

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par

TEZKRATT Amar et BIR Idris

Thème

Optimisation des paramètres de l'obtention du chitosane et ses applications dans le traitement des eaux de lavage de la station de potabilisation TAKSEBT

Soutenu le 07/07/2018, devant le jury composé de :

FERRAG Fatiha

KADOUICHE Slimane

CHEIKH Assira

ALI Oumessaad

MCB-UMMTO

MCA- UMMTO

MCB-UMMTO

MCB-UMMTO

Présidente

Promoteur

Examinatrice

Examinatrice

2017-2018

Remerciement

La présentation de ce travail nous offre l'occasion d'exprimer toute notre reconnaissance aux personnes qui nous ont aidé et conseillé de façon inestimable durant la préparation de ce présent mémoire.

Nous tenons à exprimer notre plus haut estime à monsieur KADOUCHE Slimane, MCA - UMMTO pour nous avoir encouragé et nous avoir fait l'honneur de diriger notre travail.

Nous remercions la présidente du jury M^{me} FERRAG Fatiha. Ainsi que M^{elle} CHEIKH Assira et M^{elle} ALI Oumessaad. D'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous adressons, aussi, nos remerciements à tous les enseignants qui ont participé depuis le début jusqu'à la fin de notre formation et à tous le personnel de cette université.

Nous remercions infiniment l'ensemble du personnel du laboratoire de chimie de l'environnement qui nous ont soutenus.

Nous remercions tous nos amis et camarade pour nous avoir encouragés tout au long de notre formation universitaire.

Nous souhaitons que ce mémoire soit utile à tous les futurs étudiants et qu'il leur apporte un progrès dans leur cursus Universitaire.

Liste des abréviations

pH: Potentiel Hydrogène;

CAP: Charbon Actif en Poudre;

MES: Matières En Suspension;

NTU: Nephelometric Turbidité Unit;

DDA: Degré De Désacétylation (%);

PM: Poids Moléculaire (KDa);

IR: Infra-Rouge;

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire;

UV: Ultra-Violet;

HPLC: Haute Performance Liquide Chromatographie;

PC : Protocole conventionnel ;

η : viscosité intrinsèque (dL/g);

η_{red} : Viscosité réduite;

η_{rel} : Viscosité relative;

C_i : Concentration de l'échantillon i (mg/L);

tpm : Tour par minute;

$\mu\text{s/cm}$: micro Siemens par centimètre;

KDa : Kilo Dalton;

MDa : Mega Dalton;

T : Température;(°C) ;

Chit AD D30-T120: Chitine Avec Déprotéinisation Désacétylée en 30 minutes à
Température 120 °C;

Chit SD D30-T120: Chitine Sans Déprotéinisation Désacétylée en 30 minutes à Température
120 °C;

Chit D16-T20: Chitine Désacétylée en 16 jours à Température 20 °C.

Liste des figures

Figure I.1: Cycle des eaux de surface.....	3
Figure I.2: Image satellite du barrage de TAKSEBT.	5
Figure I.3: Schéma de fonctionnement de la station TAKSEBT.	6
Figure II.1: Structure chimique de la chitine.....	10
Figure II.2: Structure chimique du chitosane et de la cellulose.	10
Figure II.3: Méthode classique de production de la chitine et du chitosane.	11
Figure III.1: Tube à vessie.....	17
Figure IV.1: Schéma d'obtention du chitosane à partir des déchets de crevettes en fonction des masses.....	20
Figure IV.2: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée avec déprotéinisation à T 120 °C : (m (chitosane)= 150 mg, C(HCl) = 0,1 N, C(NaOH) = 0,1 N)....	21
Figure IV.3: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée sans déprotéinisation à T 120°C : (m (chitosane) = 150 mg, C(HCl) = 0,1 N, C(NaOH) = 0,1 N)....	22
Figure IV.4: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à T 20°C : (m (chitosane)=150mg, C(HCl)= 0,1N, C(NaOH)= 0,1N).....	22
Figure IV.5: Evolution des viscosités réduites et inhérentes en fonction des concentrations en chitine désacétylée avec déprotéinisation à T 120 °C.	24
Figure IV.6: Evolution des viscosités réduites et inhérentes en fonction des concentrations en chitine désacétylée sans déprotéinisation à T 120 °C.....	25
Figure IV.7: Evolution des viscosités réduites et inhérentes en fonction des concentrations en chitine désacétylée à T 20 °C.....	27
Figure IV.8: Evolution des viscosités réduites et inhérentes en fonction des concentrations du chitosane commercial (sigma-Aldrich).	27
Figure IV.9: Cinétique de la turbidité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit AD D5h-T120.	31
Figure IV.10: Cinétique de la turbidité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit SD D5h-T120.....	32
Figure IV.11: Cinétique de la turbidité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit D35-T20.....	33

Figure IV.12: Cinétique de la conductivité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit AD D5h-T120.	34
Figure IV.13: Cinétique de la conductivité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit SD D5h-T120.	35
Figure IV.14: Cinétique de la conductivité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit D35-T20.	36
Figure IV.15: Cinétique du pH en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit AD D5h-T120.	36
Figure IV.16: Cinétique du pH en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit SD D5h-T120.	37
Figure IV.17: Cinétique du pH en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit D35-T20.	38
Figure IV.18: Mécanisme de la coagulation floculation avec le chitosane.	39

Liste des tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques de la station de traitement de TAKSEBT, 2013.....	5
Tableau I.2: Processus de lavage des filtres	8
Tableau II.1: Principales qualités et applications des chitosane selon le domaine (Crini et al, 2009).....	12
Tableau II.2: Répartitions des applications du chitosane selon les pays en 2006 (en tonnes) (GIA, 2010).	13
Tableau IV.1: Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée avec déprotéinisation à T 120°C.	28
Tableau IV.2: Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée sans déprotéinisation à T 120°C.	28
Tableau IV.3: Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée à T 20°C.	29

Liste des abréviations

pH: Potentiel Hydrogène;

CAP: Charbon Actif en Poudre;

MES: Matières En Suspension;

NTU: Nephelometric Turbidité Unit;

DDA: Degré De Désacétylation (%);

PM: Poids Moléculaire (KDa);

IR: Infra-Rouge;

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire;

UV: Ultra-Violet;

HPLC: Haute Performance Liquide Chromatographie;

PC : Protocole conventionnel ;

η : viscosité intrinsèque (dL/g);

η_{red} : Viscosité réduite;

η_{rel} : Viscosité relative;

C_i : Concentration de l'échantillon i (mg/L);

tpm : Tour par minute;

$\mu\text{s/cm}$: micro Siemens par centimètre;

KDa : Kilo Dalton;

MDa : Mega Dalton;

T : Température;(°C) ;

Chit AD D30-T120: Chitine Avec Déprotéinisation Désacétylée en 30 minutes à Température 120 °C;

Chit SD D30-T120: Chitine Sans Déprotéinisation Désacétylée en 30 minutes à Température 120 °C;

Chit D16-T20: Chitine Désacétylée en 16 jours à Température 20 °C.

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : les eaux de surfaces et leurs traitements

I.1. Les eaux de surface	3
I.1.1. Définition	3
I.2. Types de traitements des eaux de surface	4
I.2.1. Procédés de traitement chimique	4
I.2.2. Procédés de traitement physico-chimique (coagulation-floculation).....	4
I.2.3. Procédés de traitement biologique	4
I.3. Présentation du barrage de TAKSEB.....	4
I.3.1. Description de la station.....	5
I.3.1.1. Introduction	5
I.3.2. Présentation de la station de traitement TAKSEBT	5
I.3.2.1. Capacité de la station	5
I.3.2.2. Chaîne de traitement	6
I.4. Fonctionnement de la station	6
I.4.1. Entrée de l'eau brute	7
I.4.2. Chambre de mélange	7
I.4.2.1. Prétraitement (pré-oxydation)	7
I.4.2.2. Clarification	7
I.4.3. Entrée floculation-décantation	7
I.4.4 Entrée filtres à sable (aquazures V)	7
I.4.4.1. Nettoyage des filtres.....	8
I.4.4.2. Eaux de lavage	8
I.4.5. Bâtiment chlore gazeux (Désinfection).....	8

Chapitre II : Chitine et chitosane

II.1. Les coagulants-floculants chimiques (sels métalliques).....	9
II.2 Généralités sur la chitine et le chitosane.....	9
II.2.1 Définition et structure de la chitine.....	9
II.2.2 Chitosane	10

II.2.2.1. Définition et structure	10
II.2.3. Procédé d'extraction de la chitine.....	11
II.2.4. La désacétylation	11
II.2.5. Propriétés du chitosane et ses domaines d'applications	12
II.2.6. Caractérisation du chitosane	13
II.2.6.1. Le degré de désacétylation (DDA)	13
II.2.6.2. Le poids moléculaire.....	14
II.2.6.3. La solubilité	14
II.2.6.4 La viscosité	14

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériels et produits	15
III.2. Méthodologies	15
III.3. Caractérisations des différents chitosanes	16
III.3.1. Test de solubilité.....	16
III.3.2. Le degrés de désacétylation (DDA)	16
III.3.3. viscosité et poids moléculaire.....	17
III.4. La coagulation-floculation.....	18
III.5. Mesures de la turbidité, pH et de la conductivité	19

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Obtention de la chitine et du chitosane	20
IV.2. Caractérisation des chitosanes obtenues.....	21
IV.2.1. caractérisation par dosage conductimétrique basique	21
IV.2.2. Caractérisation du poids moléculaire	23
IV.2.3. Résultats et discussions.....	29
IV.3. Tests de coagulation-floculation.....	30
IV.3.1 Turbidité.....	31
IV.3.2. Conductivité	34
IV.3.3 pH	36
IV.4. Mécanisme de la coagulation-floculation avec le chitosane.	39

Conclusion générale et perspectives.....	40
---	-----------

Références bibliographiques

Introduction

Le monde a connu, ces dernières décennies, un développement industriel et agricole exponentiel dû à la croissance démographique de la population. Ce développement accéléré est suivi d'une dégradation de l'atmosphère, du sol et de l'eau. La pollution du milieu aquatique est due essentiellement aux versements abusifs et inconscients des produits chimiques (secteurs industriel et agricole principalement). D'un autre côté, cette même situation démographique mondiale accroît la demande d'approvisionnement en eau potable. Pour y remédier, les chercheurs ont mis en œuvre différents types de traitement des eaux, tel que les traitements physico-chimiques et biologiques.

Le traitement physico-chimique, pour l'élimination des pollutions des eaux, nécessite l'utilisation d'agents coagulants synthétiques, tels que le chlorure ferrique (FeCl_3) et le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ce dernier est le plus utilisé pour une simple question du coût. Cependant, malgré leurs avantages, l'utilisation de ces sels métalliques comportent des caractéristiques désavantageuses vis-à-vis l'environnement et touches même la santé humaine. En effet, des études ont lié la présence d'aluminium à l'état de traces dans l'organisme à la maladie d'Alzheimer (D'après **Christopher EXLEY**). L'alternative à ce problème serait de transiter vers les coagulants naturels.

Parmi les biopolymères les plus susceptibles de remplacer les sels métalliques, on retrouve les polysaccharides et ses dérivés: la chitine et le chitosane. Etant le second biopolymère le plus abandon après la cellulose; Le chitosane présente des propriétés très attractives telles que leurs biocompatibilité et biodégradabilité. Les applications du chitosane s'étendent à plusieurs domaines: médecine, pharmacologie, cosmétologie, agriculture, agroalimentaire, emballage, traitement des eaux, textiles et l'industrie du papier.

Dans le cadre de ce modeste travail, nous avons valorisé les déchets marins (déchets de crevettes), afin de produire du chitosane par désacétylation dans un milieu alcalin, dans des conditions respectueuses de l'environnement, plus proches des principes de la chimie verte comparées au protocole conventionnel.

Le but de notre travail est d'effectuer une optimisation des paramètres d'obtention du chitosane suivant sa cinétique de désacétylation, en jouant sur trois facteurs: Concentration de nos échantillons, temps et température de désacétylation. Vérifier, en parallèle, si toutes les étapes du protocole conventionnel sont nécessaires. Enfin, appliquer quelques-uns de nos échantillons dans le traitement des eaux de lavage des filtres de la station de potabilisation TAKSEBT.

Ce mémoire regroupe deux grandes parties:

- ❖ La première partie est la partie théorique qui englobe deux chapitres:
 - Le chapitre I qui illustre les notions suivantes:
 - ✓ Des généralités sur les eaux de surfaces
 - ✓ Présentation et mode de fonctionnement de la station de potabilisation de TAKSEBT.
 - ✓ Des données concernant les eaux de lavage des filtres.
 - Le chapitre II qui comporte des généralités sur les coagulants, la chitine et le chitosane; leurs propriétés et caractérisations.
- ❖ La deuxième partie est la partie expérimentale qui comporte deux chapitres:
 - Chapitre I: La description de l'ensemble du matériel utilisé ainsi que les méthodes analytiques et expérimentales.
 - Chapitre II: consacré à la représentation des résultats expérimentaux et leurs interprétations.
- ❖ A la fin du mémoire une conclusion générale qui englobe les résultats les plus pertinents. Ainsi que certaines perspectives que nous proposons.

Chapitre I

**Les eaux de surface et leurs
traitements**

I.1. Les eaux de surface

La planète bleue est recouverte de 70% d'eau (Cazenave, A .and Nerem, S, 2002). Dont 97% d'eau salée et seulement 3% d'eau douce (Hammami S, 2008). Réparties comme suit: 2% se trouve sous forme de glace et dans les glaciers, tandis que 0,3% se trouve dans l'atmosphère. Les rivières et les lacs correspondent à seulement 0,1% de la quantité d'eau totale. Les nappes d'eau souterraine représentent seulement 0,6% de l'eau de la terre. De plus, environ la moitié de l'eau souterraine est localisée à des profondeurs plus grandes que 800m (Mallevalle J. et al, 1996). Depuis plusieurs années, les taux d'eau polluée et de la pollution des sols connaissent une croissance monstrueuse. Nombreux sont les facteurs qui contribuent à leurs détériorations et les principales causes demeurent l'activité humaine. La pollution de l'eau se fait d'une façon accidentelle, inopinée ou réfléchie.

I.1.1. Définition

Les eaux de surface proviennent surtout des pluies, et sont constituées d'un mélange d'eaux de ruissellement et d'eaux souterraines. Elles comprennent les eaux des grands cours d'eaux, des étangs et des lacs, ainsi que des petits ruisseaux des hauts pays alimentés par des sources et qui recueillent les eaux de ruissellement des bassins versants. Elles sont exposées à toute sorte de pollution que nous pouvons imaginer. Ces eaux polluées contiennent des matières en suspension, des micro-organismes provenant du sol, des déchets domestiques et industriels. Par conséquent, différents types de traitements sont nécessaires afin de les rendre à nouveau utilisables.

Le parcours des eaux de surface est illustré sur le schéma suivant:

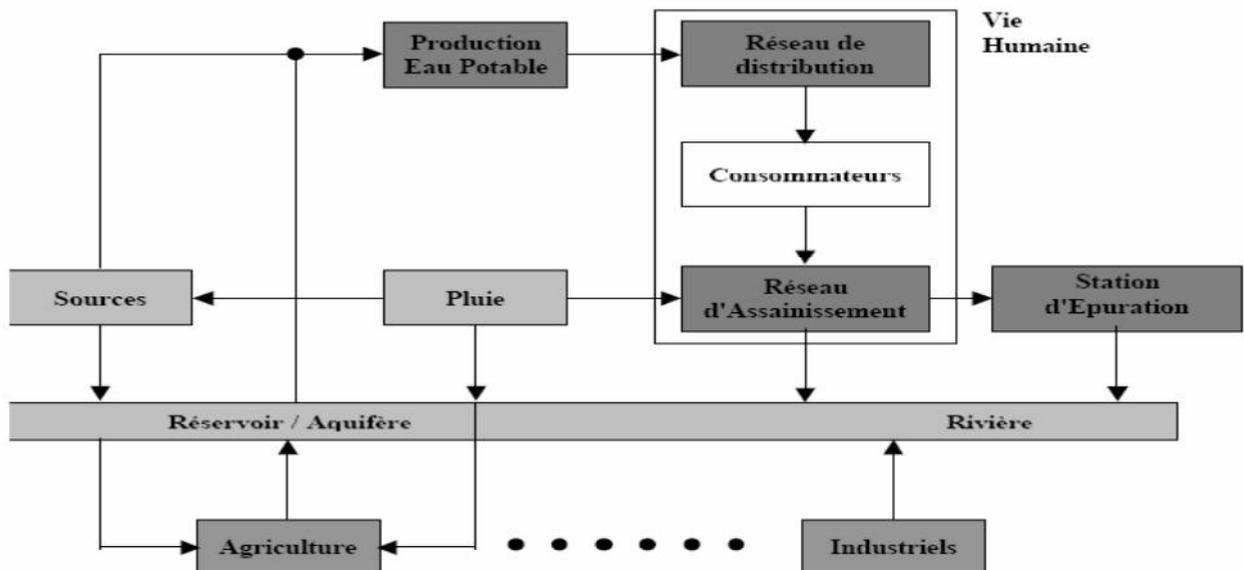


Figure I.1: Cycle des eaux de surface

I.2.: Types de traitements des eaux de surface

I.2.1: Procédés de traitement chimique

Ce type de traitement utilise des réactifs chimiques qui agissent directement sur les métaux lourds, les matières organiques et les germes pathogènes. Ces procédés englobent :

- L'oxydation au chlore qui élimine l'ammoniaque, le fer et évite le développement d'algues.
- L'oxydation à l'ozone élimine le fer, le manganèse, les micropolluants et rend les matières organiques plus biodégradables.
- La chloration et l'ozonation utilisent respectivement le chlore et l'ozone comme désinfectants en fin de filière.

I.2.2: Procédés de traitement physico-chimique (coagulation-floculation)

Ces procédés couplent l'action chimique d'un réactif à une action physique. Pour faciliter le dépôt des particules dans le fond du bassin, l'étape de décantation peut être couplée à deux étapes chimiques permettant d'agglomérer les particules et de les rendre plus lourdes:

- **La coagulation:** Sous une grande agitation (120tpm), des sels de fer ou d'aluminium sont ajoutés à l'eau afin de réduire les forces électrostatiques de répulsion entre les particules et permettre ainsi leur complexation en microflocs.
- **La floculation:** L'eau est lentement brassée, permettant ainsi aux microflocs de s'agglomérer et de former des amas de plus et plus gros. Leur masse élevée leur permet ensuite de se déposer plus rapidement dans le fond sous l'effet de la gravité.

I.2.3. Procédés de traitement biologique

Le traitement biologique utilise les microorganismes naturellement présents dans l'eau, principalement les bactéries. Elles inhibent la matière organique biodégradable, matière naturelle ou micropolluants artificiels, en un produit plus simple et moins dangereux pour l'homme.

I.3. Présentation du barrage de TAKSEBT

Le barrage de TAKSEBT est situé sur l'Oued-Aissi, affluent du Sébaou à environ 7Km de la ville de Tizi-Ouzou et 100km à l'est de la ville d'Alger. Avec une capacité de régularisation de 180 million de m³, destinée à l'alimentation en eau potable, elles sont réparties comme suit:

- 57 millions de m³ pour Tizi-Ouzou;
- 123 millions de m³ pour Alger.



Figure I.2: image satellite du barrage de TAKSEBT

I.3.1. Description de la station

I.3.1.1. Introduction

La station de TAKSEBT est mise en service en Mai 2007. Elle a été dimensionnée pour traiter un débit maximal d'eau de 616 000m³/j. L'eau qui alimente la station de pompage vers la station de traitement arrive gravitairement depuis le barrage de TAKSEBT. L'eau subit différentes étapes de traitements quotidiens de l'entrée jusqu' à la sortie de la station avant d'être distribuée aux consommateurs.

I.3.2. Présentation de la station de traitement TAKSEBT

La station de traitement des eaux de surface se situe à environ 8Km du barrage de TAKSEBT. Elle occupe une superficie de 34 Hectares. Elle est conçue pour alimenter en eau potable les communes suivantes: FREHA, AZAZGA, DRAA-BEN-KHEDDA, le centre de la willaya de Tizi-Ouzou et ALGER. Le transport se fait de façon gravitaire depuis la station de traitement jusqu'au réservoir d'eau traitée de DRAA-BEN-KHEDDA. L'eau continue à être transférée à travers les conduites de fonte et tunnels jusqu'au réservoir de BOUDOUAOU.

I.3.2.1. Capacité de la station

La production nominale de la station de traitement de TAKSEBT est de 605000m³/j (7000l/s), basée sur un approvisionnement en eau brute de 616 000m³, La capacité hydraulique nominale de la station est de 647000m³/j, prenant en compte un débit recyclé de 5% du débit d'eau brute. (Tableau I.1).

Tableau I.1: Caractéristiques de la station de traitement de TAKSEBT, 2013)

Caractéristiques	Capacités
Débit d'eau brute	616 000m ³ /j
Volume des boues extraites des clarificateurs	7 400 m ³ /j
Volume des boues extraites des filtres	3 600 m ³ /j
Production d'eau traitée	6050m ³ /j

I.3.2.2. Chaîne de traitement

L'eau brute, provenant du barrage TAKSEBT, subit un traitement éventuel avant acheminement vers la station de pompage. Et pour cela la station de traitement comporte:

- Entrée de l'Eau brute
- Chambre de mélange
- Entrée floculation-décantation
- Entrée filtres à sable
- Bâtiment chlore gazeux (désinfection)
- Dégrossisseurs, bâches de reprise des eaux de lavage (Traitement des eaux de lavage)
- Bassins d'équilibre, épaisseurs (Traitement des boues)
- 02 réservoirs de capacités 38000m³
- Un laboratoire d'analyse.

I.4. Fonctionnement de la station

Le schéma suivant représente le fonctionnement de la station de potabilisation TAKSEBT :

Figure I.3: Schéma de fonctionnement de la station TAKSEBT.

I.4.1. Entrée de l'eau brute

L'arrivée d'eau brute à la station de TAKSEBT se fait dans la chambre de dissipation d'un volume de 430m^3 et d'un temps de rétention de 60 secondes au débit d'eau brute maximal de $616000\text{m}^3/\text{j}$. Son rôle principal est la tranquillisation du débit d'eau brute. L'eau entrante subit une chute par-dessus un déversoir.

I.4.2. Chambre de mélange

1.4.2.1. Prétraitement (pré-oxydation)

Dans le but de réaliser le premier traitement de la potabilisation des eaux, des réactifs chimiques sont utilisés :

- a- **Chlore (Cl_2)**: Il est utilisé pour limiter la présence d'organismes (algues, bactéries et planctons) susceptibles de proliférer dans les filières de traitement.
- b- **Permanganate de potassium (KMnO_4)**: Il est utilisée pour la précipitation du manganèse ou contrôler la charge biologique.
- c- **Charbon actif en poudre (CAP)**: Il sert à contrôler le goût et l'odeur de l'eau en captant les micropolluants d'origine organique.

1.4.2.2. Clarification

Avant la sortie de la chambre de mélange l'eau commence à subir un autre type de traitement. La clarification: elle permet d'obtenir une eau limpide par élimination des matières en suspension et la turbidité. L'injection d'acide sulfurique (H_2SO_4) permet de réduire le pH pour pouvoir ajouter le sulfate d'alumine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ qui est utilisé pour coaguler les matières en suspension colloïdales très fines, la coagulation est optimale à un pH proche de 6,4 à 7.

1.4.3. Entrée floculation-décantation

A la sortie de la chambre de mélange, l'ajout d'un polymère (adjuvant de floculation) permet la concentration des MES en floccs facilement décantables. L'eau est répartie dans les décanteurs dont le débit maximal théorique unitaire est de $4500\text{m}^3/\text{h}$, correspondant à une vitesse ascensionnelle de $7,55\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$.

L'objectif de la décantation est de séparer les particules floculées de l'eau clarifiée.

1.4.4 Entrée filtres à sable (aquazures V)

L'eau venant des décanteurs ou des flocculateurs est répartie entre les 24 filtres à sable de granulométrie homogène (type Aquazur V). Les filtres fonctionnent en alternance par groupes de 12, Ce fonctionnement permet de réaliser l'étape de filtration. Cette étape permet de retenir les matières en suspension qui n'ont pas été piégées lors des étapes précédentes.

I.4.4.1. Nettoyage des filtres

L'opération de nettoyage des filtres est programmée automatiquement chaque 9999 minutes (soit presque chaque 7 jours). Cependant, la perte de charge au travers du filtre est mesurée en permanence et indique le niveau du colmatage du filtre. Lorsque le filtre est colmaté, une demande automatique pour le nettoyage est générée.

La fréquence de ce processus dépend de la concentration des MES, du débit d'eau, de la nature de la granulométrie du matériau filtrant. Cette procédure passe par 4 étapes:

Etape	Nom
1	Vidange du filtre
2	Lavage avec un mélange d'eau et d'air à contre-courant
3	Lavage avec de l'eau à grand débit
4	Maturation

Tableau I.2: Processus de lavage des filtres

A la fin de ce processus on obtiendra d'énormes quantités d'eaux chargées en ions et très turbides qu'on appelle eaux de lavages.

I.4.4.2. Eaux de lavage

Les eaux de lavage des filtres de la station de TAKSEBT présentent une charge assez importante en matières en suspensions située entre 300 NTU et 400 NTU. Le traitement de ces eaux en vue de leur recyclage à la tête de la station est nécessaire pour atteindre les normes fixées par la réglementation algérienne pour les eaux potables.

Une fois l'eau est filtrée elle subira une dernière étape de traitement qui se résume en désinfection.

1.4.5. Bâtiment chlore gazeux (Désinfection)

A ce niveau de la station l'eau subira une désinfection. Cette étape, commune à tous les traitements, est la plus importante. Elle a pour but de neutraliser tous les virus et bactéries pathogènes. Elle n'est efficace que si l'eau a été préalablement bien traitée. Elle est effectuée par une oxydation chimique avec des agents chlorés (chlore gazeux (Cl_2), hypochlorite de sodium (NaClO), bioxyde de chlore (ClO_2)). Pour que la désinfection soit totalement efficace, il convient de maintenir un résiduel de désinfectant dans l'eau distribuée jusqu'au robinet du consommateur.

Chapitre II

Chitine et chitosane

II.1 Les coagulants chimiques (sels métalliques)

Actuellement les coagulants les plus utilisés dans le procédé de coagulation-floculation sont de type sel métallique, ils ont indéniablement envahi le marché grâce à leurs applications grande échelle qui s'étend aux :

- Traitement des eaux usées industrielles et domestiques ;
- Adoucissement de l'eau ;
- Enlèvement des métaux lourds (industrie métallurgique) ;
- Enlèvement des huiles et des graisses ;
- Enlèvement du phosphate des eaux de lavage et d'autres types d'effluent ;

En contrepartie, l'utilisation de ces produit chimiques présente des critères désavantageuses vis à vis le côté économique, le côté environnemental et la santé humaine.

Une grande quantité de chaux (**CaO**) est nécessaire lorsqu'est utilisée seul. De plus, ça génère plus de boues que les autres coagulants jusqu' à 50% (**EPA, 2000a**).

La présence de l'aluminium dans l'Alun (**Al₂(SO₄)₃ x 14 H₂O**) peut entraîner de sérieux problèmes pour la santé comme l'Alzheimer et d'autres pathologies. Aussi, il est toxique pour la faune et son interaction avec les substances alcalines provoque une réduction importante du pH. Et aussi le processus de coagulation est peu efficace en eau froide.

En effet tout cela a poussé à de nouvelles recherches sur les coagulants-floculants de types polymères qui sont actuellement très développés et utilisés en USA et au Japon.

II.2 Généralités sur la chitine et le chitosane

II.2.1 Définition et structure de la chitine

La chitine est un polysaccharide azoté, issue de la polymérisation de N-acétylglucosamine, liée par une liaison osidique du type β -1,4, qui appartient à la famille des glucides, elle fut décrite la première fois par le directeur du jardin botanique à Nancy (France) **Henri Bracannot** en 1811. Ce biomatériau, biocompatible et biodégradable, d'origine marin est le deuxième biopolymère naturel le plus abandon sur terre, après la cellulose (**Shahidi et al, 1999**). Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés (**Crini et al, 2009**), elle est produite à partir des carapaces de crevette, (**Shahidi et Abuzaytoun, 2005**).

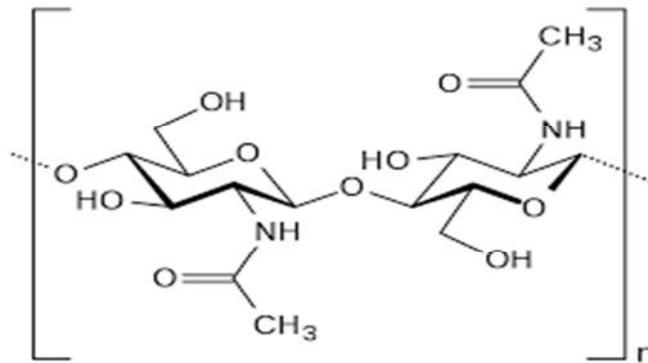


Figure II.1: Structure chimique de la chitine.

II.2.2 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 (Davies et Bartnicki, 1984) et chez quelques insectes comme dans la paroi abdominale des reines termites (Seng, 1988).

II.2.2.1. Définition et structure

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 groupement hydroxyle en position C-2 par la fonction amine (Figure II.2.). Enfin, le chitosane est tout simplement la forme désacétylée de la chitine ayant une teneur en azote supérieur à 7%.

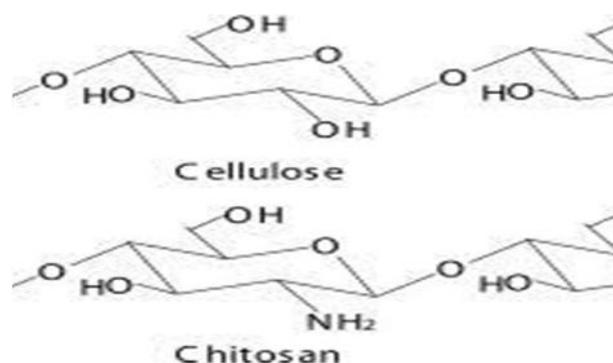
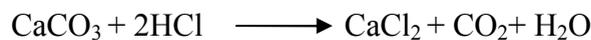


Figure II.2: Structure chimique du chitosane et de la cellulose.

II.2.3. Procédé d'extraction de la chitine

Le protocole adopté est inspiré par (*Onsoyen et Skaugrud, 1990*), Les étapes d'extraction de la chitine ; à partir des déchets des crevettes (carapace, tête, pattes) et les crochets de calamar comportent :

- **La déminéralisation** : Cette étape consiste à éliminer les minéraux (principalement des carbonates de calcium CaCO_3) qui se trouvent en majeure partie (plus de 40%) dans un milieu acide, selon la réaction suivante:



- **La déprotéinisation**: cette étape est réalisée par hydrolyse basique, son but est d'éliminer les Protéines liée à la chitine (Chitino-protéine).
- **Le blanchissement/dépigmentation**: Cette étape sert à éliminer la petite quantité des pigments liée à la chitine.

Le schéma suivant illustre les étapes d'obtention de la chitine et du chitosane :

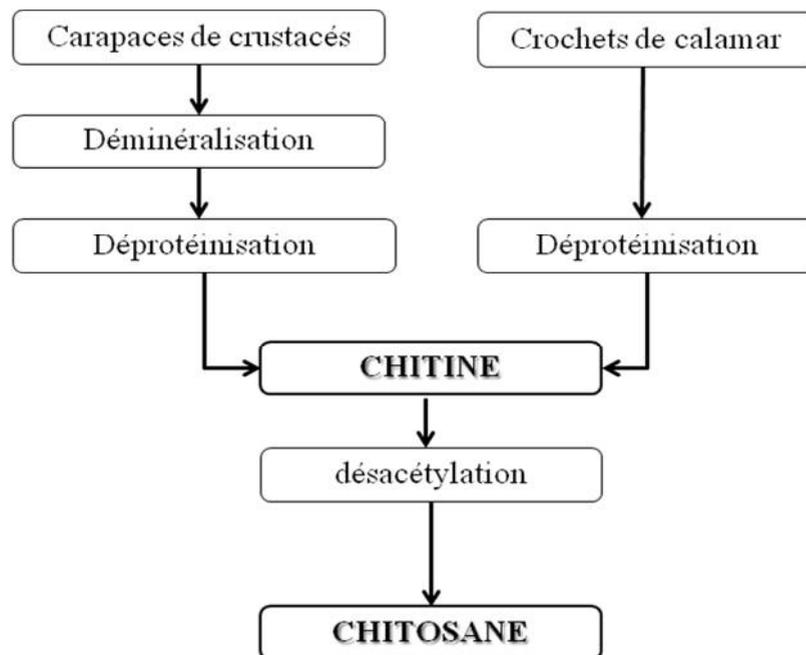


Figure II.3 : Méthode classique de production de la chitine et du chitosane.

II.2.4. La désacétylation

L'étape qui permet l'obtention du chitosane à partir de la chitine, elle consiste à émerger une quantité de biomasse (chitine) dans une solution alcaline 45 à 50% en NaOH en poids sous une température qui avoisine les 140°C pendant 6h.

II.2.5. Propriétés du chitosane et ses applications

Les produits chitineux possèdent de nombreuses qualités grâce à des propriétés uniques telles que:

- Structure D-glucosamine rigide et cristalline
- Aminoplysaccharide cationique, linéaire et hydrophile avec un % en azote élevé
- Capacité de former des liaisons hydrogènes (pouvoir viscosifiant)
- Insoluble dans l'eau et les solvants organiques mais soluble dans les solutions d'acides diluées (chitosane)
- Propriétés de chélation, de complexation, et d'encapsulation
- Non toxique, biodégradable, biocompatible, etc.

Le tableau suivant (II.1.) illustre certaines qualités et applications des chitosanes selon le domaine d'utilisation:

Tableau II.1. Principales qualités et applications des chitosane selon le domaine (Crini et al. 2009).

Qualité	Caractère/utilisation	Domaine
Biocompatible	Antigénique Antithrombogène Hémostatique	Biologie Médical
Cicatrisant	Favorise la régénération cellulaire Biostimulant de la reconstitution des tissus	Chirurgie reconstitutrice
Biodégradable	Emballage Bioplastique	Environnement Cosmétique
Chélateur	Epuration des eaux Piégeage de métaux lourds	Traitement des eaux
Protecteur/fertilisant	Agent antimicrobien Engrais (fertilisant) Enrobage des semences	Agriculture

**Tableau II.2. Répartitions des applications du chitosane selon les pays en 2006
(en tonnes) (GIA, 2010).**

Domaine d'application	USA	Europe	Japon	Asie-Pacifique	Canada	Autres	Total
Traitement de l'eau	450,3	368,6	2900,8	245,8	74,9	101	4141,4
Cosmétique	535,8	173,6	209,6	136,4	54,2	79,8	1189,4
Agroalimentaire	352	209,6	197,2	72,2	67,8	33,1	931,9
Santé/Médecine	306,5	84,9	156,2	200,5	31,1	13,9	793,1
Agrochimie	125,6	73,4	89	285,5	29,2	20	622,7
Biotechnologie	131,2	37,1	57,5	45,2	15,8	12,1	298,9
Pulpe/papier	39,1	28,9	36,1	29,6	11,2	6,8	151,7
Textile	23,47	17,8	25,5	19,9	6,3	4,3	97,3
Photographie	13,04	9,1	29,7	8,9	2,9	1,7	65,3
Diverses	28,89	18,9	54,1	19,1	8,3	4,1	133,4
Total	2005,9	1021,9	3755,7	1063,1	301,7	276,8	8425,1

II.3. Caractérisation du chitosane

Plusieurs paramètres peuvent être utilisées pour la caractérisation du chitosane, tels que, le degré de désacétylation (DDA), la viscosité, le poids moléculaire, la cristallinité, et la solubilité.

II.3.1. Le degré de désacétylation (DDA)

Le degré de désacétylation est le pourcentage ou bien le taux d'élimination des groupements acétyles présentes dans la chitine pour que ce dernier se transforme en chitosane, ce paramètre influe sur toutes ses propriétés physico-chimiques (masse molaire, viscosité, solubilité) et apparaît donc comme le plus important. De nombreuses méthodes sont utilisées pour la détermination du DDA selon la nature de l'échantillon, à noter:

- Sur des échantillons solides:
 - La spectroscopie IR (**Brugnereto, 2001**)
 - L'analyse élémentaire (**Kasaai et al, 1999**)
 - La RMN solide (**Heux et al, 2000**)

- Sur des échantillons liquides:
 - Dosage UV (**Maghami et Roberts, 1988**)
 - Titrage colloïdal (**Chen, et al, 1997**)
 - RMN liquide (**Yang et Montgomery, 2000**)

Dans notre travail on a déterminé le DDA avec le dosage conductimétrique basique (dosage des groupements -NH_3^+ formés après protonation des groupements amines NH_2).

II.3.2 Le poids moléculaire

Le poids moléculaire du chitosane peut être déterminé par HPLC. Toutefois, la viscosimétrie demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire en utilisant la formule de **Marc-Houwink et Sakurada (Kassai, 2007)**.

$$[\eta] = k. (\text{PM})^a \quad \text{avec:}$$

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

PM : poids moléculaire moyen

a et k : constantes dépendantes du système solvant soluté et de sa température.

II.3.3 La solubilité

Le chitosane est soluble en milieu aqueux d'acide dilué, et ce grâce à la protonation de ses fonctions amines selon l'équilibre suivant:



La solubilité du chitosane dépend fortement de son DDA selon (**Rinaudo et al, 1999**).

II.3.4 La viscosité

La viscosité du chitosane dépend de son degré d'acétylation (plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante) de sa concentration, de la température, et du pH (**Shahidi F., Abuzaytoun R. 2005**).

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Matériels et produits

- ❖ Verreries courantes de laboratoire: burette, ballon à deux sortis, réfrigérant, fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, éprouvettes, erlenmeyers, flacons, pissettes...
- ❖ Étuve réglable MEMMERT;
- ❖ Plaque chauffante et d'agitation TKA[®] RH basic 2;
- ❖ Plaque chauffante et d'agitation RS LAB 3C;
- ❖ PH-mètre HANNA INSTRUMENTS;
- ❖ Conductimètre WTW cond 1970i;
- ❖ Turbidimètre EUTECH INSTRUMENTS TN-100;
- ❖ Jar-test VELP scientifica;
- ❖ Balance à capacité de 600g;
- ❖ Balance analytique OHAUS;
- ❖ Réfrigérateur SAMSUNG;
- ❖ Pompe à vide PHYWE;
- ❖ Distillateur GFL;
- ❖ Acide acétique (CH₃COOH) DP 99-100% de SIGMA-ALDRICH;
- ❖ Acide chlorhydrique (HCl) DP 36.5-38% de SIGMA-ALDRICH;
- ❖ Hydroxyde de Sodium (NaOH) DP 97% de BIOCHEM;
- ❖ Eau oxygénée (H₂O₂) à 30v de COSMANIA;

III.2. Méthodologies

Le travail effectué comporte les étapes suivantes:

- ✓ Collecte de déchets de crevettes de l'unité de conditionnement des fruits marins, située au niveau du port d'AZEFFOUN. Ces crevettes ont été pêchés au large de la même ville;
- ✓ Nettoyage, séchage et broyage des carapaces;
- ✓ Déminéralisation des carapaces dans l'acide chlorhydrique (HCl) 2N sous agitation pendant 24 heures, avec un rapport de 1g de carapaces dans 10 ml de solution(PC);
- ✓ Déprotéinisation avec une solution d'hydroxyde de Sodium (NaOH) 1N à 80⁰C pendant 3 heures (pas toute la quantité), avec un rapport de 1 g de carapaces dans 10 ml(PC);
- ✓ Blanchiment avec de l'eau oxygénée (H₂O₂) 30V, pendant 30 minutes avec un rapport de 1g de masse résultante dans 10 ml de solution(PC);
- ✓ Suivi de la cinétique de désacétylation chimique de la chitine dans un milieu alcalin

(température ambiante et concentration en NaOH de 35% au lieu de 45% qui se fait habituellement) et effectuer en parallèle des désacétylation à $120 (\pm 3)^{\circ}\text{C}$ avec la variation du temps de la désacétylation (30min; 1h30min; 2h30min; 3h30min et 5h);

- ✓ Après chacune des 4 étapes (déméralisation, déprotéinisation, blanchiment et désacétylation), l'échantillon subit plusieurs lavages jusqu'à stabilisation du pH.
- ✓ Caractérisation des différents chitosanes obtenus (Solubilité, DDA, poids moléculaire);
- ✓ Application de quelques échantillons de chitosanes obtenus comme agents coagulants-floculants pour le traitement des eaux de lavage de la station de potabilisation TAKSEBT.

III.3 Caractérisations des différents chitosanes

Les échantillons de chitosanes obtenus sont symbolisés par:

- Chitosanes obtenus avec étape de déprotéinisation: Chit AD D30-T120, Chit AD D1h30-T120, Chit AD D2h30-T120, Chit AD D3h30-T120, Chit AD D5h-T120.
- Chitosanes obtenus sans étape de déprotéinisation: Chit SD D30-T120, Chit SD D1h30-T120, Chit SD D2h30-T120, Chit SD D3h30-T120, Chit SD D5h-T120.
- Chitosanes obtenus à température ambiante: Chit D5-T20, Chit D7-T20, Chit D9-T20, Chit D16-T20, Chit D19-T20, Chit D21-T20, Chit D23-T20, Chit D25-T20, Chit D27-T20,
- Chit D29-T20, Chit D33-T20, Chit D35-T20.

III.3.1 Test de solubilité

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 (**Gregorio et al, 2009**). En effet, les groupements aminés ($-\text{NH}_2$) du chitosane sont protonés à partir du pH 3-4 et le polymère chargé positivement ($-\text{NH}_3^+$) devient soluble. Grâce à cette propriété, il est possible de confirmer avec certitude que les produits préparés sont du chitosane (**Austin, 1984**). Dans cette étude, 50mg de chitines désacétylées ont été solubilisés dans 50 ml d'acide acétique à 1%.

III.3.2 Le degré de désacétylation (DDA)

Le dosage conductimétrique basique est un moyen très fiable pour la détermination du DDA d'après (**Yu et al., 1999**) selon les étapes suivantes:

- Solubilisation de 150mg de chaque échantillon du chitosane dans 10ml de HCl à 0,1N
- Ajustement de chaque volume jusqu'à 200ml avec de l'eau distillée;
- Titration de chaque solution avec une solution de NaOH de 0,1N tout en agitant;
- mesure de la conductivité après chaque ajout d'un volume de la solution NaOH.

La formule ci-contre nous permet de calculer le degré de désacétylation:

$$DDA = \frac{203 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N}{m + 42 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (éq III.1)$$

Avec: N est la normalité de NaOH;

- V₂ et V₁ sont les volumes équivalents en NaOH comme présenté dans la figure III.1.
- m est la masse de l'échantillon en mg.
- 203 est la masse moléculaire du monomère acétylé.
- 42 est la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et du monomère désacétylé.

III.3.3 viscosité et poids moléculaire

Le poids moléculaire de chaque échantillon du chitosane est calculé à partir de sa viscosité intrinsèque notée [η] en appliquant l'équation de Marke-Houwink (Kasaai, 2007):

$$[\eta] = k \cdot M^a \quad \dots\dots\dots (éq III.2) \quad k \text{ et } a: \text{ sont des constantes ;}$$

M : poids moléculaire (daltons); a = 0,72 ; k = 4,74.10⁻⁵ dL.g⁻¹, (Kasaai, 2007). Celles-ci dépendent essentiellement du solvant utilisé. D'après (Rao, 1993), qui a utilisé le même solvant.

La viscosité intrinsèque du chitosane est déterminée expérimentalement par viscosimètre capillaire en utilisant une pipette à vessie.

La méthode est basée sur la mesure du temps d'écoulement d'un même volume de solvant (1% d'acide acétique) ou de solution de chitosane contenue entre le point (a) et (b) à l'aide d'un chronomètre.

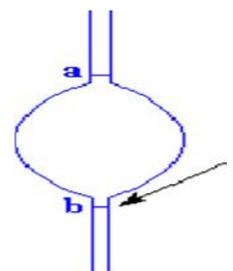


Figure III.1: Tube à vessie

La viscosité intrinsèque [η] a été calculé à partir de la viscosité spécifique dont la loi:

$$n_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \dots\dots\dots (éq III.3)$$

Avec: t est le temps d'écoulement de la solution de chitosane de concentration Ci.

t₀ est le temps d'écoulement du solvant seul.

La viscosité réduite est donnée par la relation suivante:

$$n_{red} = \frac{\ln \eta_{sp}}{CI} \dots\dots\dots(\text{éq III. 4})$$

Ainsi, pour différentes concentrations de chitosane (0.025; 0.05; 0.075; 0.1g/dL) on obtient donc différentes valeurs de viscosité réduite. Le tracé des viscosités réduites en fonction des concentrations donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

La viscosité intrinsèque peut être déterminée autrement par le biais de la viscosité inhérente donnée par la relation suivante:

$$n_{inhé} = \frac{\ln \eta_{rel}}{CI} \dots\dots\dots(\text{éq III. 5})$$

η_{rel} est la viscosité relative donnée par la relation: $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$

Le tracé des viscosités inhérentes en fonctions des différentes concentrations des chitosanes donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque. Quant aux valeurs des constantes **a** et **k**, celles-ci dépendent essentiellement du solvant utilisé. En se référant à (Rao, 1993) qui a utilisé le même solvant, nous avons adopté les valeurs de **0.72** pour **a**, et **4.74. 10⁻⁵** dL/g pour **k** (kassai 2007).

III.4 La coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique qui permet d'éliminer les particules en suspension non décantables (les colloïdes), ce procédé se fait en deux étapes: D'abord la coagulation à grande vitesse d'agitation (120rpm) pendant 3 minutes durant lesquelles les particules en suspension seront déstabilisées en neutralisant leurs charges électrostatiques de répulsion. Ensuite, la floculation qui a été faite à 40rpm pendant 20 minutes durant lesquelles on observe l'agglomération des floes dont la taille détermine la vitesse de décantation.

III.5 Mesures de la turbidité, pH et de la conductivité

La turbidité nous renseigne sur les particules en suspension qui rend une eau moins transparente, elle est mesurée à l'aide d'un turbidimètre, la norme à ne pas dépasser est de 5NTU.

Le pH est lié à la concentration en ions $[H^+]$ dans l'eau, ça nous renseigne sur l'acidité ou la basicité des eaux et les valeurs limites du pH sont définies dans l'intervalle (6,5-9.5).

La conductivité est l'inverse de la résistibilité électrique, elle nous informe sur la charge d'une eau en ions, la norme à ne pas dépasser est de $2800\mu\text{s}/\text{cm}$.

Chapitre IV
RESULTATS
ET DISCUSSIONS

IV.1 Obtention de la chitine et du chitosane

La **Figure IV.1** illustre les étapes d'obtention de la chitine et du chitosane à partir des déchets de crevettes en fonction des quantités restantes après chaque étape.

Les résultats montrent que la quantité étudiée présente plus de 65% minéraux, plus de 10% de protéines et un pourcentage en pigments de moins de 1%. Quant à la chitine, elle représente un taux de plus de 23%.

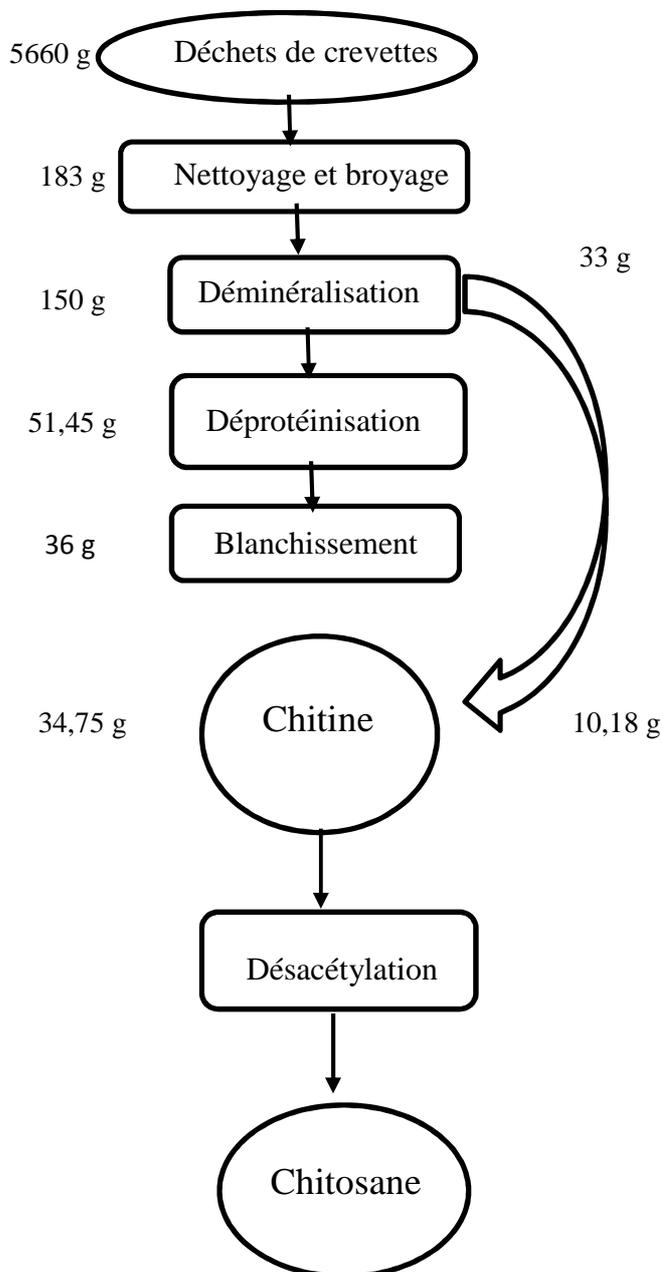


Figure IV.1 : Schéma d'obtention du chitosane à partir des déchets de crevettes en fonction des masses de chaque étape.

IV.2 Caractérisation des chitosanes obtenues

IV.2.1. caractérisation par dosage conductimétrique basique

Cette caractérisation a été faite au moyen d'un conductimètre, les mesures du changement des conductivités permettent de tracer les courbes présentées dans les figures IV.2 et IV.3 et IV.4.

La désacétylation se fait selon la réaction suivante :

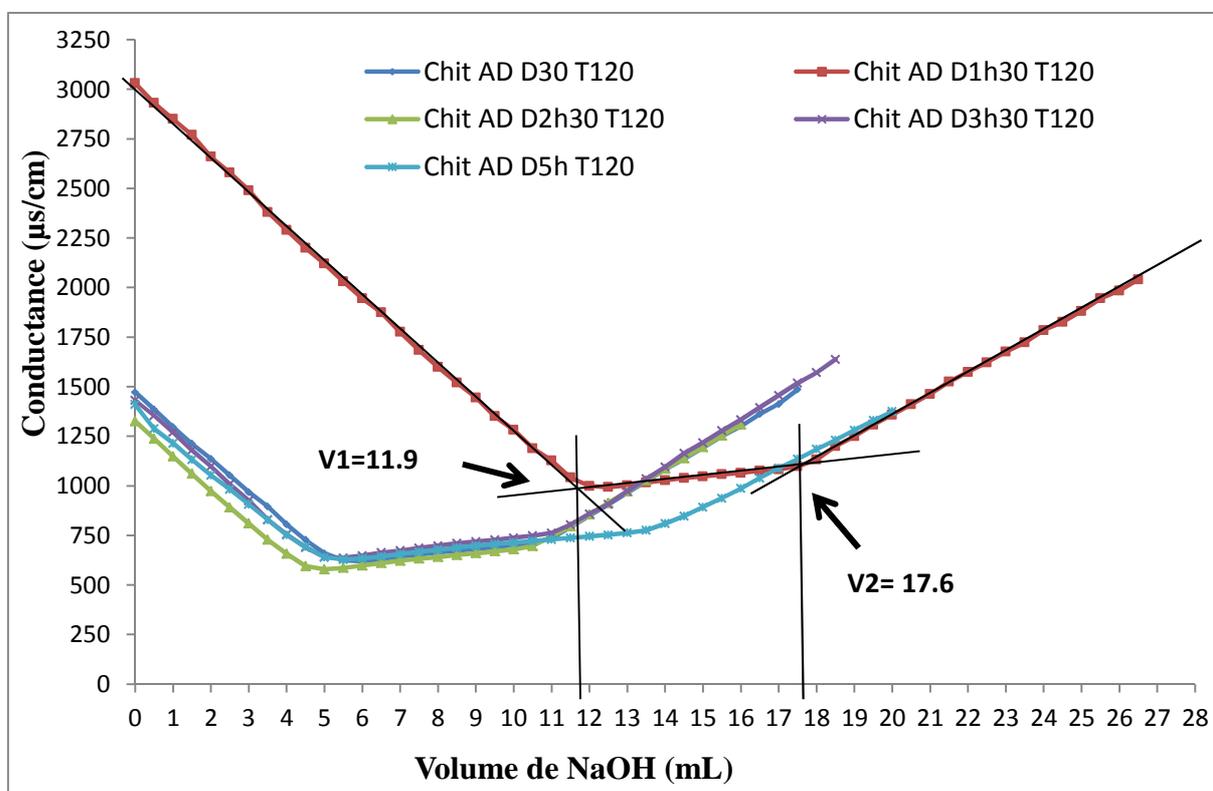
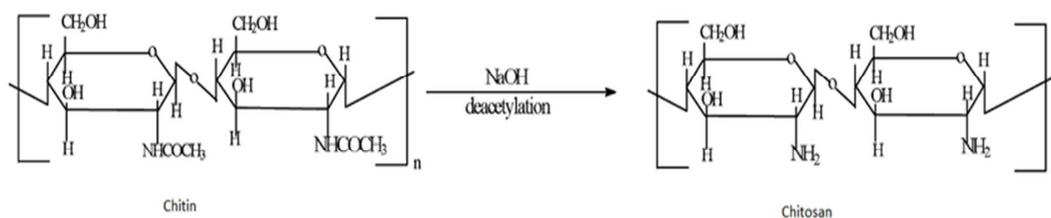


Figure IV.2: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée avec déprotéinisation à T 120 °C : ($m_{\text{(chitosane)}} = 150 \text{ mg}$, $C_{\text{(HCl)}} = 0,1 \text{ N}$, $C_{\text{(NaOH)}} = 0,1 \text{ N}$)

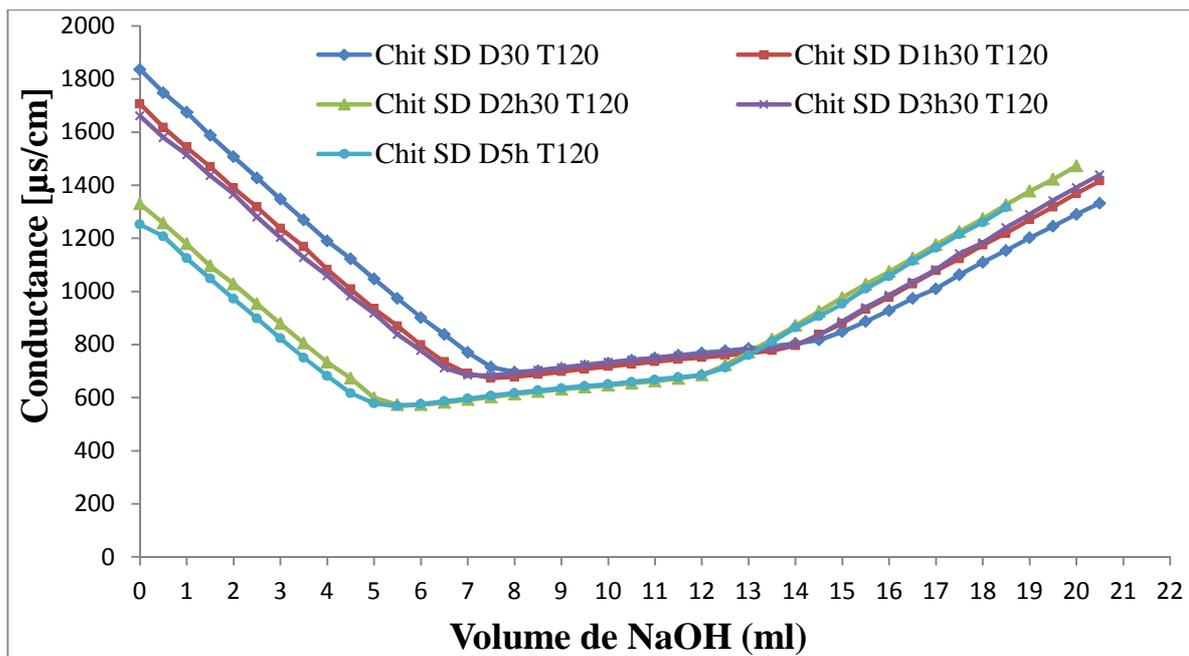


Figure IV.3: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylées sans déprotéinisation à T 120°C : ($m_{\text{(chitosane)}} = 150 \text{ mg}$, $C_{\text{(HCl)}} = 0,1 \text{ N}$, $C_{\text{(NaOH)}} = 0,1 \text{ N}$)

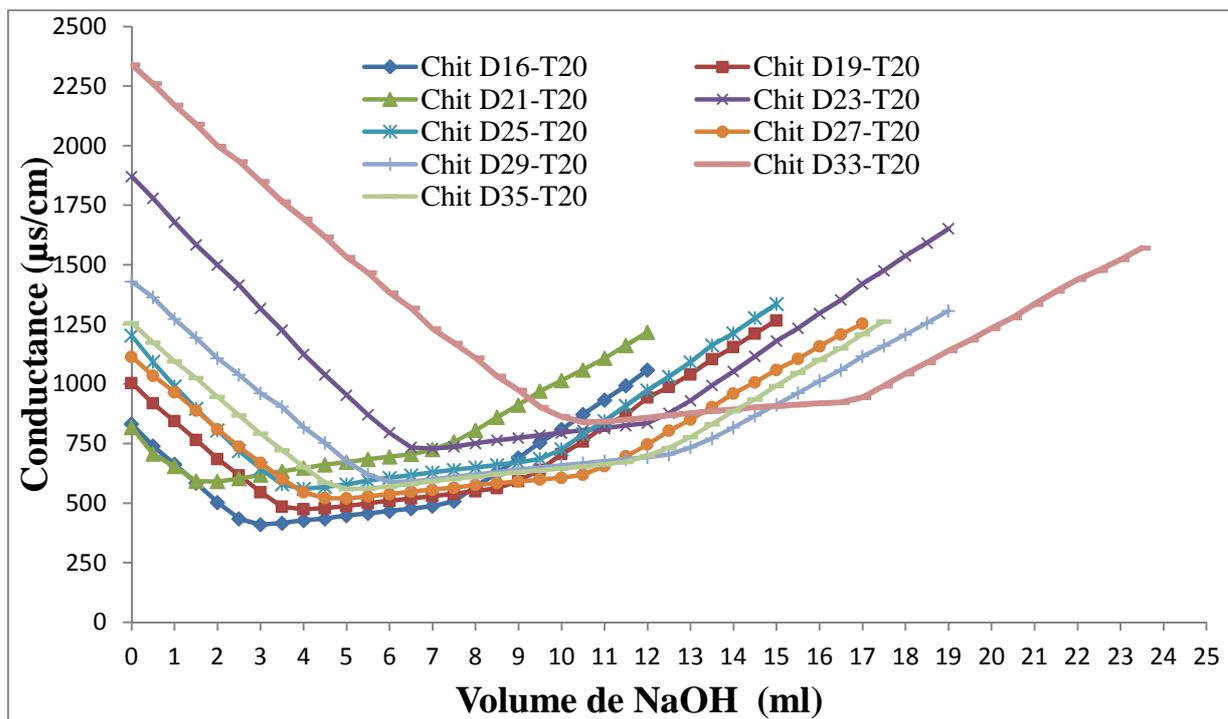


Figure IV.4: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à T 20°C : ($m_{\text{(chitosane)}} = 150 \text{ mg}$, $C_{\text{(HCl)}} = 0,1 \text{ N}$, $C_{\text{(NaOH)}} = 0,1 \text{ N}$)

Les courbes précédentes du dosage de la conductimétrie basique des échantillons de la chitine désacétylée avec ou sans déprotéinisation, présentent deux points d'inflexion. La différence du volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements aminés de chaque échantillon de la chitine désacétylée (De Alvarenga et al, 2010).

Les trois droites tracées correspondent aux trois phases suivantes :

- **Phase 1:** Une diminution rapide de la conductivité jusqu'au point correspondant au volume V_1 qui correspond à la neutralisation des ions \mathbf{H}^+ de l'acide chlorhydrique (solubilisé) par les ions \mathbf{OH}^- provenant de la solution de NaOH.
- **Phase 2 :** Un pseudo-équilibre jusqu'au point correspondant au volume V_2 malgré l'ajout de mêmes quantités de NaOH, expliqué par la neutralisation des groupements protonés $-\mathbf{NH}_3^+$ des chitosanes vers \mathbf{NH}_2 .
- **Phase 3 :** Une augmentation rapide de la conductivité, dûe à la présence en excès des ions \mathbf{OH}^- provenant de la solution de NaOH.

IV.2.2 Caractérisation du poids moléculaire

Les figures suivantes représentent les viscosités réduites et inhérentes des différents échantillons en fonction de leurs concentrations :

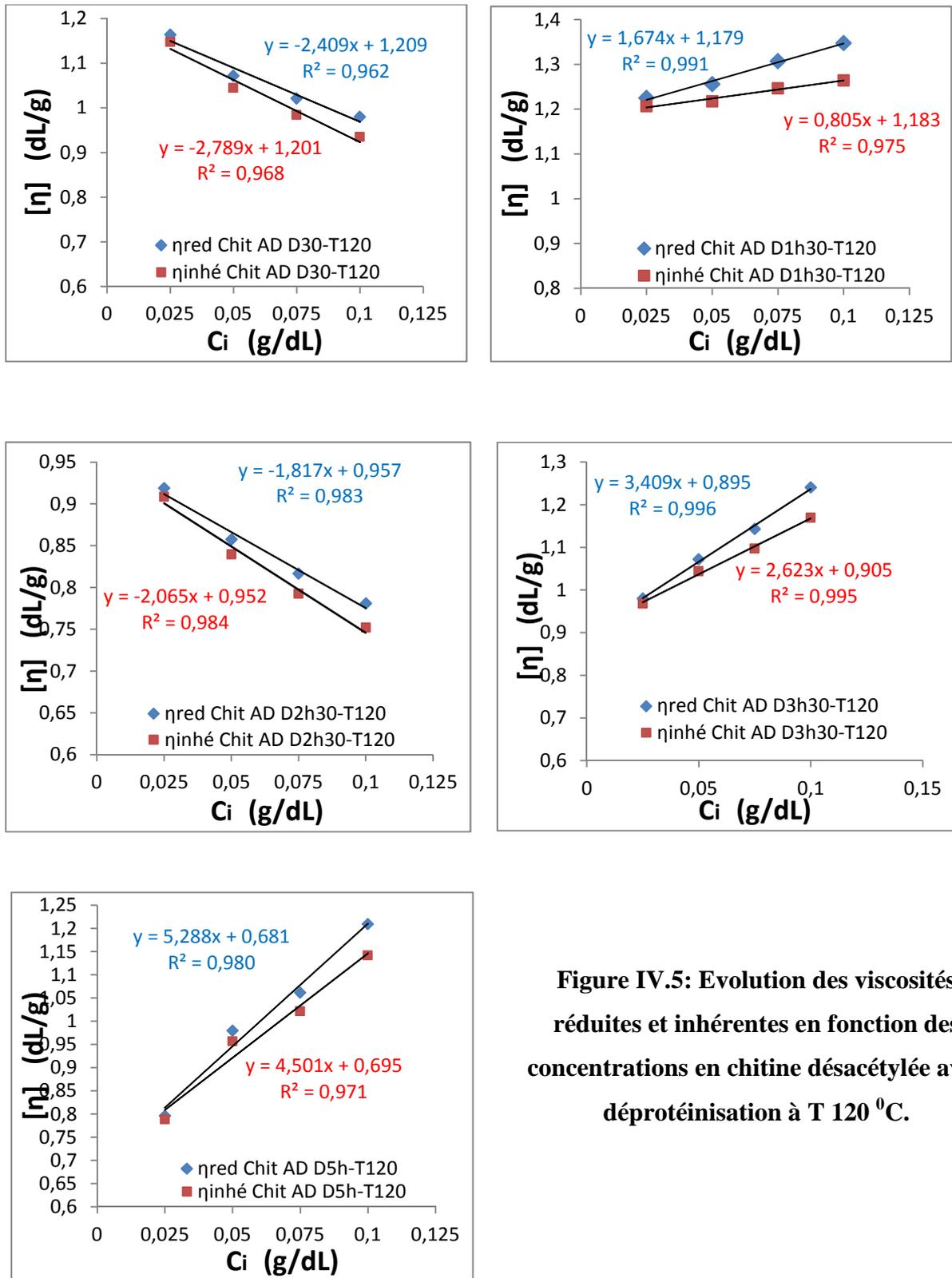


Figure IV.5: Evolution des viscosités réduites et inhérentes en fonction des concentrations en chitine désacétylée avec déprotéinisation à T 120 °C.

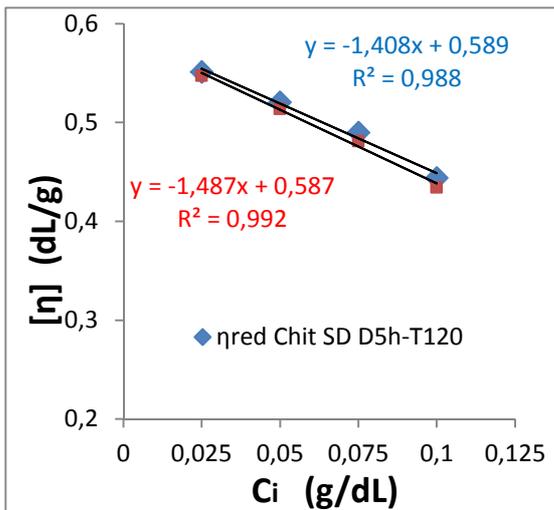
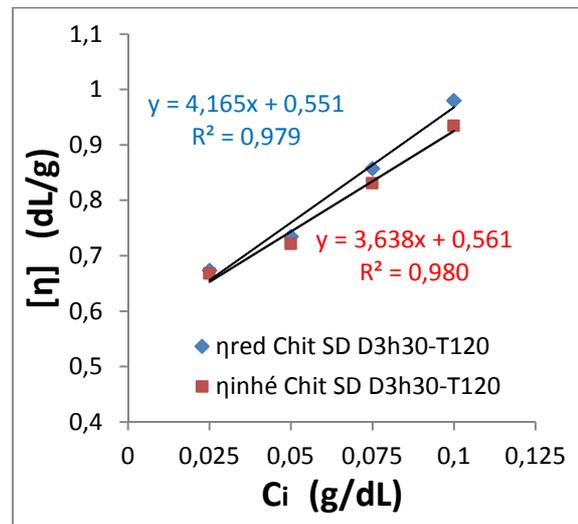
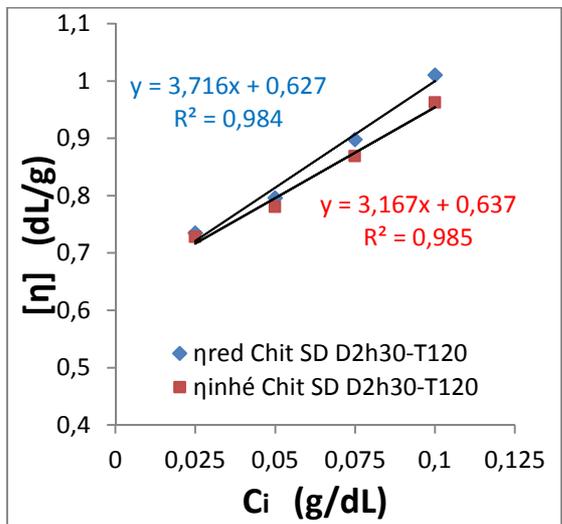
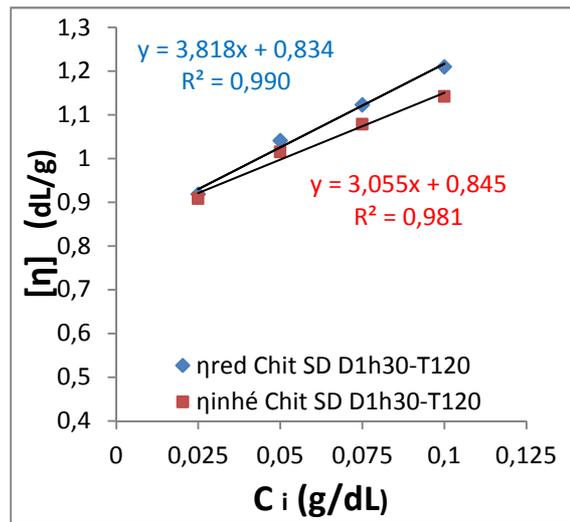
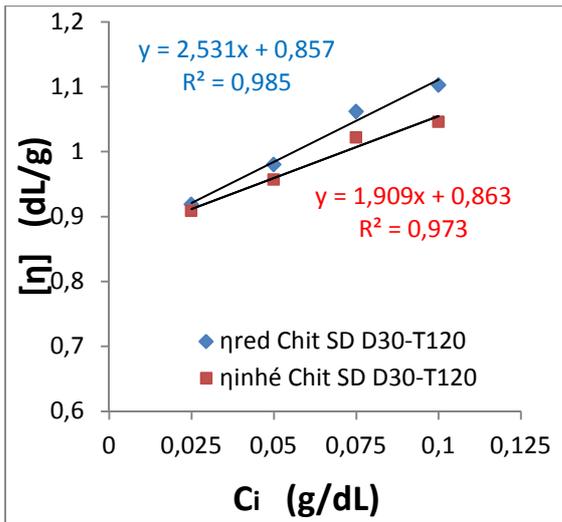
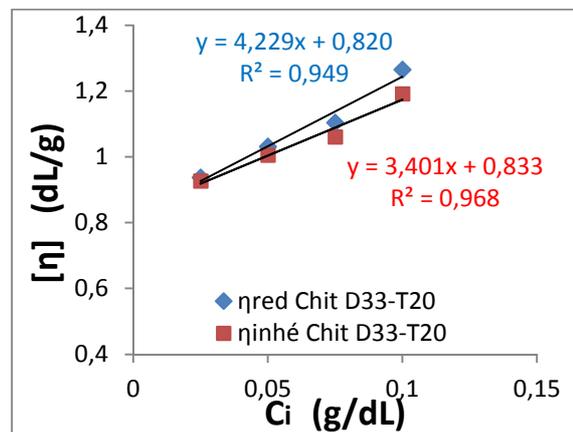
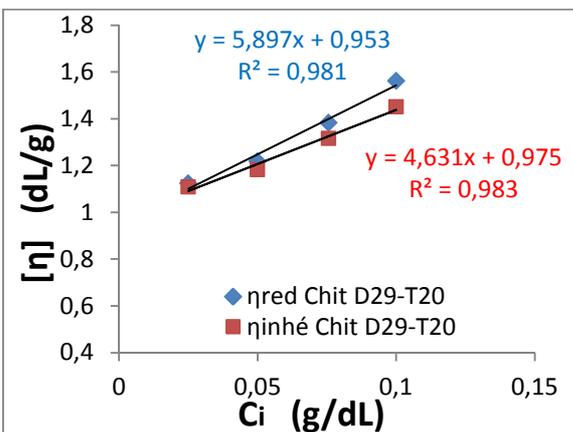
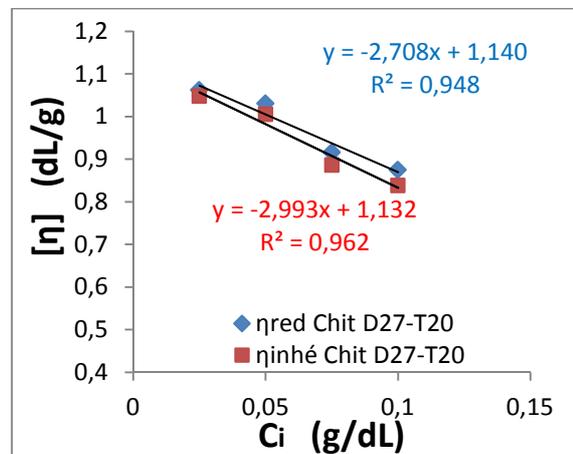
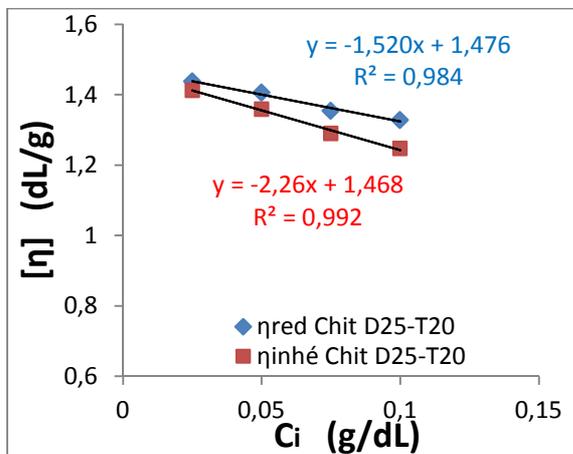
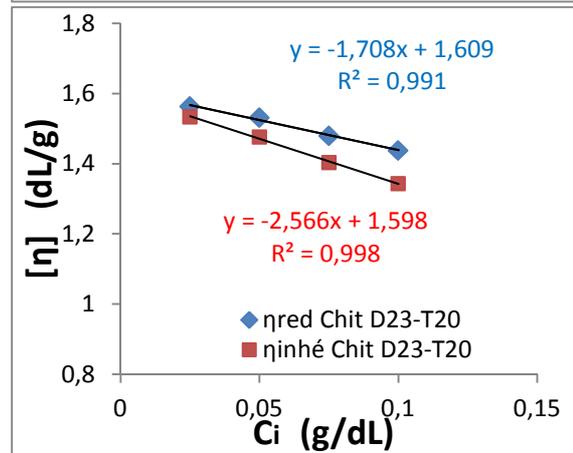
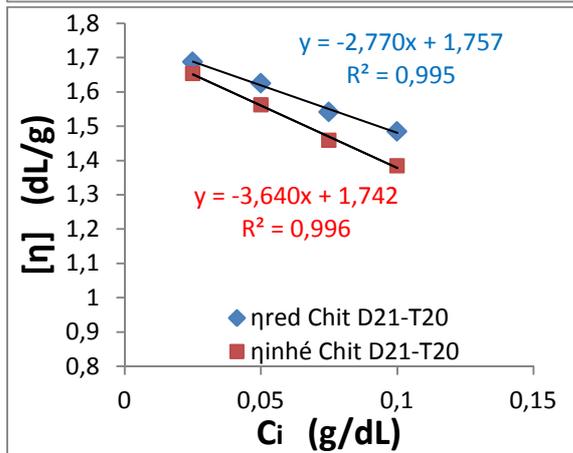
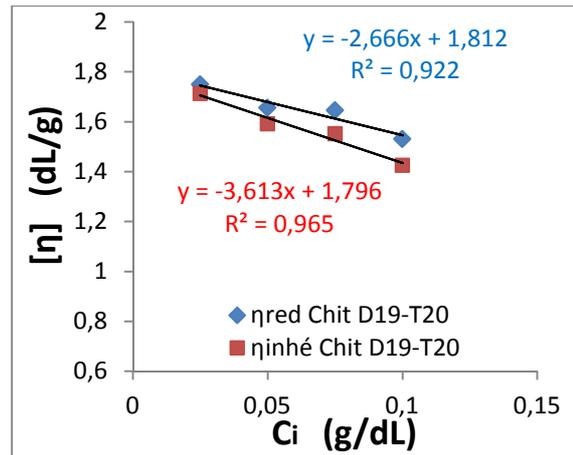
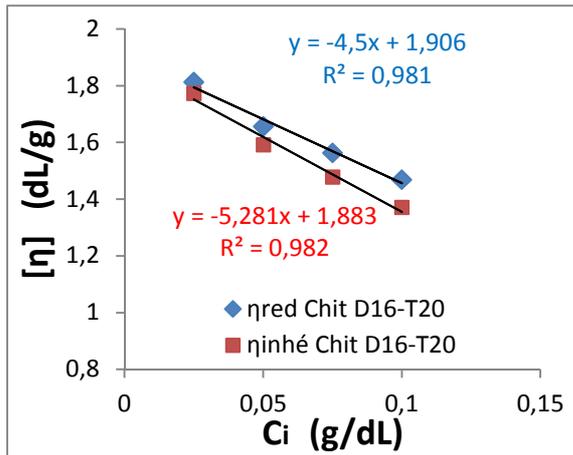


Figure IV.6: Evolution des viscosités réduites et inhérentes en fonction des concentrations en chitine désacétylée sans déprotéinisation à T 120 °C



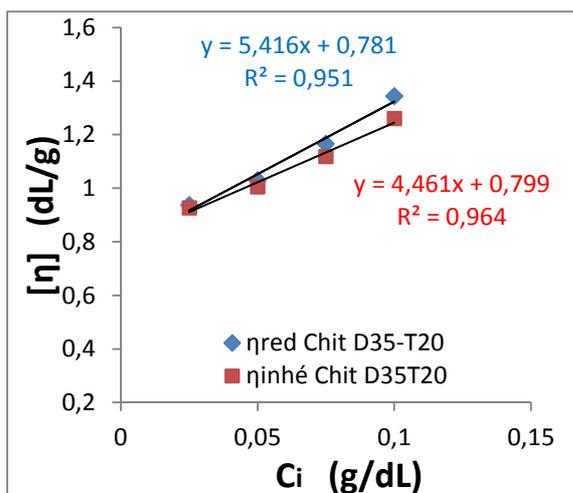


Figure IV.7: Evolution des viscosités réduites et inhérentes en fonction des concentrations en chitine désacétylée à T 20 °C

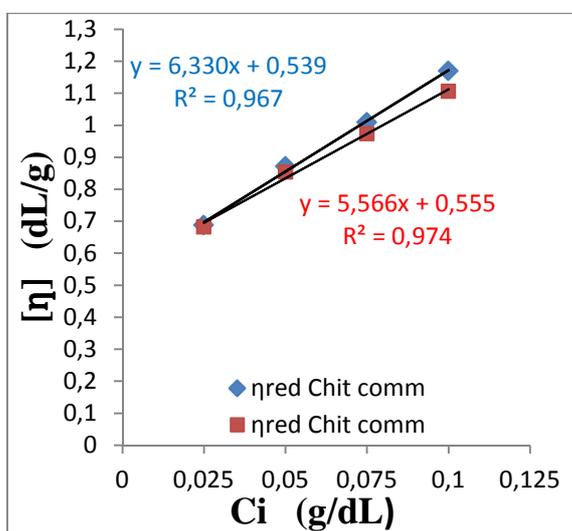


Figure IV.8: Evolution des viscosités réduite et inhérente en fonction des concentrations du chitosane commercial (sigma-Aldrich)

Les poids moléculaires ont été calculés à partir des viscosités intrinsèques qui ont été obtenues par le biais des viscosités réduites et inhérentes.

Les tableaux **IV.2.1.1**, **IV.2.1.2** représentent les résultats de caractérisations (DDA, PM, solubilité et viscosité) des chitines désacétylées à 120 °C, avec et sans déprotéinisation respectivement.

Le tableau **IV.2.1.3** représente caractérisations (DDA, PM, solubilité et viscosité) des chitines désacétylées à 20°C.

Tableau IV.1: Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée avec déprotéinisation (chimique et thermique) à T 120°C.

Echantillons	Solubilité dans le CH ₃ COOH	Viscosité intrinsèque [η] (dL/g)	Poids moléculaire (KDa) (±80)	DDA % (±1)
Chit AD D30-T120	Soluble	1,205	1313	66,52
Chit AD D1h30-T120	Soluble	1,181	1277	68,42
Chit AD D2h30-T120	Soluble	0,9545	950	71,98
Chit AD D3h30-T120	Soluble	0,9	876	76,35
Chit AD D5h-T120	Soluble	0,688	602	97,28

Tableau IV.2: Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée sans déprotéinisation (chimique) à T 120°C.

Echantillons	Solubilité dans le CH ₃ COOH	Viscosité intrinsèque [η] (dL/g)	Poids moléculaire (KDa) (±80)	DDA % (±1)
Chit SD D30-T120	Soluble	0.86	822	78.26
Chit SD D1h30-T120	Soluble	0.8395	795	80.15
Chit SD D2h30-T120	Soluble	0,632	536	81.09
Chit SD D3h30-T120	Soluble	0,556	448	84.8
Chit SD D5h-T120	Soluble	0,588	484	93.38

Tableau IV.3: Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée à T 20°C.

Echantillons	Solubilité dans le CH ₃ COOH	Viscosité intrinsèque [η] (dL/g)	Poids moléculaire (KDa) (±80)	DDA % (±1)
Chit D5-T20	Insoluble	-	-	-
Chit D7-T20	Insoluble	-	-	-
Chit D9-T20	Insoluble	-	-	-
Chit D16-T20	Soluble	1.8945	2462	59.35
Chit D19-T20	Soluble	1.804	2300	63.48
Chit D21-T20	Soluble	1.7495	2204	67.06
Chit D23-T20	Soluble	1.6035	1953	71.49
Chit D25-T20	Soluble	1.472	1734	73.45
Chit D27-T20	Soluble	1.136	1210	76.82
Chit D29-T20	Soluble	0,964	963	81.1
Chit D33-T20	Soluble	0,8265	778	83.88
Chit D35-T20	Soluble	0,79	731	88.45

IV.2.3 Résultats et discussions

Les DDA ont été obtenus par le biais du dosage conductimétrique basique et varient :

- de 66 à 97% pour les échantillons des chitines désacétylées avec déprotéinisation à 120°C.
- de 78 à 93% pour les échantillons des chitines désacétylées sans déprotéinisation à 120°C.
- de 59 à 88% pour les échantillons des chitines désacétylées à 20°C.

Les DDA peuvent être contrôlés par la durée de désacétylation.

- ✓ On constate que les valeurs de DDA des échantillons désacétylés sans déprotéinisation sont plus importantes que celles des échantillons désacétylés avec l'étape de déprotéinisation, ceci étant dans les mêmes conditions opératoires: même temps de séjour dans la solution NaOH à 35% en poids, même durée de désacétylation et même température (120 °C).

- ✓ Le test de solubilité est le moyen le plus simple et le plus efficace pour vérifier d'avantage la nature de notre produit (Chitine ou chitosane).
- ✓ Les chaînes macromoléculaires du chitosane ont des masses très élevées (jusqu'à 1-3MDa) soit 1000 à 3000 KDa dans le cas de produits extraits par des processus contrôlés d'extraction et de désacétylation. Dans les conditions habituelles de désacétylation du chitosane (45% en NaOH, à T 140⁰C pendant 6 heures), Les poids moléculaires ont généralement un PM allant de 100 à 1500 KDa (**Crini et al., 2009**).

Le travail effectué par (**KADOUCHE S, 2013**), qui a pu optimiser les conditions d'obtention du chitosane: (conditions de désacétylation chimique dites "douces": 40% en NaOH et à T 20⁰C et 35⁰C), et a obtenu des chitosanes avec des PM relativement élevés (Comparé au chitosane commercial dont le poids moléculaire dépasse pas 450 Kda). Ce qui confirme notre résultat.

- ✓ En diminuant encore la concentration du NaOH à 35% en poids et à T 20⁰C, les valeurs des PM ont considérablement augmentés. Ceci implique que la teneur en NaOH, lors d'une désacétylation, est un paramètre très influant sur la longueur des chaînes macromoléculaires d'un chitosane.
- ✓ Les valeurs des PM des chitosanes obtenues à T 20⁰C sont nettement plus supérieures à celles des chitosanes obtenues à T 120⁰C. Ceci implique que la désacétylation à des températures élevées conduit à la dépolymérisation (ruptures de liaisons) des chaînes macromoléculaires d'un chitosane.

Pour s'assurer de la fiabilité de nos résultats, une étude comparative a été réalisée entre notre échantillon et un échantillon commercial de marque Sigma-Aldrich avec un DDA de 75% et un PM de 400 KDa, sur le test de viscosité. Les résultats obtenus montrent que notre échantillon est de 0.547dL/g pour la viscosité intrinsèque et de PM de 438KDa. Ce qui confirme la fiabilité de notre travail et la réussite de l'optimisation des paramètres d'obtention de nos échantillons.

Les conditions de désacétylation du chitosane commercial sont de 45% de NaOH en poids à 140⁰C pendant 6 heures.

IV.3 Tests de coagulation-floculation

Pour les tests de coagulation-floculation effectués avec un Jar-test de capacité de 4 béchers, nous avons choisi les trois échantillons suivants: **Chit D35-T20**; **Chit AD D5h-**

T120 et Chit SD D5h-T120. Les tests ont été réalisés sur une eau de lavage dans les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Température ambiante (20 °C);
- ❖ Turbidité supérieure à 370NTU;
- ❖ PH entre 7 et 8;
- ❖ Conductivité de 450µS/cm ;
- ❖ Concentrations en chitosane qui varient de 0 mg/L à 2mg/L.

La turbidité qui nous renseigne sur la transparence de l'eau et sur la réduction des particules colloïdales.

La conductivité qui nous renseigne sur la quantité des sels dissous ainsi que les ions.

Le pH qui nous renseigne sur l'acidité de l'eau de lavage.

Après traitement les paramètres étudiés ont été mesuré et les résultats sont définis ci-dessous :

IV.3.1 Turbidité

A- Echantillon Chit AD D5h-T120

Les résultats obtenus pour le test de turbidité sont présentés dans la figure IV.9:

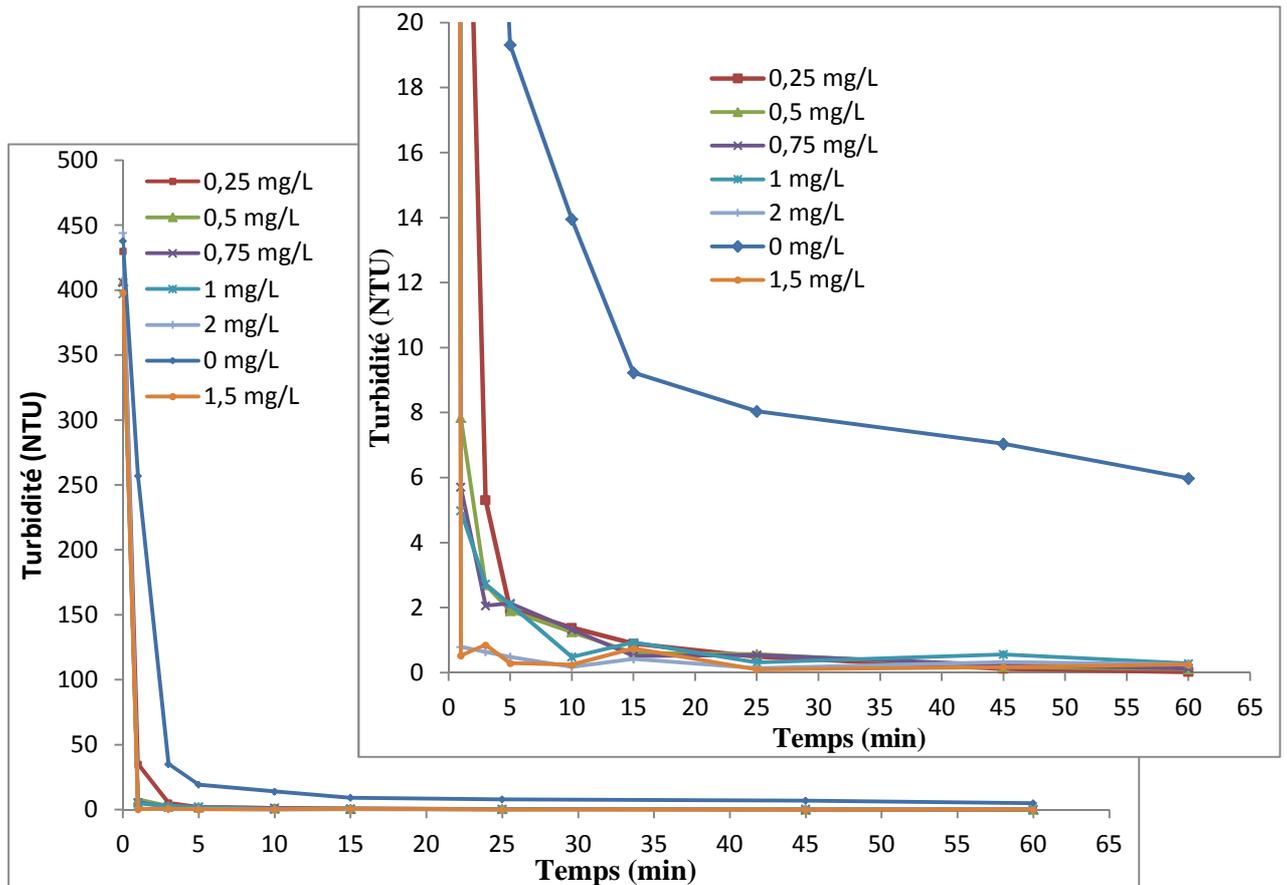


Figure IV.9: Cinétique de la turbidité en fonction du temps pour différentes concentrations de Chit AD D5h-T120.

En absence de coagulant-floculant, la turbidité diminue de 430NTU à 20NTU pendant les 5 premières minutes puis elle diminue très lentement pour atteindre 6NTU en 60min. Ce résultat montre que les eaux de lavage contiennent des substances décantables constituées principalement de sable.

En présence de **Chit AD D5h-T120**, en 3 minutes seulement, la valeur de 5NTU est atteinte avec l'intervalle [0,25mg/L - 1mg/L] contre 35NTU en absence de coagulant-floculant, soit un taux d'abattement de plus de 85%. Pour les concentrations massiques de 1,5 à 2mg/L, après 3 minutes, la turbidité est à moins de 2NTU et donc un taux d'abattement supérieur à 94%.

Après 5 minutes, les mesures de la turbidité sont aux environs de 2NTU pour l'intervalle de concentration [0,25 mg/L - 1 mg/L]. Pour les concentrations massiques de 1,5 et 2mg/L la turbidité est à moins de 0,5NTU, soit un taux d'abattement qui dépasse 97.5%.

A la fin de la décantation (60 minutes), toutes les concentrations donnent une turbidité inférieure à 0,3NTU, soit un taux d'abattement supérieur à 95%.

B- Echantillon Chit SD D5h-T120

Les résultats obtenus pour le test de turbidité sont présentés dans la **figure IV.10**.

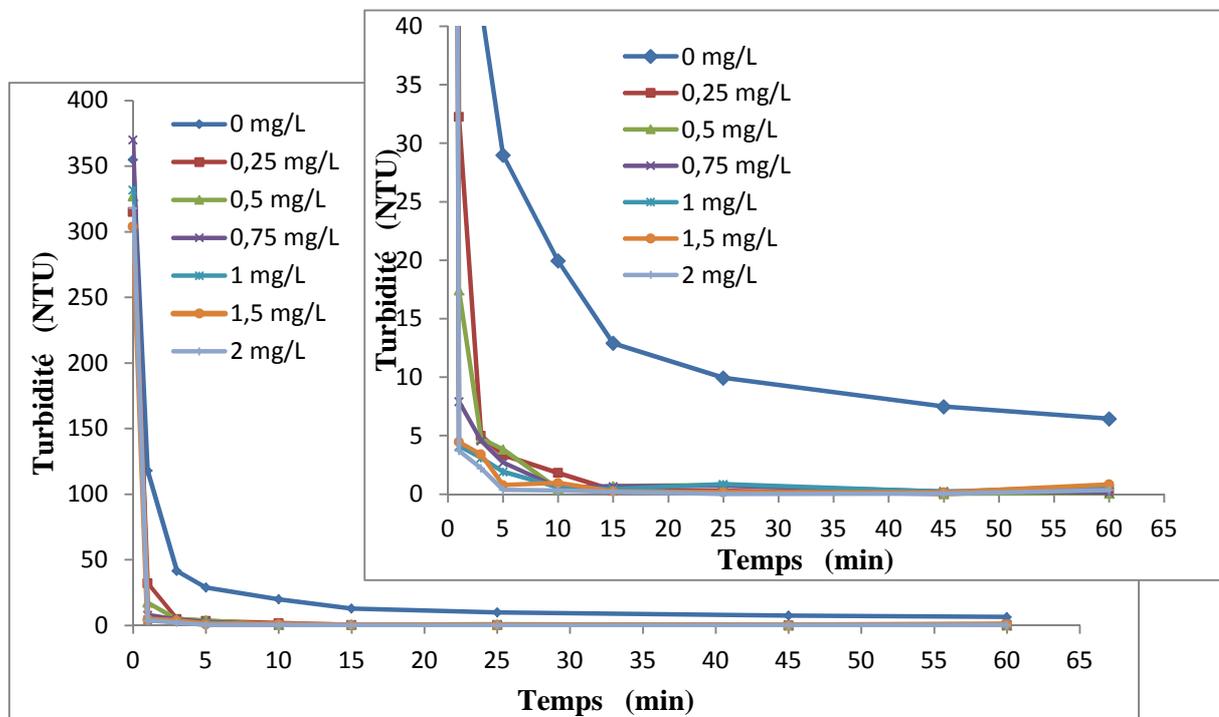


Figure IV.10: Cinétique de la turbidité en fonction du temps, à différentes concentrations de Chit SD D5h-T120.

La turbidité, en absence de coagulant-floculant, chute de 355NTU à 29NTU pendant les 5 premières minutes pour atteindre 6,5NTU à la fin de traitement (60 minutes). Après 24h, l'analyse de la turbidité indique une valeur de 4,8 NTU.

Pour l'intervalle de concentration variant de 0,25 à 1mg/L en **chit SD D5h-T120**, la turbidité ne dépasse pas la valeur de 3,5NTU dans les 5 premières minutes, soit un taux d'abattement supérieur à 86%. Après 60 minutes, une turbidité de 0,4 NTU est atteinte dans le même intervalle de concentration soit un taux supérieur à 93%.

Pour les concentrations de 1,5 et 2mg/L, une moyenne de turbidité de 0,5NTU est atteinte en 5 minutes seulement, ce qui se traduit par un taux d'abattement supérieur à 98%.

C- Echantillon Chit D35-T20

Les résultats obtenus pour le test de turbidité sont présentés dans la figure **IV.11**.

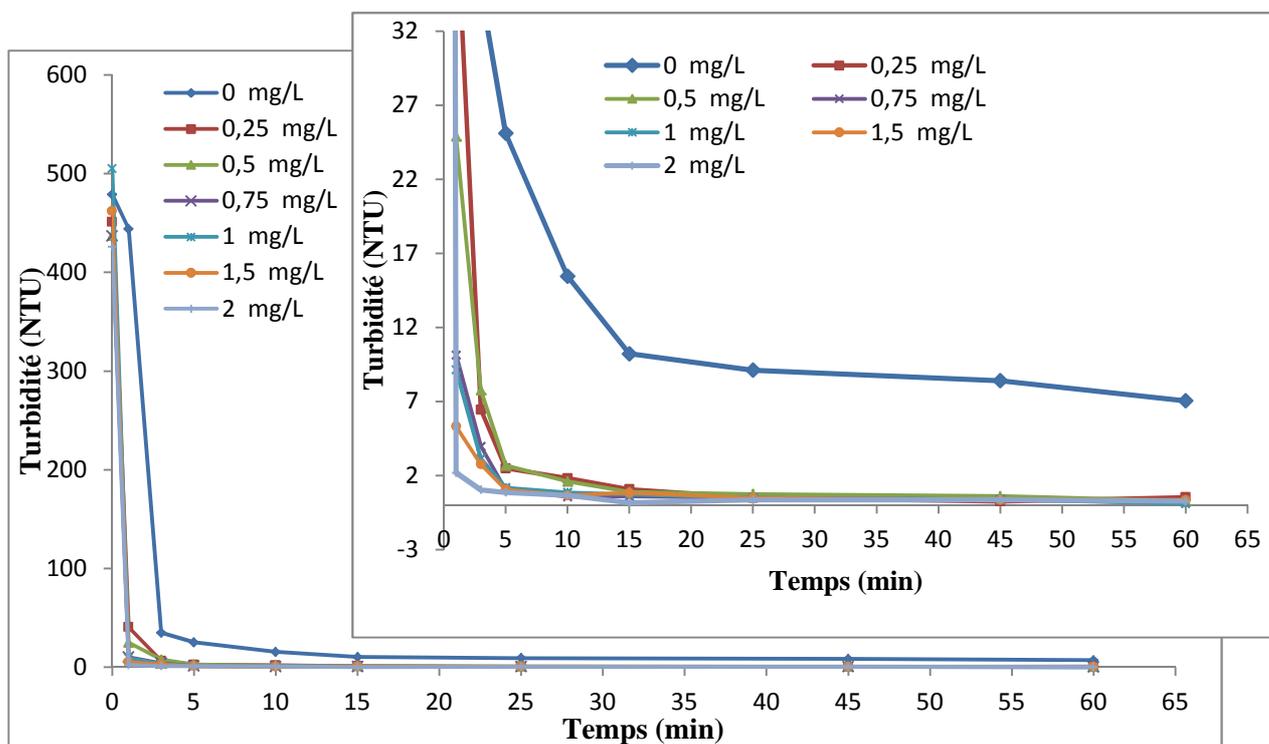


Figure IV.11: Cinétique de la turbidité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit D35-T20.

En absence de coagulant-floculant, la turbidité diminue de 480NTU à 25NTU en 5 minutes, pour atteindre 7NTU à la fin du traitement (60 minutes).

En présence du coagulant-floculant avec les deux concentrations 0,25 et 0,5mg/L, la turbidité est à moins de 3NTU après 5 minutes, soit un taux d'abattement d'au moins 88%. Avec l'intervalle de concentration [0,75 - 2] mg/L, la turbidité ne dépasse pas 1 NTU avec un taux d'abattement supérieur à 96%.

A la fin du traitement (60 minutes), La plus part des concentrations donnent une turbidité inférieure à 0,3 NTU, soit un taux d'abattement à plus de 98%.

IV.3.2 Conductivité :

A- Echantillon Chit AD D5h-T120

Les mesures de la conductivité **Chit AD D5h-T120** sont représentées sur la **figure IV.12**.

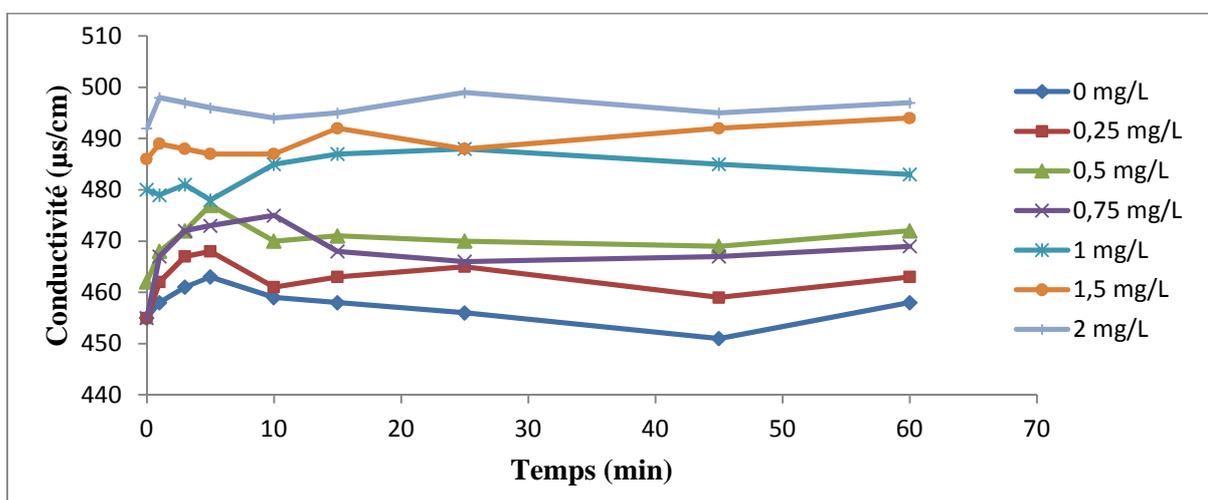


Figure IV.12: Cinétique de la conductivité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit AD D5h-T120.

Les valeurs de la conductivité en absence de coagulant-floculant sont plus au moins stables durant 60 minutes et très voisines de 460µs/cm respectivement.

La conductivité augmente avec l'augmentation de la dose jusqu'à atteindre une moyenne de 495µs/cm avec 2mg/L; ce qui indique que plus la concentration en chitosane augmente plus on a des groupements $-NH_3^+$ provenant de la solubilisation de notre échantillon dans l'acide acétique (CH_3COOH) à 1%, et donc plus la conductivité augmente.

B- Echantillon Chit SD D5h-T120

Les mesures de la conductivité Chit SD D5h-T120 sont représentées sur la **figure IV.13**.

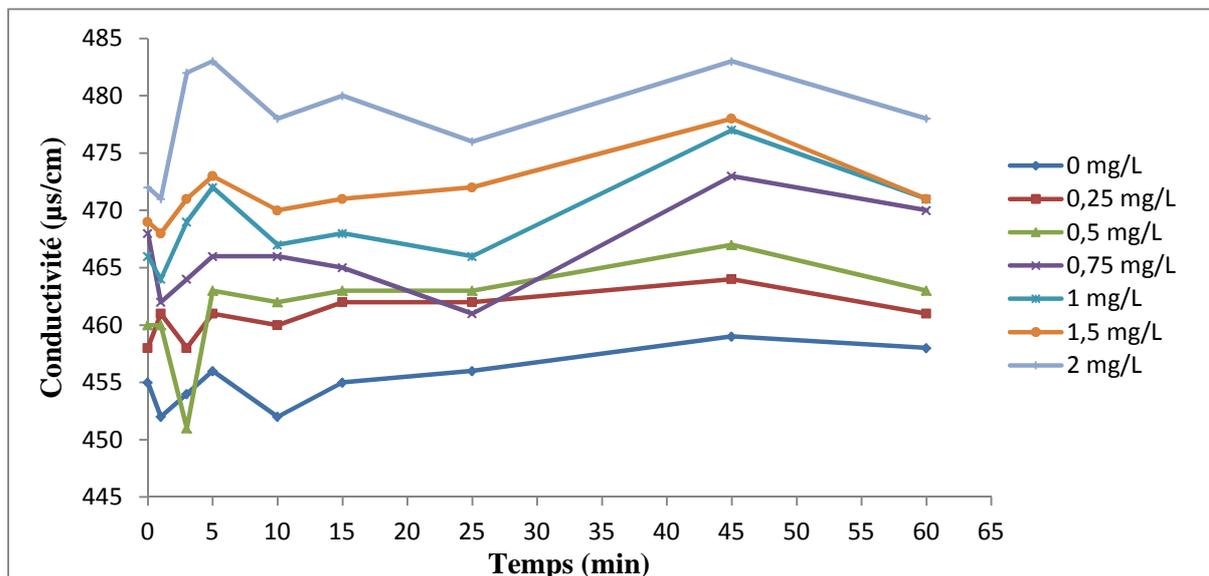


Figure IV.13: Cinétique de la conductivité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit SD D5h-T120.

Plus la dose en concentration augmente d'un échantillon à l'autre, plus le nombre de groupement -NH_3^+ augmente, par conséquent on constate l'augmentation de la conductivité (proportionnelle au nombre des groupements -NH_3^+).

C- Echantillon Chit D35-T20

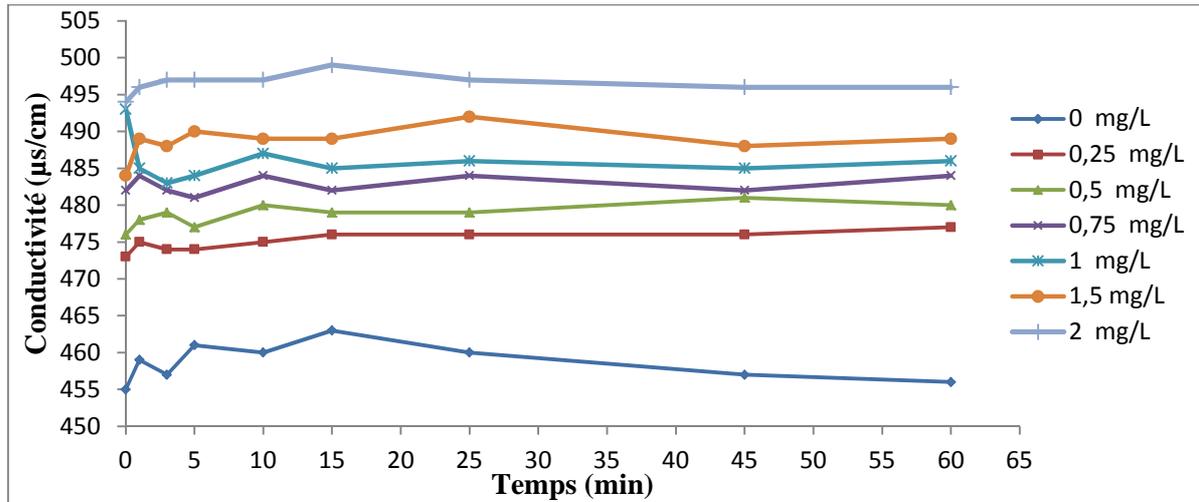


Figure IV.14: Cinétique de la conductivité en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit D35-T20.

Tout comme avec les deux échantillons précédents, en augmentant la dose du coagulant-floculant, la conductivité varie proportionnellement avec les concentrations à cause du nombre de groupements $-NH_3^+$ qui augmente.

IV.3.3: pH

A- Echantillon Chit AD D5h-T120

Les mesures du PH Chit AD D5h-T120 sont représentées sur la figure IV.15.

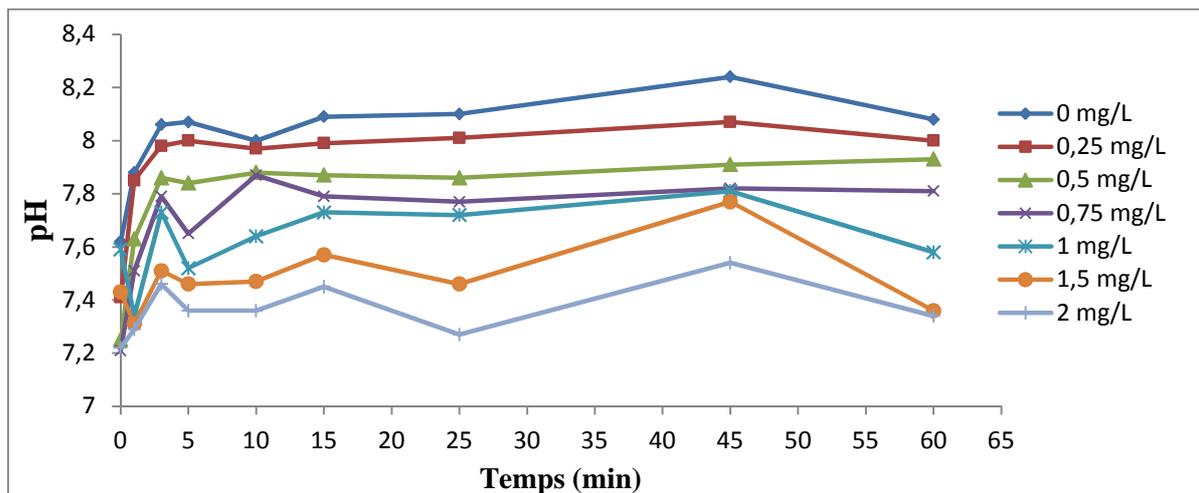


Figure IV.15: Cinétique du pH en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit AD D5h-T120.

Le pH diminue avec l'augmentation de la dose jusqu'à atteindre une moyenne de 7,4 pour la concentration massique de 2mg/L. Ce résultat est expliqué par le caractère acide des groupements $-\text{NH}_3^+$ du chitosane soluble.

B- Echantillon chit SD D5h-T120

La figure ci-après, **Figure IV.16.**, représente l'évolution du pH en fonction du temps avec différentes concentrations en **chit SD D5h-T120**.

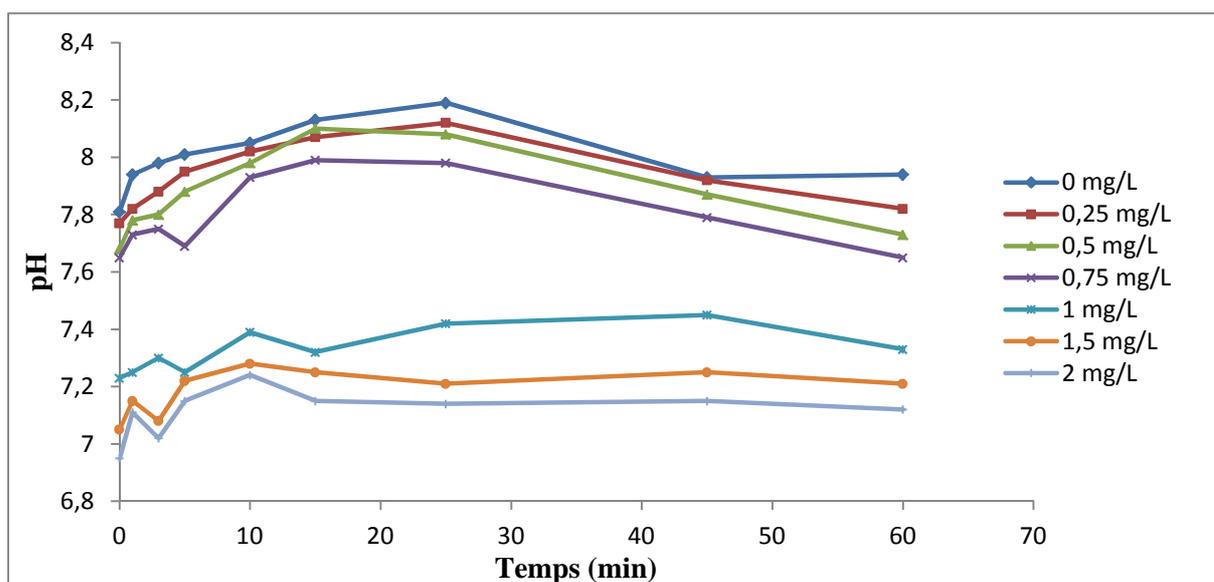


Figure IV.16: Cinétique du pH en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit SD D5h-T120.

La diminution du pH dûe au caractère acide des groupements $-\text{NH}_3^+$ provenant du **chit SD D5h-T120** solubilisé dans le CH_3COOH à 1%.

C- Echantillon Chit D35-T20

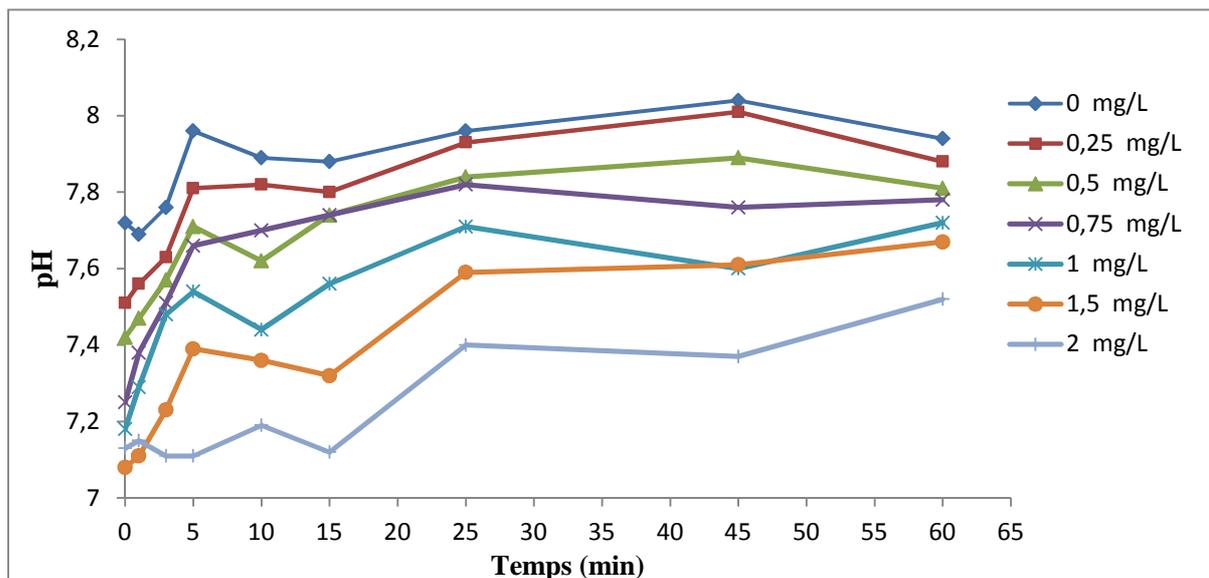


Figure IV.17: Cinétique du pH en fonction du temps, à différentes concentrations et sans ajout de Chit D35-T20.

Après comparaison entre le chit AD D5h-T120 et le chit SD D5h-T120, nous constatons que L'élimination de l'étape de déprotéinisation n'influe en aucun cas sur l'efficacité d'un chitosane dans la coagulation-floculation.

Les légères variations du pH et de la conductivité en fonction des concentrations n'influent pas sur les qualités des eaux de lavage, car ces premières restent dans les gammes des normes :

- ❖ Ph : 6,5 - 9,5
- ❖ Conductivité : 2800 $\mu\text{s}/\text{cm}$

La variation du pH est inversement proportionnelle aux concentrations, dûes au caractère acide des groupements $-\text{NH}_3^+$ provenant de notre échantillon après solubilisation.

IV.4 Mécanisme de la coagulation-floculation avec le chitosane

La figure suivante représente le mécanisme de la coagulation-floculation avec du chitosane:

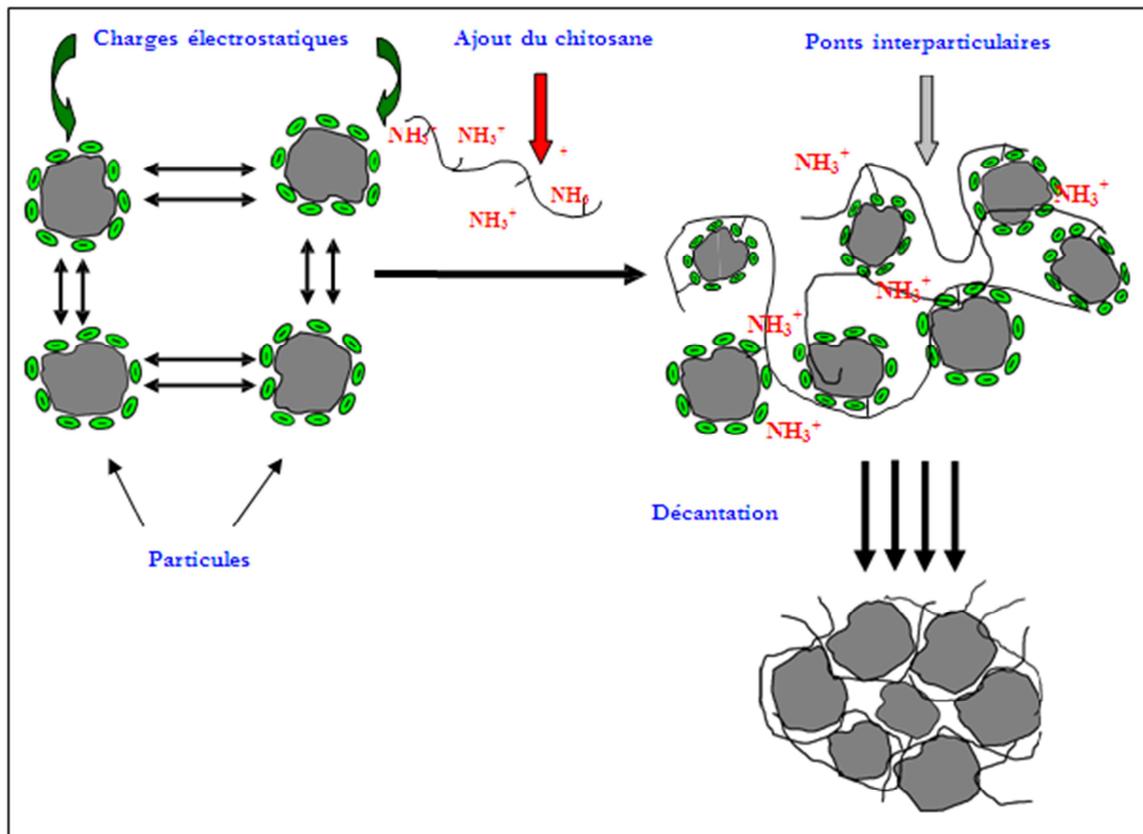


Figure IV.18: Mécanisme de la coagulation floculation avec le chitosane.

Le chitosane est le seul biopolymère qui peut être à la fois coagulant et floculant.

Plus le DDA est important, plus le nombre de groupement $-\text{NH}_3^+$ solubles sera important et donc plus y aura de particules chargées négativement capturées.

Plus la chaîne est longue plus le PM est important; donc plus les micro-flocs seront gros. Par conséquent la décantation sera meilleure.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Notre travail s'intègre dans la valorisation des déchets de sous-produits marins (carapaces de crustacés), dans le but de produire du chitosane, tout en suivant une cinétique de désacétylation qui s'est faite sous des conditions respectueuses de l'environnement comparé aux conditions de désacétylation habituel.

Les désacétylations avec et sans déprotéinisation sous 120 °C, rapport 1g de chitine dans 50 ml de NaOH à 35% et des durées allant de 30 minutes à 5 heures nous ont permis d'avoir des chitosanes solubles dans des solutions d'acides diluées aux caractères suivants:

- Avec déprotéinisation: Des DDA allant de 66 à 97% et des poids moléculaires qui varient de 1313 à 602 KDa.
- Sans déprotéinisation: Des DDA allant de 78 à 93% et des poids moléculaires variants de 822 à 448.

La pertinence de ce résultat n'est pas seulement dans le fait d'avoir des meilleures DDA, c'est aussi l'élimination de l'étape de déprotéinisation qui permettra aux industriels de la production du chitosane d'économiser les réactifs et gagner du temps.

La désacétylation avec 35% de NaOH en poids à température ambiante et une durée de 5 à 35 jours) nous a permis d'obtenir du chitosane à partir, de 16ème jour avec des DDA allant de 59 à 88% et des poids moléculaires de 2462 à 731 KDa.

De plus, notre travail s'inscrit dans le cadre de traitement d'une eau de surface (eau de lavage des filtres de la station de potabilisation TAKSEBT) en utilisant les trois de nos échantillons préparés (**Chit AD D5h-T120**; **chit SD D5h-T120** et **chit D35-T20**). Les résultats montrent qu'avec ces 3 échantillons, la valeur limite fixée par la réglementation algérienne qui est de 5 NTU a été atteinte au moins de 5 minutes.

➤ Perspectives

D'après (Crini, 2009), l'utilisation du chitosane avec un DDA de 75% et un poids moléculaire de 100 à 500 KDa est largement suffisant pour le traitement des eaux de surface. Le meilleur domaine d'utilisation des chitosane avec des poids moléculaires aussi élevés serait donc dans le cosmétique comme emballages.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, le chitosane convient mieux au traitement des eaux de surface à de faibles concentrations. Ses propriétés, ajoutées à sa non-toxicité et son prix, en fait du chitosane un substitut prometteur aux polyélectrolytes synthétiques conventionnels utilisés jusqu'à présent.

Un flocculateur de laboratoire (Jar-test) ne reproduit que de manière imparfaite les phénomènes complexes se produisant dans une station de traitement d'eau potable. L'extrapolation à une échelle réelle n'est pas évidente à cause de la dépendance mutuelle des processus mis en jeu. L'essai sur pilote permettant de reproduire les conditions de fonctionnement d'une vraie station est recommandé. Il est considéré comme étant le complément (de taille) des essais au laboratoire.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- **Austin P.R. (1984).** Chitin solution and purification of chitin. *Method Enzymol.* 163, 403-407.
- **Braconnot H., (1992).** *Ann; Chim; Paris* 79(1811)265.
- **Brugnerotto. J; Desbrières. J; Roberts G; Rinaudo. M.,** Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography. *Polymer*, 42 (25), 9921-9927. 2001.
- **Cazenave, A. and Nerem, S.2002.** Redistributing earth's. *Science*, 297,783-784
- **Chen, R.H., J. R. Chang, and J. S. Shyur. 1997.** Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. *Carbohyd. Res.*, 299, 287-294
- **CHRISTOPHER EXLEY.** professeur en chimie bioinorganique à l'université de Keele en Grande
- **Crini G, Guibal E, Morcellet M, Torri G, Badot P., (2009).** Chitine et chitosane ;
- **Davies L.L., and Bartnicki-Garcia S.;** Chitosan synthesis by the tandem action of chitin synthetase and chitin deacetylase from *Mucor rouxii*; *Biochemistry*; Vol.23, N°6 (1984):1065– 1073.
- **De Alvarenga, E.S., Oliveira, C.P., Bellato, C.R., 2010.** «An approach to understanding the désacétylation degree of chitosane». *Carbohydrate Polymères* 80,1155-1160
- **EPA (2000).** – Environmental Protection Agency Wastewater Technologie Fact Sheet, Chemical Precipitation, EPA 832-F-00-018, September 2000.
- **GIA. 2010.** CHITINE ET CHITOSAN. Un Rapport De Gestion Stratégique Global. Global Industry Analysts. MCP-2039, 230.
- **Gregorio CRINI, Pierre-Marie BADOT, Nadia MORIN-CRINI, 2009.** Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, p2
- **Hammami S (2008).** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre 2008
- **Heux L, Brugnerotto J, Desbrieres J, Versali M F, et Rinaudo M, (2000).**Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromol*, 1, 746-751.
- **Kadouche.S.,** Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux.2013.
- **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, 477-488.

Références bibliographiques

- **Kasaai, M. R., J. Arul, S. L. Chin et G. Charlet. 1999.** The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *J. Photochem. Photobiol, A: Chem.*,120, 201-205
- **Maghami, G. G., and G. A. F. Roberts. 1988.** Evaluation of the viscometric constants for chitosan. *Die Makromolekulare Chemie*, 189 (1), 195-200.
- **Mallevalle J., Odendaal P. E., Wiesner M. R., (1996).** *The emergence of membranes in water and waste water treatment.* In: Water Treatment Membrane Process, Chapter 1, McGraw-Hill, 10 p.
- **Notice général d'exploitation destine au personnel de maitrise:** Station de traitement des eaux. TAKSEBT.
- **Onsoyen, E. Et Skaugrud, O. (1990).** Metal Recovery Using Chitosan, *Journal of Chemical Technolony et Biotechnolony*, 49(2), 395-404. *pharmaceuticalscience*, 3(3), H. S3003-3371. Paramètres agronomiques. *Vecteur environnement*, 40(4): 48-52.
Préparation, propriétés et principales applications; In *Chitine et chitosane du biopolymère à l'application* ; Besançon: Presses universitaires de Franche-Comté ;(pp. 19-54).
- **Rao, D.G., 1993.** Studies on viscosity-molecular weight relationship of chitosan solutions. *Jounal of Food Science and Technology*, 30(1), 66-67.
- **Rinaudo M, Pavlov G, Desbrières J. (1999).** Influenced of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polym*; 40: 7029-7032.
- **Seng J.M.;** Chitine, chitosane et dérivés: de nouvelles perspectives pour l'industrie; *Biofutur* (1988):40 – 44.
- **Shahidi F. and Abuzaytoun R. (2005).** Chitin, chitosane, and co-products: chemistry, productions, application, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.*, 49,93-135.
- **Shahidi F., Arachi J. K. V., Jeon Y. J. (1999).** Food applications of chitin and chitosans. *Trends Food Sci. Tech.*, 10: 37-51.
- **Terbojevich M. and Cosani A. (1997);** Molecular weight determination of chitin and chitosan; in R.A.A. Muzzarelli and M. G. Peters (eds) *chitin handbook*; Atec; Grottammare; Italy (1997):87 – 101.
- **Yang, B.Y. & Montgomery, R. 2000.** Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydr. Res.*, 323, 156-162
- **Yu. G F G; Morin.GA R; Marchessault. R H. (1999),** « Degree of acétylation of chitin and extent of grafting PHB on chitosan determined by solid state¹⁵N NMR». *macromolecules*, vol.32.p.518-520.1999.

Résumé

L'objectif de notre travail est la valorisation des déchets de sous-produits marins (carapaces de crevettes) en vue d'optimiser la production du chitosane par déminéralisation, déprotéinisation, blanchissement puis désacétylation à 45% de NaOH en poids pendant 6 heures à 140⁰C. Par contre la désacétylation a été effectuée à 35% de NaOH en poids, à 20 et 120⁰C. Ces conditions ont permis d'avoir des chitosanes aux différents DDA, caractérisés avec des PM élevés. De plus, l'élimination de l'étape de déprotéinisation a abouti à des chitosanes de meilleures caractéristiques qu'avec déprotéinisation.

L'application de ces échantillons de lavage dans le traitement des eaux de TAKSEBT a donné des résultats très prometteurs et intéressants qui atteint un taux d'abattement supérieur à 95% au bout des 5 premières minutes.

Mots clés : Valorisation des déchets, carapaces de crevettes, optimisation, chitosane, traitement des eaux.

Abstract

The objective of our work is the recovery of marine by-products waste (shrimp shells) in order to optimize the production of chitosan by demineralization, deproteinization, bleaching and deacetylation to 45% NaOH by weight for 6 hours at 140°C. However, the deacetylation was carried out at 35% NaOH by weight, at 20 and 120°C. These conditions allowed to have chitosans with different DDA, characterized with high PM. In addition, the elimination of the deproteinization step resulted in chitosans of better characteristics than with deproteinization one.

The application of these washing samples in the water treatment of TAKSEBT has given very promising and interesting results, which reaches an abatement rate higher than 95% after the first 5 minutes.

Keywords: Waste recovery, shrimp shells, optimization, chitosan, water treatment.