, atteint après 5 heures.

Au bout de 96 heures un taux de 73,88% est enregistré pour le Chit.comm avec une concentration résiduelle en naphthalène de 0,0522mM, au-delà un équilibre est remarqué.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Pour les Chit.Bio I et Chit.Bio II, des taux maximum sont atteints après 120 heures, 69,10% pour le Chit.Bio I avec une concentration résiduelle en naphthalène de 0,0617mM, et un taux de 64,68% pour le Chit.Bio II, avec une concentration résiduelle de 0,0706mM. L'augmentation du temps de contact, au-delà de 5 jours, n'améliore pas vraiment le taux d'adsorption.

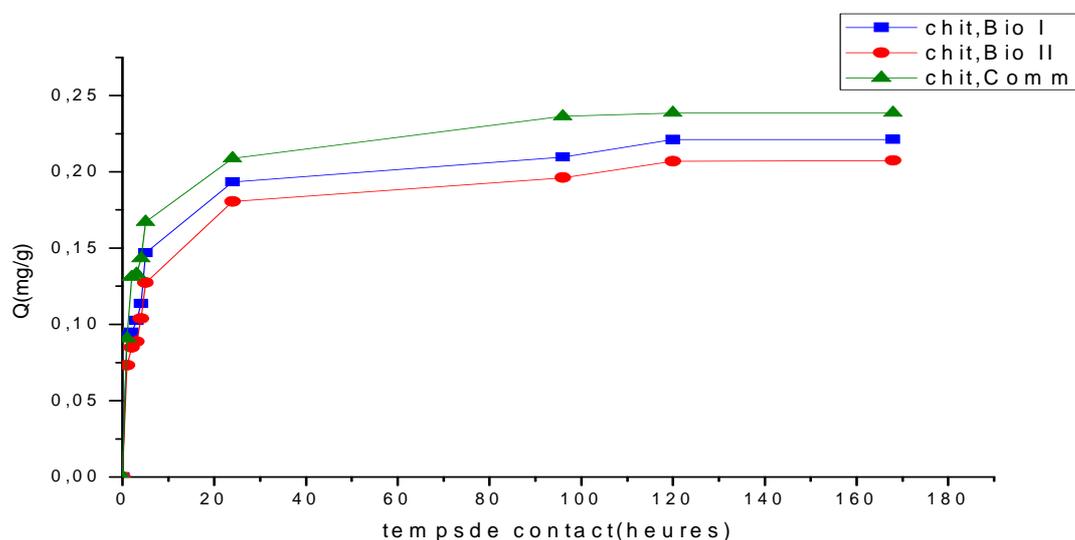


Figure IV.6 : la variation de la capacité d'adsorption des chitosane (Chit.Bio I, Chit.Bio II et Chit.comm) en fonction du temps de contact

La figure IV.6 représente la capacité d'adsorption des billes humides préparées à partir des trois chitosane en fonction du temps de contact, nous constatant qu'avec les billes de Chit.comm, l'équilibre est atteint après 96 heures à un $Q_e = 0,236$ mg/g. Pour les billes humide du Chit.Bio I et II, l'équilibre est atteint à 5 jours avec une capacité de $Q_e = 0,221$ mg/g pour le Chit.Bio I et $Q_e = 0,206$ mg/g pour le Chit.Bio II.

De ces résultats nous avons opté d'étudier et suivre la cinétique les autres paramètres influençant avec une durée de 4 jours pour les billes de la Chit.comm et une durée de 5 jours Chit.Bio I et II, en effet au-delà de ces valeurs la capacité ne varie pas.

IV.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de mieux comprendre l'effet de la cinétique d'élimination du naphthalène par les billes de chitosane, et de déterminer quelles sont les étapes cinétiquement militantes du processus, on fait appel aux différents modèles cinétiques décrits dans le chapitre II à savoir : le modèle du pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre

Chapitre IV : Résultats et discussion

▪ Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

On trace la droite $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps de pente $k_1/2303$ et ordonné à l'origine $\ln Q_e$ on obtient les graphes suivants :

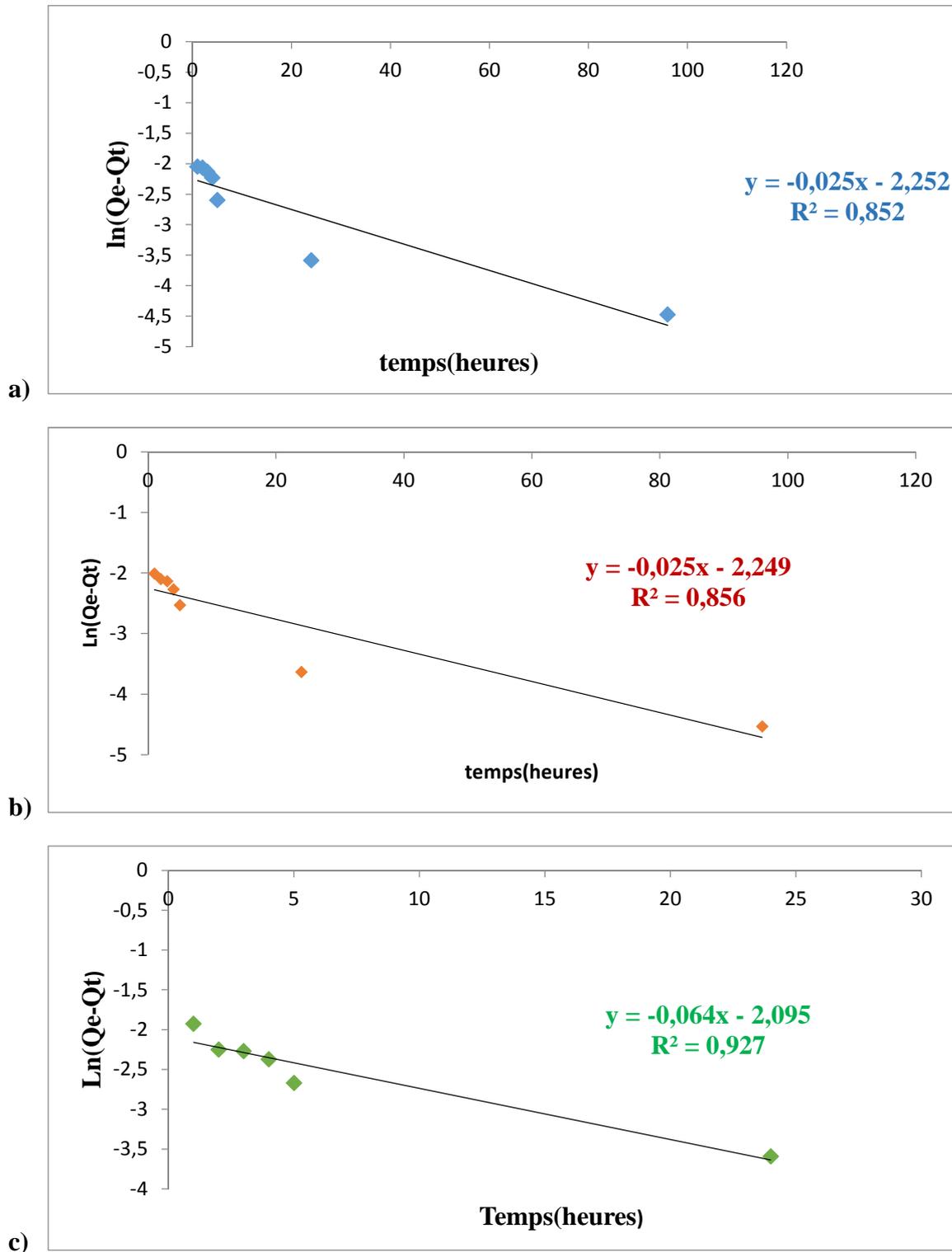


Figure IV.7 : Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo-premier-ordre pour les différents chitosane

▪ Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le graphe t/Q_t en fonction du temps, de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_2Q_e^2$ permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e .

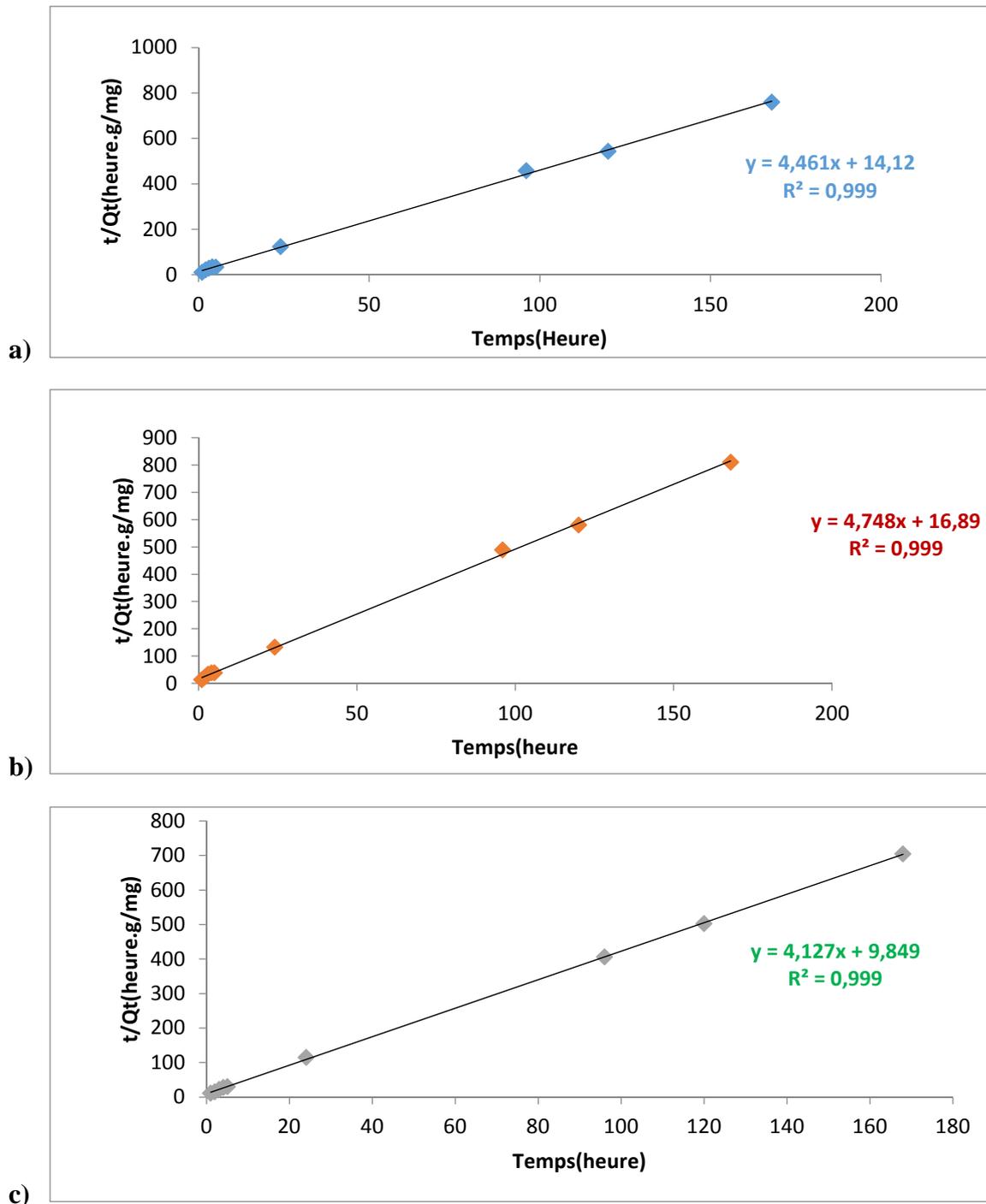


Figure IV.8 : Représentation des données cinétiques selon le modèle de pseudo second-ordre pour Chit.Bio I(a), Chit.Bio II et chit.comm(c).

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les paramètres des deux modèles cinétiques déterminés graphiquement à partir des lois appliquées sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.8 : Les paramètres des deux modèles cinétiques

| | Paramètres pseudo-premier ordre | Paramètres pseudo-second ordre |
|--------------------|--|---|
| Chit.Bio I | $R^2=0,852$ $Q_e=0,105\text{mg/g}$ $k_1=9,5*10^{-4}\text{min}^{-1}$ | $R^2=0,99$ $Q_e=0,224\text{ mg/g}$ $k_2=2,35*10^{-2}\text{ mg/g.min}$ |
| Chit.Bio II | $R^2=0,856$ $Q_e=0,105\text{mg/g}$ $k_1=9,5*10^{-4}\text{min}^{-1}$ | $R^2=0,99$ $Q_e=0,209\text{ mg/g}$ $k_2=2,35*10^{-2}\text{ mg/g.min}$ |
| Chit.comm | $R^2=0,927$ $Q_e=0,123\text{mg/g}$ $k_1=0,24*10^{-4}\text{min}^{-1}$ | $R^2=0,99$ $Q_e=0,242\text{ mg/g}$ $k_2=2,88*10^{-2}\text{ mg/g.min}$ |

On constate que le coefficient de corrélation empirique R^2 du modèle pseudo-second ordre est de 0.99, on note également que les valeurs de la capacité d'adsorption Q_e théorique et expérimentale sont très proches, par conséquent on déduit que la cinétique d'adsorption du naphtalène par les billes de chitosane est bien représentée par le modèle du pseudo-second ordre. Pour le modèle du pseudo-premier ordre est moins satisfaisant avec des valeurs de R^2 comprises entre 0.85 et 0.92.

b) Effet de la masse de l'absorbant

L'évolution du taux d'abattement en fonction de la masse est donnée sur la figure IV.9.

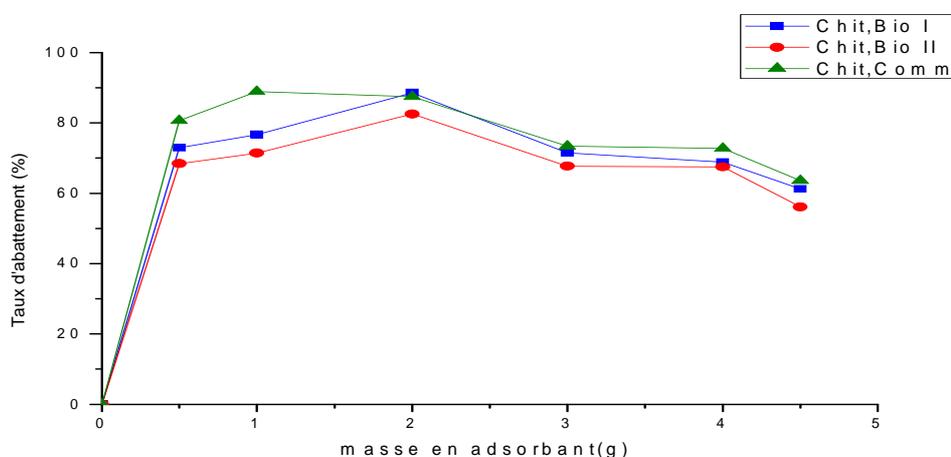


Figure IV.9 : Evolution du taux d'abattement en fonction de la masse en adsorbant ($t_{\text{Chit.comm}}=4\text{j}$, $t_{\text{Chit.Bio I et Chit.Bio II}}=5\text{j}$, $[\text{Napht}]=0,2\text{mM}$, $V=50\text{mL}$) $T=25^\circ\text{C}$.

Chapitre IV : Résultats et discussion

L'efficacité maximale d'adsorption atteint 90,37% avec une masse de 1g de bille de Chit.comm, notons une concentration résiduelle en naphtalène de 0,019mM, et un taux de 88,54% avec une concentration résiduelle de 0,0229mM approprié aux billes préparée à partir du Chit.Bio I, et un taux de 82,51% avec une concentration résiduelle de 0,0349 mM pour le Chit.Bio II. Cela a été constaté avec une masse de 2g pour les deux Chi.Bio.

L'augmentation de la masse en adsorbant influe sur le taux d'adsorption, ceci s'explique par le fait que le système a atteint son état d'équilibre.

A partir de ces résultats obtenus, nous avons suivi le dernier paramètre en utilisant des petites masses.

c) Effet de la concentration en naphtalène

La figure IV.10 représente la variation du taux d'abattement en fonction de la concentration en adsorbat (naphtalène).

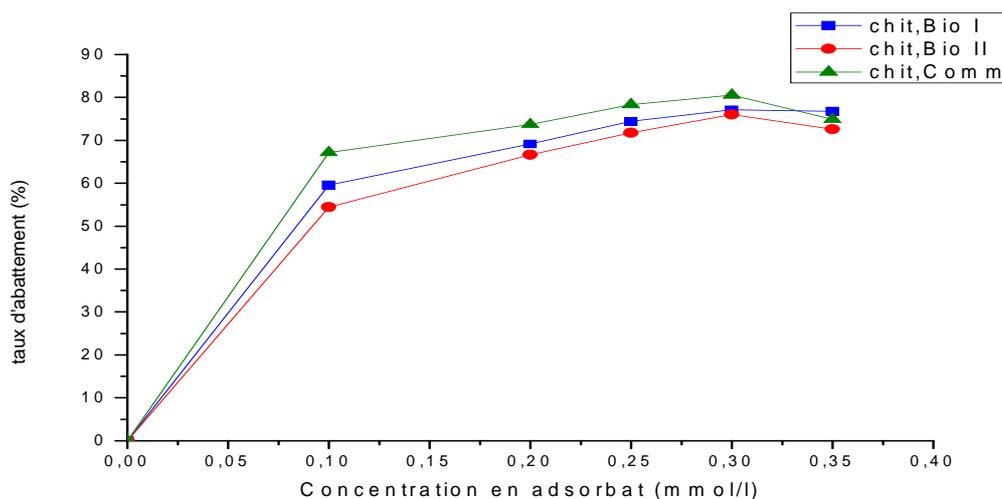


Figure IV.10 : Evolution du taux d'abattement en fonction de la concentration en adsorbat (temps $t_{\text{Chit.Bio I et Chit.Bio II}} = 5j$, $m_{\text{Chit.Bio I et Chit.Bio II}} = 1g$, temps $t_{\text{Chit.comm}} = 4j$, $m_{\text{Chit.comm}} = 0,5g$, $V = 25mL$) $T = 25^{\circ}C$

Le taux d'abattement augmente progressivement en fonction de la concentration en adsorbat, Nous constatons que le taux d'abattement s'accroît avec l'augmentation de la concentration en naphtalène jusqu'à des valeurs de 77,10%, 76,25% et 80,59% pour les Chit.Bio I Chit.Bio II et Chit.comm, respectivement, dans les solutions de concentration de 0,3mM. Au-delà on remarque une diminution du taux, cela s'explique par le fait qu'une augmentation de la

Chapitre IV : Résultats et discussion

concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des molécules de naphthalène en solution à la surface de l'adsorbant ce qui favorise leur rétention.

IV.3. Réalisation d'une électrode à base de chitosane

Après la réalisation des expériences citées dans le chapitre précédent, nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau IV.9 : Les résultats des expériences 1 et 2.

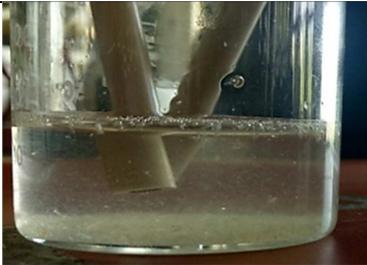
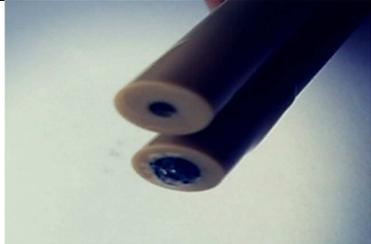
| | Sol.1 (HCl) | Sol.2 (A.A) |
|--|--|---|
| <u>Expérience 1</u> (Aucun potentiel n'a été appliqué) |  Aucun dépôt n'a été observé sur les deux électrodes |  Aucun dépôt sur les deux électrodes |
| <u>Expérience 2</u> Électrodes immergées dans les solutions avec application d'une tension |  Formation d'un dépôt sur l'électrode négative |  Aucun dépôt sur les deux électrodes |

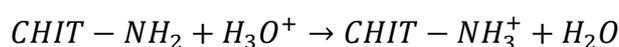
Tableau IV.10 : Les résultats des expériences 3 et 4.

| | Electrode en graphite | Electrode en platine |
|---|---|--|
| <p>Expérience 3</p> <p>(potentiel cathodique sur l'électrode en graphite)</p> |  <p>Un dépôt est formé sur l'électrode en graphite</p> |  <p>Aucun dépôt sur l'électrode en platine</p> |
| <p>Expérience 4</p> <p>(Un potentiel cathodique est appliqué sur l'électrode en platine)</p> |  <p>Aucun dépôt sur l'électrode en graphite</p> |  <p>Dépôt sur l'électrode en platine</p> |

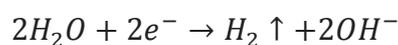
IV.3.1. Interprétation des résultats

A partir des quatre expériences réalisées nous avons noté les points suivants :

- Le chitosane étant un polysaccharide riche en groupement amine est protoné dans la solution acide (que ce soit sol.1 ou sol.2). À faible pH, il devient un polyélectrolyte cationique soluble, suivant cette réaction :



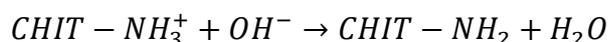
- De l'expérience 1 nous pouvons conclure que le chitosane ne peut pas se déposer spontanément sans application d'une tension.
- Lorsqu'une tension est appliquée, nous constatons une formation de bulle de gaz à la cathode et non à l'anode, cela peut être expliqué par la réaction suivante :



Cette réaction engendre une augmentation du pH à la surface de l'électrode négative.

Chapitre IV : Résultats et discussion

- Le polysaccharide chargé positivement migre vers l'électrode négative, et en présence des ions OH^- (provenant de la réduction du proton H^+), le chitosane devient déprotoné, formant ainsi une couche mince sur sa surface de cette électrode [19], et cela suivant cette réaction :



Cela explique la formation du dépôt sur l'électrode négative et non sur l'électrode positive où y'a pas eu réaction de réduction de l'hydrogène, et cela quel que soit le type d'électrode (platine ou bien graphite).

- Dans le cas où nous avons utilisé l'acide acétique pour solubiliser le polysaccharide (l'expérience 2), nous avons remarqué aucun dépôt, et aucune formation de bulle de gaz, cela peut être expliqué par le fait que la présence des ions acétate empêche la réduction du proton H^+ (absence d'ion OH^-), et par conséquent pas de dépôt du polysaccharide.

En conclusion, on pourrait dire que le dépôt de chitosane se forme sur l'électrode négative (graphite et platine), et nécessite une application d'une tension. On note également que le choix du solvant (acide organique ou acide minérale) influe sur le phénomène d'électroprécipitation.

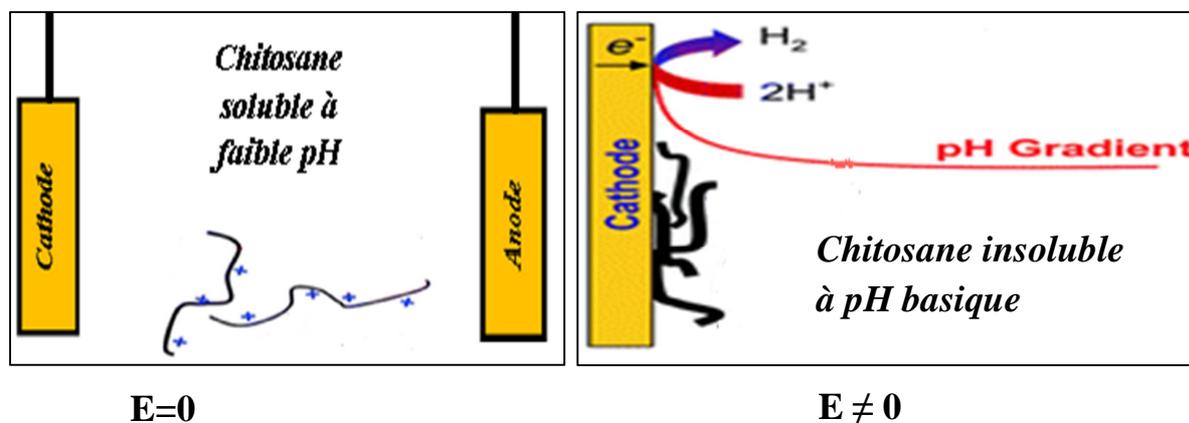


Figure IV.11 : Schéma explicatif du phénomène d'électroprécipitation du chitosane, avant et après application d'un courant électronique.

Conclusion et perspective

Conclusion et perspective

Au cours de cette étude, on s'est intéressé à la valorisation des crustacés : carapaces de crevette récolté sur le littoral en période de printemps.

Dans un premier temps, nous avons préparé du chitosane par voie chimique, qui s'effectue par trois étapes importante : déminéralisation, blanchiment suivie d'une désacétylation. La caractérisation du chitosane formé (Chit.Bio I, Chit.Bio II et Chit.comm) a donné lieu aux résultats suivant :

- ◆ Un degré de désacétylation de 78.2, 82 et 71% correspondant respectivement aux Chit.Bio I, Chit.Bio II et Chit.comm.
- ◆ Un Poids moléculaire de 1377,859.4 et 563 KDa.

En deuxième lieu, nous avons suivi le phénomène d'adsorption du naphthalène par des billes préparées à partir des trois chitosane (Chit.Bio I, Chit.Bio II et Chit.comm), cette étude a été effectuée en étudiant l'influence de divers paramètre ; le temps de contact, la masse de l'adsorbant ainsi que la concentration en adsorbant, conditions opératoires optimales trouvées sont les suivantes :

- ◆ Le temps de contact est de 4 jours pour le Chit.comm et 5 jours pour le Chit.Bio I et Chit.Bio II
- ◆ La masse de l'adsorbant (billes de chitosane) est de 2g pour Chit.Bio I et Chit.Bio II et de 1g pour Chit.comm
- ◆ La concentration initiale en naphthalène est de 0.3mM.

Au bout de **96 heures**, un taux de **73.88%** est enregistré pour le Chit.comm, et des taux maximum sont atteints après **120 heures** pour le Chit.Bio I et Chit.Bio II (**69.10%** et **64.68%** respectivement).

La cinétique a permis de déduire que le phénomène d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre, avec les constantes de vitesse suivantes :

$k_2=2,35 \cdot 10^{-2} \text{mg/g.min}$, $k_2=2,35 \cdot 10^{-2} \text{mg/g.min}$ et $k_2=2,88 \cdot 10^{-2} \text{mg/g.min}$ pour Chit.Bio I, Chit.Bio II et Chit.comm respectivement dans les conditions opératoires utilisées. Cette constante permet de calculer par la suite l'énergie d'activation.

- 🌀 Comme perspective, on suggère une amélioration des billes de chitosane, également étudier autres paramètres susceptibles d'influencer sur la cinétique d'adsorption comme la température, le pH et volume.

- ✎ Une initiation a été faite en réalisant une électroprécipitation du chitosane préparé sur des électrodes (graphite et platine vitreux), Où nous avons observé une déposition d'une couche mince de chitosane sur la surface de l'électrode négative. Ce travail n'est pas encore finalisé, une caractérisation est primordiale afin d'examiner la nature du dépôt par MEB, IR, et estimé l'épaisseur de la couche déposé à l'aide de profilomètre, ainsi étudier les paramètres influençant sur ce phénomène électrochimique.
- ✎ On suggère également de réaliser une électroprécipitation sur la microbalance en quartz.

Les méthodes d'électroprécipitation peuvent être utilisées pour la fabrication de biocapteurs [17].Des études supplémentaires sont nécessaires.

REFERENCES

- [1] Ararem F. (2010). Synthèse et caractérisation de biopolymères. Application au piégeage de colorants, mémoire de magister de l'université d'Oran.
- [2] Bataille M.P., Bataille P.F. (1983). Extraction of proteins from shrimp processing waste. *J. Chem. Technol. Biot.* 33, 203–208.
- [3] Benhabiles, (2013). Valorisation des biomasses marines : carapace de crevette et rejet solide de poissonnerie
- [4] Bouzid S. (2015). Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [5] Crini G., Guibal E., Morcellet M., Torri G., Badot P. (2009). Chitine et chitosane ; Préparation, propriétés et principales applications ; In Chitine et chitosane du biopolymère à l'application. Besançon: Presses universitaires de Franche-Comté. 19-54.
- [6] Desalme D. (2011). Contamination atmosphérique par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Toxicité et devenir du phénanthrène dans des systèmes sol-plante-microorganismes, thèse de doctorat de l'université Franche-Comté, France.
- [7] Hejazi R., Amiji M. (2003). Chitosan-based gastrointestinal delivery systems. *Journal of Controlled Release* 89, 151-165.
- [8] <http://aepichem.over-blog.com/article-16257022.html>
- [9] <https://www.lactualitechimique.org/Chitine-et-chitosane>
- [10] Kadouche S. (2013). Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de Doctorat. UMMTO.
- [11] 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 Polymer*. 68, 477-488.
- [12] Keddou M. (2008). Elaboration et caractérisation de membranes polymères à base de chitosane, thèse de magister ; Université de BOUMERDES.
- [13] KHALFAOUI A. (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane, thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine.
- [14] Khoshgozaran-Abras S., Azizi M.H., Hamidy Z., Bagheripour-Fallah N. (2012). Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-coatings as a function of Aloe vera gel incorporation. *Carbohydr. Polym.* 87, 2058–2062

REFERENCES

- [15] Kim S.K. (2011). Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivative: Biological activities and applications; CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [16] Li Y., Zhitomirsky I. (2011). Electrodeposition of biopolymer–glucose oxidase composites. *Surface Engineering*. 27, 698-704.
- [17] Rinaudo, M., Milas, M., & Le Dung, P. (1993). Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *International Journal of Biological Macromolecules*, 15, 281–285.
- [18] Sandford P. A., Skajak-Braek G., Anthonsen T. (1989). Chitosan: commercial uses and potential applications. In *Chitin and Chitosan*. Elsevier. 51-86.
- [19] Shahidi F. and Abuzaytoun R. (2005). Chitin, chitosane, and co-products: chemistry, productions, application, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.*, 49, 93-135.
- [20] Yu G., Morin F.G.Q., Nobes G.A.R.N., Marchessault R.H.M. (1999). Degree of Acetylation of chitin and Extent of Grafting PHB on Chitosan Determined by Solide State ^{15}N NMR. *Macromolecules*, 32, 518-520.

Annexe :



Etape de la déminéralisation



Etape de la désacétylation



Lavage



La pesé



Pied à coulisse digital



Billes de chitosane humide

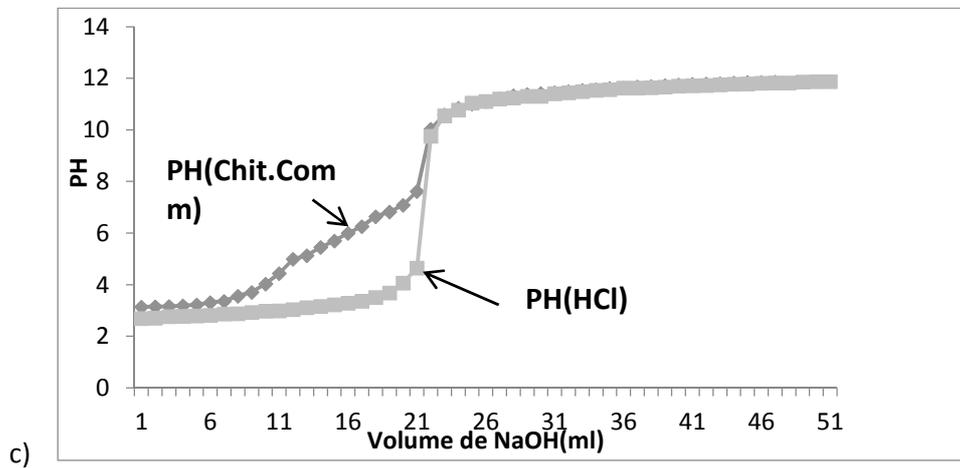
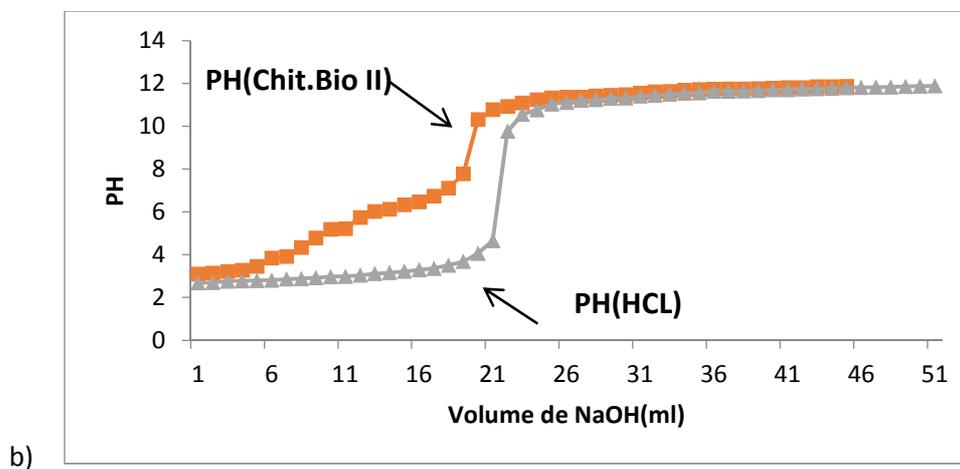
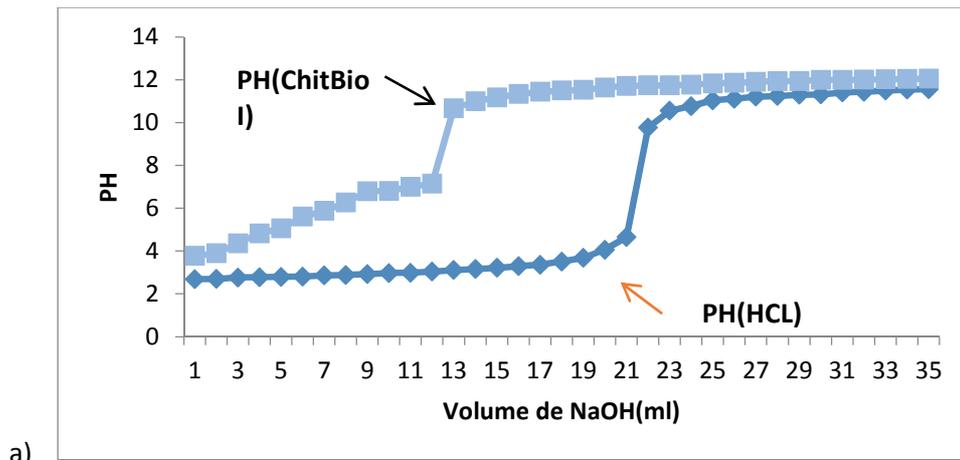


Figure 1 : Dosage Ph-métrique du Chit.Bio I (a), Chit.Bio II (b) et Chit.Comm (c) respectivement

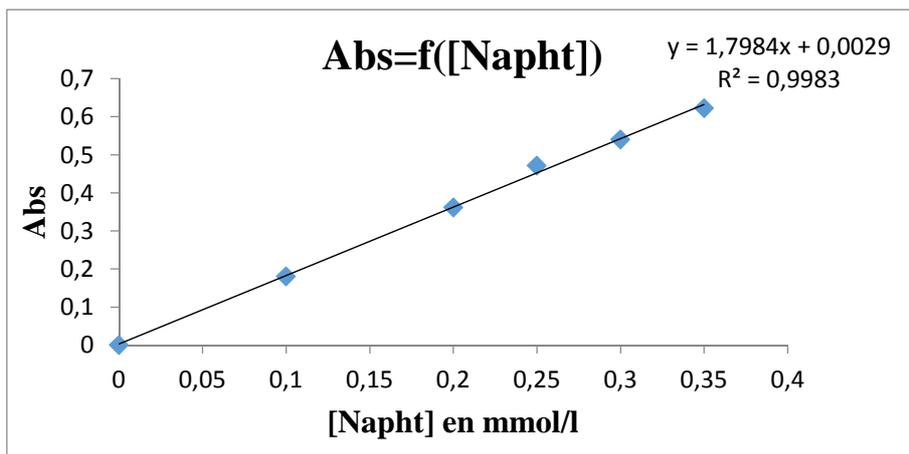


Figure2: Courbe d'étalonnage du naphtalène à 275 nm.

Résumé

Le but de notre travail porte sur la valorisation des déchets de crevettes, par extraction (par méthode physico-chimique) du chitosane; un biopolymère présentant de nombreuses propriétés intrinsèques exploité dans divers domaines d'application. Des billes de chitosane ont été élaborés à fin d'éliminer le naphthalène par le processus d'adsorption. L'étude des effets de quelques paramètres à savoir : le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration en adsorbat. Les résultats obtenus ont permis de déduire que la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre.

Mots clés : biopolymère, billes de chitosane, naphthalène, méthode physico-chimique Adsorption.

Abstract

The aim of our work is the valorization of shrimp waste by extraction (physicochemical method) of chitosan; a biopolymer possess many intrinsic properties exploited in various fields of application. Chitosan beads were developed in order to eliminate naphthalene by the adsorption process. The study of the effects of some parameters Viz. contact time, adsorbent mass and adsorbate concentration. The obtained results show that the adsorption kinetics follows the pseudo-second order model.

Keywords: biopolymer, chitosan beads, naphthalene, physicochemical method, adsorption.

ملخص

الهدف من عملنا هو تامين نفايات الروبيان عن طريق الاستخلاص (طريقة فيزيوكيميائية) من الشيتوزان. بوليمر بيولوجي له العديد من الخصائص الجوهرية التي تم استغلالها في مختلف مجالات التطبيق. لهذا الغرض وضعت الخرز الشيتوزان من أجل القضاء على النفثالين من خلال عملية الامتزاز ، ودراسة آثار بعض المعلمات: وقت الاتصال ، كتلة من كثف تركيز كثف وممتز. جعلت النتائج التي تم الحصول عليها من الممكن أن حركية الامتزاز تتبع نموذج الثاني .

الكلمات المفتاحي : البوليمر ، الخرز الشيتوزان ، النفثالين ، طريقة الفيزيوكيميائية الامتزاز