

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Valorisation des déchets marins:préparation des
bioplastiques**

Présenté par :

MAMMA Terkouia

BELHOCINE Rezika

Soutenu publiquement, le

09/0/2018,

devant le Jury composé de

MECHOUET MOURAD

MCA

UMMTO

PRESIDENT

ADOUR LYDIA

Professeur

Université d'Alger1

ENCADREUR

LATEB YACINE

MAA

UMMTO

EXAMINATEUR

TAOUINTAISSA NADJIA

Doctorante

UMMTO

INVITEE



Remerciements

Avant tout nous tenons à remercier dieu tout puissant de nous avoir donné la force et le courage pour surmonter toutes les difficultés rencontrées durant notre parcours.

Nous remercions notre promotrice Madame ADOUR Lydia, professeur, à l'université d'Alger1.

Nous remercions Madame TAOUINI AISSA Nadia, Doctorante à l'université de Mouloud Mammeri, pour son aide.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur MECHOUEZ Mourad, maître de conférences de classe A à l'UMMTO, qui a accepté de présider notre jury de soutenance, mais aussi pour son aide, ses conseils et sa disponibilité.

Nous remercions également Monsieur LATEB Yacine, maître assistant classe A à l'UMMTO, qui nous a fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nos sincères remerciements vont aux ingénieurs de laboratoire de chimie de Thermodynamique qui nous ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Nous tenons aussi à remercier tous nos camarades, spécialement ceux présents au sein du laboratoire environnement pour l'entente, la bonne ambiance et l'aide qu'ils nous ont apportée.

De même nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.



Dédicace:

Je dédie en premier lieu ce travail à mes très chers parents.

À ma mère, à qui je dois tout à celle qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

À la mémoire de mon père qui aurait été fier de ce jour.

Mes chères frères Mahdi, M'hend et Aissa.

À mes oncles et tantes.

À ma tante Fatiha et son mari et sa princesse LINA qui m'ont toujours soutenus et encouragé.

Mes enseignants de L'UMMTO qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis

Ainsi qu'à tous mes amis(es)

À tout mes copines et amis de la promo chimie de l'environnement.

À ma très chère copine et binôme REZIKHA, je te remercie pour tout les bons moments qu'on a partagé et surtout pour ta confiance.

Terkia M

Dédicaces

A la mémoire de ma mère celle qui a œuvré pour ma réussite, elle aurait été fière de ce jour ; malgré que tu m'as quitté très tôt mais ton amour n'as jamais cessé de me donner du courage pour avancer.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat des longues années de sacrifice et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Celui qui m'a soutenue tout au long de ce projet : Mon fiancé Karim

Mes très chers frères et sœurs surtout Ali et Karima qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Mes enseignants de L'UMMTO qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis

A tout mes copines et amis de la promo chimie de l'environnement

A m'accompagnante et plus qu'une amie ma chère binôme Terkia, que je remercie pour tout

Ainsi qu'à tous mes amis(es)

"Nulle pierre ne peut être polie sans friction

Nul homme ne peut parfaire son expérience sans épreuves"

" Confucius"

Mon Amie Souvenir
© 2018

Rezika

Liste des abréviations

50X : grossissement 50 fois

°C : degré Celsius

[η] : Viscosité intrinsèque

η_{inh} : Viscosité inhérente

η_{red} : Viscosité réduite

η_{sp} : Viscosité spécifique

μm : micromètre

μs : micro-siemens

AA : Acide acétique

a : Constante de Mark-Houwink

BB : Biomasse Brute

BI : Biomasse une (carapace)

BII : Biomasse deux (têtes)

BIB : Biomasse une Brute

BIIB : Biomasse deux Brute

BIDM : Biomasse une Déminéralisée

BIIDM : Biomasse deux Déminéralisée

BC : Bleu de Cibacron

cm : centimètres

C : Concentration

DDA : Degré de Désacétylation

dl : décilitres

g : gramme

G : Glycérol

h : heure

KDa : Kilo Dalton (1 Da= 1.00794 unité atomique)

k : Constante de Mark-Houwink

l : litre

ln : logarithme népérien

M : Masse molaire

m : masse

ml : millilitre

MEB : Microscopie électronique à balayage

mg : milligramme

pH : potentiel hydrogène

PM : Poids Moléculaire

t : Temps (sec)

T: température

tpm : tour par minute

V : volume

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Applications du chitosane	11
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Calcul de la perte de masse après déminéralisation et désacétylation de Chitine	23
Tableau III.2 : Caractérisation physico-chimique de la chitine	24
Tableau III.3 : Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échenillions de chitosane.....	28
Tableau III.4 : Épaisseurs des bioplastiques de chitosane pure et plastifié.....	30
Tableau III.5 : Capacité d'adsorption des différents chitosane	40
Tableau III.6 : Constantes de LANGMUIR des différents Chitosanes.....	44

Listes des figures

Chapitre I

- Figure I.1 :** Evolution et prévision de la production mondiale de bioplastiques durant les dernières années.....4
- Figure I.2 :** Représentation générale de la chitine comme copolymère de glucosamine et N-acétylglucosamine.....7
- Figure I.3 :** La différence entre la chitine et le chitosane.....9

Chapitre II

- Figure II.1 :** Procèdes de fabrication de chitine et chitosane.....17

Chapitre III

- Figure III.1 :** Image MEB pour BIB et BIDMB.....24
- Figure III.2 :** Image MEB pour BIIB et BIIDMB.....24
- Figure III.3 :** Photographie de solubilisation de BIIDMBD.....26
- Figure III.4 :** Photographie de solubilisation de BIDMBD26
- Figure III.5 :** Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à T= 35°C26
- Figure III.6 : (a; b; c):** Représentation de l'évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitosane27
- Figure III.7 :** Image MEB de BIDMBD.....28
- Figure III.8 :** Image de bioplastique avant l'ajout de NaOH (Sans glycérol).....29
- Figure III.9 :** Image de bioplastique Après l'ajout de NaOH (Sans glycérol).....29
- Figure III.10 :** Image microscope du bioplastique à base de Chitosane II sans Glycérol.....30
- Figure III.11 :** Image microscope du Bioplastique à base de Chitosane II Avec Glycérol.....30

Figure III.12 : Image microscope du bioplastique à base de Chitosane I sans Glycérol.....	31
Figure III.13 : Image microscope du bioplastique à base de Chitosane I avec Glycérol.....	31
Figure III.14 : Image microscope du bioplastique à base de Chito Comm sans G.....	31
Figure III.15 : Image microscope du bioplastique à base de Chito Comm avec G.....	31
Figure III.16 : Solution colorés avant l'ajout du bioplastique.....	32
Figure III.17 : Solution colorés avant l'ajout du bioplastique.....	32
Figure III.18 : Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de 10mg/l	33
Figure III.19 : Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 50mg/l en fonction du temps.....	33
Figure III.20 : Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 50mg/l en fonction du temps.....	34
Figure III.21 : Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de 50mg/l	35
Figure III.22 : Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 100mg/l	36
Figure III.24 : Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 200mg/l en fonction du temps.....	37
Figure III.25 : Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de 200mg	37
Figure III.26 : Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 300mg/l en fonction du temps.....	38
Figure III.27 : Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de 300mg/l	38
Figure III.28 : Transformer linéaire de FREUNDLICH pour Chito Comm.....	43
Figure III.29 : Transformer linéaire de FREUNDLICH pour Chitosane I.....	43

Table de matière

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction 1

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Généralités	3
I.2. Historique.....	3
I.3. Définition	4
I.3.1. Définition des crustacés	4
I.3.2. Définition des crevettes	5
I.3.3. Définition de la biodégradation.....	5
I.3.4. Définition des biopolymères	5
I.4. Propriétés des biopolymères	5
I.4.1. La biodégradabilité.....	5
I.5. Chitine et chitosane	6
I.5.1. Introduction	6
I.5.2. La chitine.....	6
I.5.3. Production de la chitine.....	7
I.5.4. Procédé d'extraction de la chitine	7
I.5.4.1. Déminéralisation	7
I.5.4.2. Déprotéinisation.....	8
I.5.4.3. Blanchiment	8
I.5.5. Le chitosane	8
I.5.5.1. Production	9
I.5.5.2. Caractérisation du chitosane	9
I.5.5.2.1. Degré de désacétylation	9

I.5.5.2.2. Poids moléculaire	10
I.5.5.2.3. Viscosité	10
I.5.5.2.4. Solubilité	10
I.5.5.3. Propriétés.....	10
I.5.5.4. Applications	11
I.6. Production du bioplastique.....	12
I.7. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	12
I.7.1. Toxicité des colorants	12
I.8. Utilisation du chitosane dans l'élimination des colorants	13
I.8.1. Utilisation chitosane du chitosane pour le traitement des eaux colorées.....	13

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Matériel.....	14
II.1.1. Produits utilisés	14
II.1.2. Matériel biologique.....	14
II.1.3. Appareillage	14
II.2. Méthodes expérimentales et analytiques	15
II.2.1. Différentes masses utilisées durant la préparation des chitosanes.....	15
II.2.2. Préparation du chitosane à partir des carapaces de crevettes grises	16
II.2.2.1. Méthode de préparation de la carapace brute	16
II.2.2.2. Méthodes de préparation des chitosane	16
II.2.3. Analyses physico-chimique	19
II.2.3.1. Détermination du pH à 10% (masse/volume).....	19
II.2.3.2. Détermination du taux de cendres	19
II.3.3. Caractérisation des chitosanes préparés	19
II.3.3.1. Test de solubilité dans l'acide dilué.....	19
II.3.3.2. Caractérisation par micrographie MEB	20
II.3.3.3. Détermination du degré de désacétylation.....	20
II.3.3.3.1. Par dosage conductimétrique	20
II.3.3.4. Détermination du poids moléculaire par viscosimétrique	21
II.4. Application du dans la fabrication des matériaux à usage bioplastique.	22

II.4.2. Préparation des matériaux à usage bioplastique à partir de chitosane avec ajout de Glycérol	Erreur ! Signet non défini.
II.4.3. Caractérisation du matériau à usage bioplastique	22
II.4.3.1. Analyse par microscope optique.....	22
II.4.4. Application des déchets des matériaux à usage bioplastique à base chitosane dans le traitement des eaux colorées	23
II.4.4.1. Nature du colorant	23
II.4.4.2. Procédé de décoloration.....	23

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Perte de masse durant la déminéralisation et désacétylation	25
III.2. Caractérisation de la chitine et du chitosane obtenue.....	25
III.2.1. Caractérisation de la chitine	25
III.2.1.1. Paramètre physico-chimique de la carapace brute et la chitine	25
III.2.1.2. Caractérisation par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	27
III.2.2. Caractérisation du chitosane.....	28
III.2.2.1. Solubilité de chitosane	28
III.2.2.2. Détermination du degré de désacétylation (DDA).....	28
III.2.2.3. Détermination du poids moléculaire	29
III.2.2.4. Caractérisation de chitosane par Microscope Electronique à Balayage.....	31
III.3. Caractérisation des matériaux à usage bioplastique.....	31
III.3.1. Apparence	31
III.3.2. Epaisseurs.....	Erreur ! Signet non défini.
III.3.3. Caractérisation par microscope optique	Erreur ! Signet non défini.2
III.4. Utilisation des déchets des matériaux à usage bioplastique dans la décoloration des eaux colorée.....	34
III.4.1. Cinétique de la décoloration	35
III.4.1.1. Influence de la concentration initiale en colorant sur les différent chitosane	35
III.4.1.2. Capacité d'adsorption	42
Conclusion générale	43

Introduction Générale

Introduction Générale

450 ans, c'est le nombre d'années, qu'un sac en plastique composé de polyéthylène d'origine pétrolière, a besoin pour se décomposer dans la nature! Chaque année, près de 8,8 millions de tonnes de plastique finissent dans les océans et menacent la vie marine, selon une étude de **Jenna Jambeck**, professeure en génie de l'environnement à l'Université de Géorgie, États-Unis. Alors, pourquoi utilisons-nous encore ce type de plastique?.

Par ailleurs l'industrie de la pêche génère d'importantes quantités de déchets des crustacés (crabes, crevettes et calmars), destinés à être enfouis et cela revient très cher, par contre ces déchets représentent une source importante de protéines et de chitine, ce qui justifie l'importance de leur valorisation. Dans notre étude nous avons pris la carapace des crevettes comme exemple en raison de sa richesse en chitine.

La chitine est le polysaccharide non toxique le plus abandon après la cellulose, parmi ses dérivées, le chitosane qui est obtenu par un traitement alcalin (désacétylation), il suscite un grand intérêt dans différents domaines, y compris le domaine environnemental.

La chitine et le chitosane, principaux constituants des carapaces de ces crustacés, dévalorisés. Les travaux effectués sur ces polymères et ses dérivés ont montré sa polyvalence. Étant biodégradable et biocompatible, ces produits ont un fort potentiel comme matériaux bioactifs.

Dans le cadre de notre travail, nous avons essayé de répondre à la problématique de l'impact des plastiques synthétiques sur l'environnement et proposer une alternative. Pour cela, nous avons réalisé l'extraction de biopolymères issus de ressources renouvelables appelées bio-sources, puis la fabrication de leurs bioplastiques et les appliquer pour l'élimination des colorants.

Notre mémoire est articulé ainsi : Un premier chapitre qui comporte la théorie, elle englobe : la définition des déchets de crustacés et leur valorisation, puis l'extraction des biopolymères (chitine et chitosane) et production des bioplastiques à base du chitosane et l'utilisation des biopolymères dans l'élimination des colorants.

- Un Deuxième chapitre consacré à la description de l'ensemble de matériel et méthodes utilisés.
- Le troisième chapitre inclut les différents résultats et leurs interprétations.

Introduction Générale

Une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus au cours de notre travail.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Généralités

Depuis les années 1920, les matières plastiques synthétiques, dérivées de la chimie du pétrole occupent une place de plus en plus importante dans l'industrie et dans notre vie quotidienne. On le retrouve dans de nombreux produits de consommation courante tels que les emballages, les bâtiments et les travaux publics, l'ameublement, le transport, le médical. Le secteur de l'emballage est premier marché des matières plastiques.

Le plastique aide à améliorer le quotidien mais leur grande stabilité physicochimique pose des problèmes lors de l'élimination de leurs déchets et par conséquent induit une pollution. Dans l'optique du développement écologique, différents modes d'élimination des déchets plastiques, ont été proposés. Plusieurs problèmes sont liés aux modes d'élimination comme le coût élevé ou les procédés sophistiqués du recyclage et de valorisation énergétique. En outre, les méthodes d'incinération impactant l'environnement par les émissions importantes de gaz à effet de serre.

Dans ce contexte, l'élaboration de nouveaux emballages biodégradables constitue une des meilleures alternatives actuellement pour réduire les déchets d'emballage. La caractéristique la plus intéressante des emballages à base de biopolymère est leur biodégradabilité et leur origine renouvelable. Pour produire un biopolymère, il convient d'utiliser les «déchets» des producteurs de crevettes comme matière première[1].

La gestion des déchets marins est problématique. Dans le cas de la crevette, c'est plus de 75% de son poids qui est rejeté, soit l'équivalent de plus de 16 000 tonnes par année au Québec seulement[2]. La gestion de ces déchets engendre des coûts qui se répercutent sur le rendement des entreprises de transformation. Les solutions actuelles de la gestion des déchets de crevettes sont multiples[3]. La récupération de la chitine est une autre voie qui semble être plus profitable, car ce composé peut être transformé en chitosane qui possède une bonne valeur commerciale[4].

I.2. Historique

Pour illustrer l'évolution des bioplastiques en chiffres, leur production mondiale se situait en 2012 autour de 1,5 million de tonnes alors qu'elle effleurait le million de tonnes en 2010, et est estimée à plus de 6 millions de tonnes en 2018 (Figure 1). Il faut noter que cette production ne dépassait pas les 250 000 tonnes en 2009 selon la même source [5].

Au début des années 1990, les bioplastiques ont été utilisés pour fabriquer des produits à courte durée de vie et à faible valeur ajoutée tels que les sacs de déchets et l'emballage (essentiellement des bioplastiques à base d'amidon).

Plus tard, poussé par une demande croissante pour des solutions durables et pour des applications plus pointues (souvent des performances mécaniques supérieures), les secteurs concernés par les bioplastiques se sont élargis pour intégrer le textile, l'automobile, le bâtiment, le médical (ingénierie tissulaire et la galénique) et le cosmétique. D'aspect « biosourcé » a pris le pas sur l'aspect « biodégradable » des biomatériaux[6].

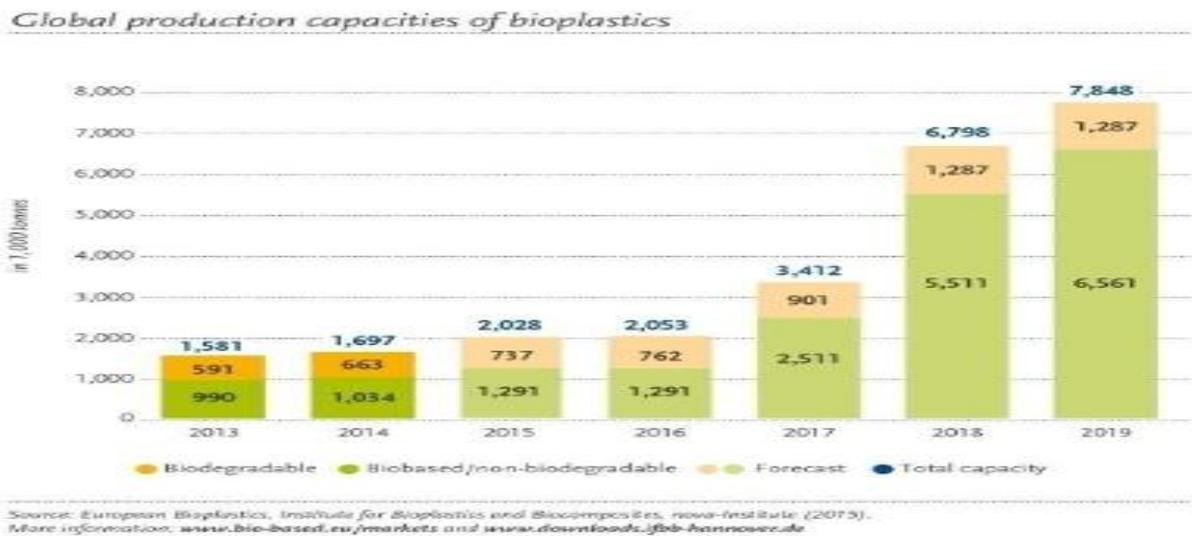


Figure I.1: Evolution et prévision de la production mondiale de bioplastiques durant les dernières années [5].

I.3. Définitions

I.3.1. Définition des crustacés

Les crustacés sont de la famille des arthropodes, généralement aquatique, à respiration branchiale, et dont la carapace est formée imprégnée de calcaire. Les crustacés habitent pour la plupart la mer : crabes, crevettes, langoustes, homards, langoustines, mais on trouve aussi en eau douce certaines espèces de crevettes et de crabes, ainsi que les écrevisses[7].

1.3.2. Définition des crevettes

La crevette est donc le nom vernaculaire (aussi connue comme chevrette ou chevrolette dans certaines régions de la Francophonie) traditionnellement donné à un ensemble de crustacés décapodes aquatiques, nageurs, essentiellement marins mais aussi dulçaquicoles (eaux douces ou saumâtres), possédant un corps protégé par une carapace

segmentée dont chaque segment, relié aux autres par des membranes articulaires, porte typiquement une paire d'appendices articulés. Leur corps est enclos dans une cuticule tégumentaire chitineuse sécrétée par l'épiderme. Par tradition, deux termes anglo-saxons sont utilisés pour désigner la crevette : « shrimp » et « prawn » [8].

1.3.3. Définition de la biodégradation

La biodégradation est définie comme la décomposition/dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries enzymes, champignons et algues). Ces matériaux perdent leurs propriétés mécaniques, ils sont modifiés chimiquement et ensuite convertis en H₂O, CO₂ et/ou CH₄, une nouvelle biomasse et éventuellement des résidus [9].

1.3.4. Définition des biopolymères

Selon l'UIPAC, les biopolymères se définissent comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes[10].

I.4. Propriétés des biopolymères

Les biopolymères présentent des propriétés unique et valorisante utilisées dans différent domaines tels que l'emballage, le textile, la construction et le domaine médical.

I.4.1. La biodégradabilité

A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO₂ et d'H₂O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH₄, CO₂ et d'H₂O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse[11]. La biodégradation d'un biopolymère dépend de différents facteurs que l'on peut citer :

- ✓ Milieu de dégradation : La température favorise l'activité microbienne ;
- ✓ La teneur en eau du milieu doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer.

- ✓ Le pH, la présence d'oxygène et l'action des UV vont également influencer sur le phénomène[12].

Le chitosane est un polysaccharide souvent obtenu par désacétylation alcaline de la chitine, le polymère naturel le plus abondant après la cellulose. Depuis les quatre dernières décennies, l'utilisation de ce polymère s'intensifie à cause de ses nombreuses propriétés, à titre d'exemple sa biodégradabilité, sa biocompatibilité et sa non toxicité [13,12]. Ce polymère, encore très peu étudié sous forme de charge nanométrique, a fait l'objet de notre étude et sera décrit d'une manière plus détaillée dans le paragraphe qui suit.

I.5. Chitine et Chitosane

I.5.1.Introduction

La découverte de la chitine et du chitosane date de la fin du 19ème siècle, mais ce n'est qu'à partir des années 1970 que ces polymères ont suscité un réel intérêt. Le terme chitine, d'origine grecque signifiant « tunique », par analogie avec la coquille des arthropodes et le vêtement. La chitine, une poly (N-acétyl-D-glucosamine, β -(1,4)-2-acétamide-2-désoxy-D-glucose), est l'un des constituants de la cuticule protectrice des insectes, des araignées et des crustacés [14].

Associée au carbonate de calcium, elle devient rigide et forme alors l'exosquelette des crustacés et de tous les animaux à coquille[15].

Le chitosane est une des dérivés de la chitine qui a été découvert en 1859 par C. Rouget en traitant la chitine avec du KOH concentré à température élevée. Mais ce n'est qu'en 1894 que Hoppe-Seyler a donné à la « chitine modifiée» le nom chitosane[16].

I.5.2. La Chitine

Dans le règne animal, la chitine est un élément structurel important des pigments de certains invertébrés ; elle n'existe que sous la forme de complexes avec des protéines et des minéraux. Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés[17].

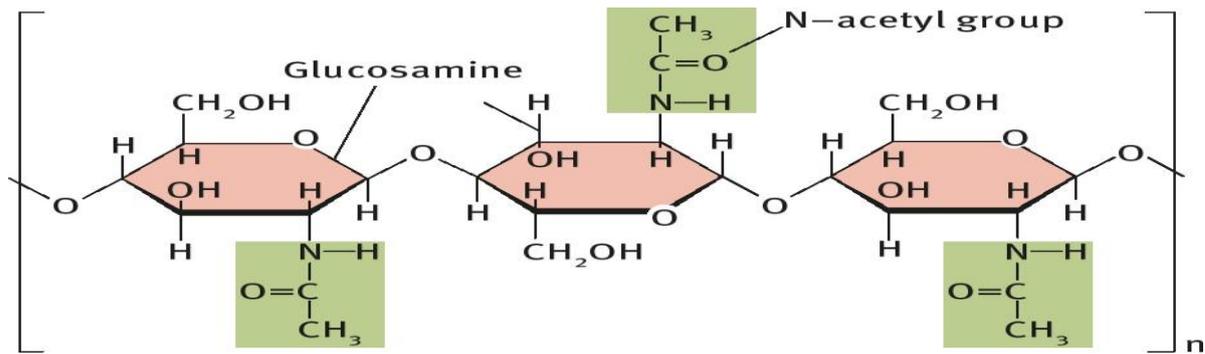


Figure I.2 : Représentation générale de la chitine comme copolymère de glucosamine et N-acétylglucosamine.

I.5.3. Production de la chitine

La grande disponibilité des carapaces de crevettes et leur teneur élevée en chitine en font la source principale de ce produit. L'extraction de la chitine de la carapace nécessite au moins deux étapes distinctes lorsque l'on procède, par méthode chimique : la déminéralisation en milieu acide et la déprotéination en milieu basique.

Ces deux processus peuvent être effectués dans n'importe quel ordre, mais l'efficacité de la réaction effectuée en premier est toujours moindre. Pour obtenir un produit possédant un minimum de protéines, il est préférable de déminéraliser d'abord puis d'effectuer la déprotéination. Bien que la chitine soit résistante aux acides et aux bases, celle-ci peut être légèrement détériorée par les deux traitements[18].

I.5.4. Procédé d'extraction de la chitine

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

I.5.4.1. Déminéralisation

La déminéralisation, ou décalcification, consiste à retirer le calcaire (CaCO₃) constituant entre 30 et 50% des carapaces de crustacés. On incube pour cela les carapaces dans une solution d'acide concentré pendant environ 1 heure[6]. L'utilisation d'acide permet la dégradation du CaCO₃ (solide insoluble) en CO₂ (gazeux), H₂O (liquide) et CaCl₂ (soluble).[19].

I.5.4.2. Déprotéinisation :

La déprotéination de la chitine consiste à solubiliser les protéines présentes dans la matrice de chitine dans une solution aqueuse. Elle peut être effectuée de façon douce ou sévère. L'emploi de soude à température élevée est généralement utilisé pour solubiliser une plus grande partie des protéines. Plusieurs études font état de divers protocoles afin d'optimiser le processus[18][20]. Mais aucun procédé n'est parvenu à éliminer entièrement les protéines dans une période inférieure à six heures. Dans les meilleurs cas, il reste toujours quelques résidus protéiques attachés à la chitine. Il semble que les liens entre les protéines et la chitine diffèrent d'une espèce à l'autre et que le traitement doit varier.

I.5.4.3. Blanchiment

Également, une étape de décoloration des carapaces permet d'en retirer les pigments et de blanchir la chitine obtenue. L'eau de javel (NaClO) et l'acétone sont les agents blanchissants les plus souvent utilisés pour réaliser cette étape. Il est possible d'effectuer celle-ci avant ou après les traitements de déminéralisation et déprotéinisation sans effet considérable sur les caractéristiques du produit final.[21].

I.5.5. Le chitosane

Le chitosane est aussi un polymère de glucose composé du monomère D-Glucosamine. Sa pureté dépend de la proportion de D-Glucosamines par rapport aux groupements N-Acétyl-D-Glucosamines. La majeure différence entre la chitine et le chitosane est l'absence du groupement N-Acétyl au carbone 2. Une molécule de chitosane moyenne aura une masse molaire autour de 420000g/mol et sera désacétylée à 62%. Le chitosane est soluble dans des acides à faible concentration tels que le HCl, HNO₃, HClO₄. La molécule n'est toutefois pas soluble dans du H₂SO₄[22].

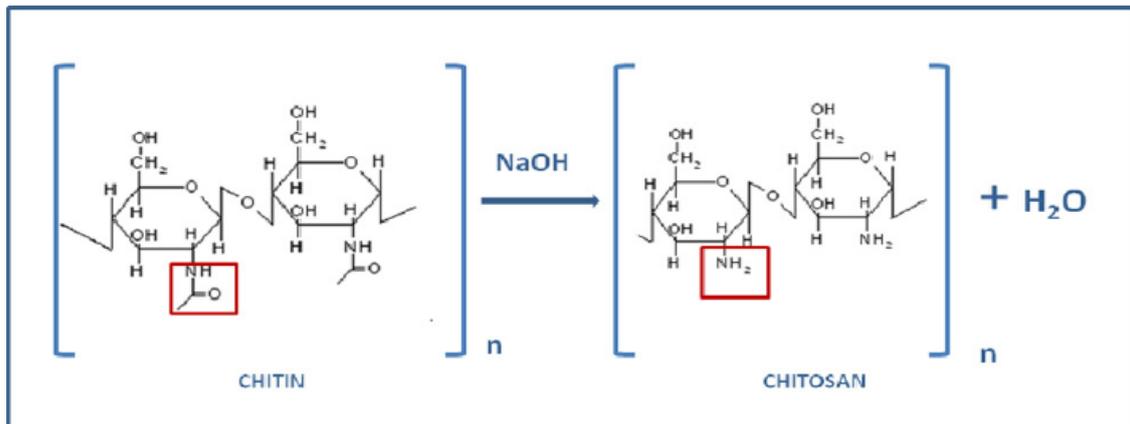


Figure I.3 : la différence entre la chitine et le chitosane

I.5.5.1. Production

Le chitosane est un polymère naturel, non toxique, comestible et biodégradable. Il est obtenu par désacétylation de la chitine.

La transformation de la chitine en chitosane consiste essentiellement à retirer les groupements acétyles liés au groupement amine des différentes unités de chitine. Cette étape peut être réalisée de façon chimique en incubant la chitine dans des solutions basiques fortement concentrées et à haute température. Cette base va s'attaquer au groupement acétyle de la molécule pour la déloger. Ce processus désacétyle efficacement la chitine en chitosane, mais elle engendre un haut taux de dépolymérisation.

Ceci cause une diminution de la masse molaire de la molécule. La désacétylation peut aussi être faite avec des enzymes[23].

I.5.5.2. Caractérisation du chitosane

I.5.5.2.1. Degré de désacétylation

Suite au procédé de désacétylation, le chitosane devient riche en groupements amine hautement réactifs, ceci fait du degré de désacétylation un paramètre important vu qu'il affecte les propriétés physicochimiques, et donc détermine les applications du chitosane [24]. La désacétylation affecte aussi la biodégradabilité et l'activité immunologique [25].

La désacétylation donne au chitosane deux avantages par rapport à la chitine. Pour pouvoir dissoudre la chitine, il faut utiliser des solvants très toxiques tels le chlorure de lithium, tandis que le chitosane se dissout dans les acides dilués. Le deuxième avantage est que le chitosane possède des groupements amine libres qui sont des sites actifs dans les réactions chimiques [26]. Le degré de désacétylation du chitosane varie entre 56 et 99%

avec une moyenne de 80%, dépendamment des espèces de crustacés et des méthodes de préparation [27].

I.5.5.2.2. Poids moléculaire

Le chitosane commercial a un poids moléculaire variant entre 100.000 et 1.200.000 Da [28]. En général, à une température élevée, de l'oxygène dissout et la contrainte de cisaillement peuvent dégrader le chitosane. Par exemple, au-delà de 280°C, il y a une dégradation thermique du chitosane, les chaînes de polymères se rompent ce qui réduit le poids moléculaire [24]. La chromatographie [29], diffraction de la lumière [30] et le viscosimètre [31] sont des méthodes utilisées pour déterminer le poids moléculaire.

I.5.5.2.3. Viscosité

Étant donné que les propriétés fonctionnelles du chitosane dépendent de sa viscosité et de son poids moléculaire [32], plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'influence des paramètres employés dans le procédé de fabrication sur la viscosité du chitosane.

Il s'est avéré que la viscosité diminue suite à la variation de plusieurs paramètres, tels que l'augmentation du temps de déminéralisation, l'élimination de l'étape de déminéralisation avec une déprotéinisation à l'aide d'une solution de NaOH à 3% [29] ou encore avoir recours au blanchissement [33]. Autre que ces paramètres, les traitements physiques et chimiques [34] ainsi que la taille des particules [35] affectent aussi la viscosité.

I.5.5.2.4. Solubilité

Le chitosane est soluble dans les acides dilués tels que l'acide acétique. Les solutions d'acides concentrées à haute température peuvent dépolymériser le chitosane [36]. Au-delà d'un pH=7, la stabilité de la solubilité du chitosane devient faible. À des pH élevés, le chitosane a tendance à précipiter et former un gel [37]. La solubilité est par contre contrôlée par le degré de désacétylation et il est estimé que le degré de désacétylation soit au moins de 85% pour pouvoir atteindre la solubilité désirée [34].

I.5.5.3 Propriétés

La chitine est un agent remarquable de chélation et biodégradable grâce aux enzymes, la chitinase et la chitosanase qui scindent ce biopolymère en oligopolymère pris en charge par le métabolisme. La chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs

: le 2-héxafluoropropanol et dans des mélanges tels que diméthylacétamide/chlorure de lithium ou l'acide trichloracétique ce qui limite son utilisation d'où sa valorisation et sa transformation en chitosane et autres dérivés[35]

I.5.5.4 Applications

Le chitosane est un polymère naturel non toxique, biodégradable, antimicrobien, et beaucoup d'autres caractéristiques qui lui permettent d'être utilisé dans plusieurs domaines dont quelques uns sont cités dans le tableau [36] ci-dessous :

Tableau I.1 : Applications du chitosane

Domaine d'exploitation	Application
Potentiel biomédical	Sutures chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles Reconstructions osseuses
Agriculture	Mécanisme défensive Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds, colorants etc.) Diminution de la turbidité Diminution des odeurs Bactéricides
film d'emballage comestible	Non toxicité Biocompatibilité Biodégradabilité activité antimicrobienne inhibant la croissance d'une grande variété de bactéries augmente la durée de conservation de certains produits alimentaires

I.6. production du bioplastique :

La fabrication évolutif montre que le chitosane, qui est facilement disponible et peu coûteux, peut servir de bioplastique viable et pourrait être utilisé à la place des plastiques conventionnels pour de nombreuses applications industrielles. Le chitosane est soluble en milieu acide contrairement à la chitine qui est insoluble et il est insoluble dans l'eau.

I.7. les colorants et leurs impacts environnementaux

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense[39].

I.7.1. Toxicité des colorants

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par action du vent ; infiltration des colorants dans les nappes phréatique ou par la chaîne alimentaire. L'accumulation des doses des colorants sur certains sites de l'organisme provoque des cancers[40].

En plus du problème de toxicité que posent les colorants dans l'industrie textile, s'ajoute le problème de leur élimination soit par traitement physico chimique ou biologique à cause de leur biodégradabilité.

I.8. Utilisation du chitosane dans l'élimination des colorants

Les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [41,42].

I.8.1. Utilisation du chitosane pour le traitement des eaux colorées

Le chitosane, en raison de son contenu élevé des groupes fonctionnels amines et hydroxyles, a une affinité très élevée pour de nombreuses catégories y compris les colorants dispersés, directe, réactive, anionique, soufré et naphthol [43,44]. La seule classe pour laquelle le chitosane à faible affinité est les colorants cationiques [45].

Pour surmonter ce problème on a récemment suggéré l'utilisation des dérivés de chitosane de N-benzyl mono et disulfonate, afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des colorants cationiques hydrophobiques et d'améliorer sa sélectivité.

Des groupes carboxyle greffés sur le chitosane peuvent aussi servir d'électrons donneurs dans un environnement alcalin pour conférer la capacité de chitosane d'adsorber des colorants cationiques dans solutions aqueuses. Des billes de gel de Chitosane modifié avec dérivés phénol trouvés pour être efficaces dans l'adsorption des colorants cationiques, comme le cristal violet (CV) et brun Bismarck Y (BB) [45].

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

II.1. Matériel

II.1.1. Produits utilisés

- Hydroxyde de sodium NaOH (99-100%) SIGMA-ALDRICH « d = 1.43 » ;
- Acide Chloridrique HCl (36.5-38%) SIGMA-ALDRICH « d = 1.2 » ;
- Acide Acétique CH₃COOH (99-100%) SIGMA-ALDRICH ;
- Acétone GPR RECTAPUR VWR PROLABO « d = 0.792 » ;
- Glycérol C₃H₈O₃ CHEM-LAB (CL) « d = 1.26g/ml » ;
- Chitosane Commercial Sigma-Aldrich.

II.1.2. Matériel biologique

Les crevettes : ce sont des crevettes grises appelées aussi chevrette pêchées sur le littoral algérien dans la région de Dellys. La récolte a été faite mars 2018.

II.1.3. Appareillage

- pH-mètre HANNA ;
- Conductimètre WTW profiLAB LF « 597 » ;
- Etuve MERMMET ;
- Balance sartorius Max 120g BP121S d = 0.1mg ;
- Tamis (diamètre 200*50-0.85/05) N°20 ;
- Plaque chauffante et agitateur magnétique IKA RH basic 2 ;
- Four à moufle (30-3000°C) Linn High Therm ;
- Microscope électronique à balayage (MEB) ESEM XL 30 ;
- UV visible UV-mimi-1240 SHIMA RZU ;
- Microscope Optique.

II.2. Méthodes expérimentales et analytiques

II.2.1. différentes masses utilisées durant la préparation des chitosane

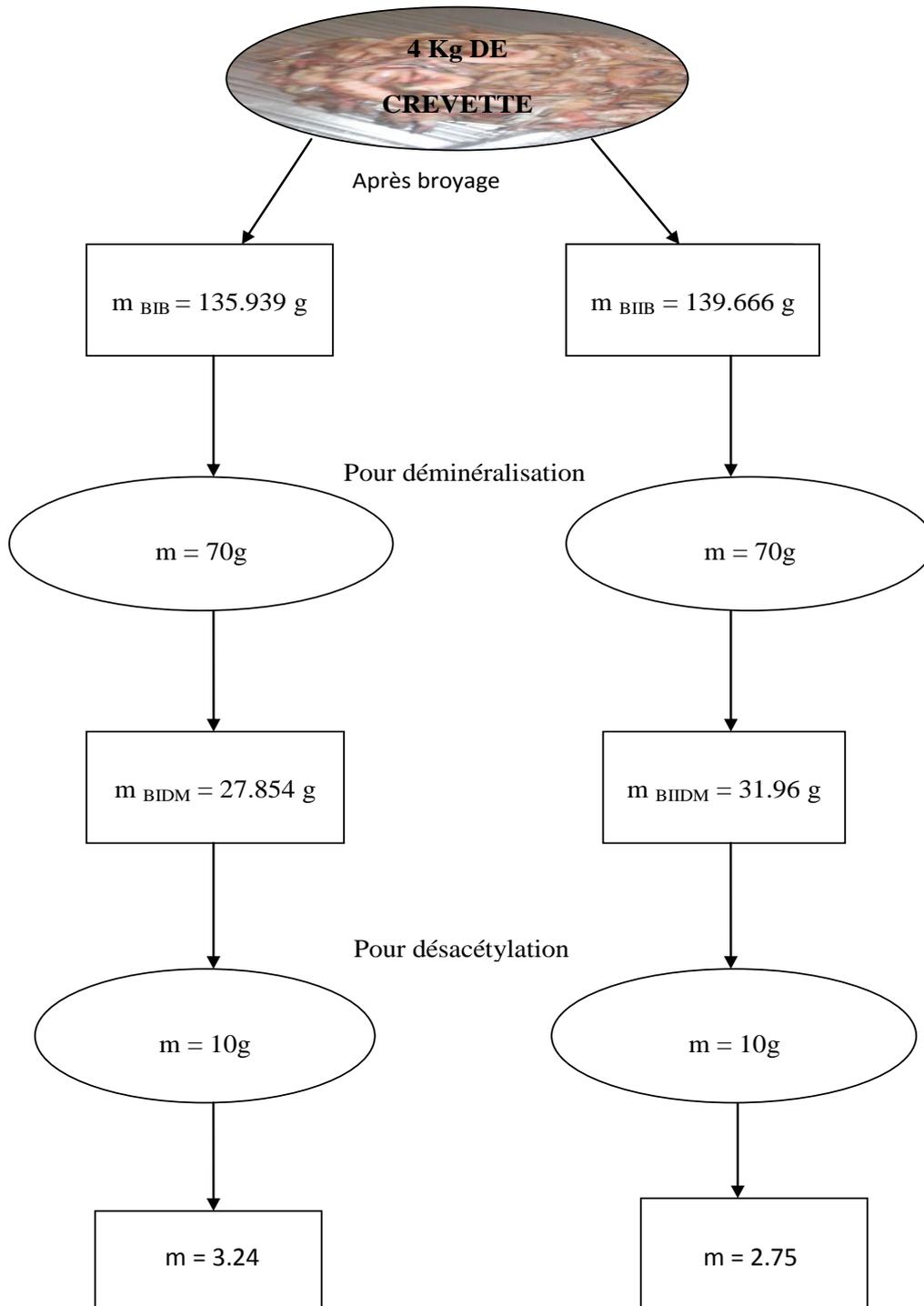


Figure III.1 : Les différentes masses utilisées pour obtenir BIDMBD et BIIDMBD

II.2.2. Préparation du chitosane à partir des carapaces de crevettes grises

Dans le but de valoriser les déchets des crustacés récoltés dans la région de Dellys, nous avons procédé pour les étapes suivantes afin de produire du chitosane qu'on peut utiliser dans différents domaines.

II.2.2.1. Méthode de préparation de la carapace brute(CB)

Les crevettes grises sont, tout d'abord, décortiquées manuellement (séparation des carapaces et les têtes). Avant leur expérimentation, les carapaces et les têtes subissent un prétraitement mécanique qui consiste en un lavage énergétique afin d'éliminer les résidus organiques (tissus) et bouillis pendant une heure, après quoi ils sont lavées une seconde fois et enfin séchés à l'étuve à 163°C pendant une heure.

Après séchage, les carapaces sont débarrassées une dernière fois d'éventuels tissus encore présents et subissent le quenching[46]. Ce traitement permet de casser la structure cristalline de la chitine contenue dans la carapace, facilitant ainsi son extraction ainsi que sa transformation.

Il consiste à placer les carapaces et les têtes, préparées comme indiqué ci-dessus, dans l'étuve à 80°C pendant 48 heures. Elles sont, ensuite, rapidement plongées dans un bain froid d'acétone, contenant de la glace. Cette étape de traitement rend par ailleurs les carapaces et les têtes plus faciles à broyer. Dans cette étude, un mortier a été utilisé. La carapace prétraitée physiquement est nommée **BIB** et les têtes **BIIB**.

Tout a été broyé et passé dans un tamis afin d'avoir une granulométrie uniforme. Enfin la masse a été pesée.

$m_{\text{BIB}} = 135.94\text{g}$

$m_{\text{BIIB}} = 139.67\text{g}$

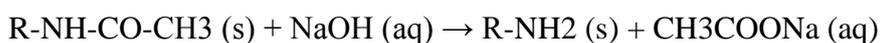
Les biomasses obtenues sont symbolisés par la suite du manuscrit comme suit **BIB** (biomasse I Brute), **BIIB** (biomasse II Brute), **Chito Comm** (Chitosane Commercial)

II.2.2.2.Méthodes de préparation des chitosane

Les deux biomasses subissent les étapes suivantes :

- **Déminéralisation (1h)** : elle est réalisée dans les conditions optimisées dans les travaux de thèse de[47], 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 symbolisés par (BIDM, BIIDM). Les deux biomasses ont été rincée a l'eau distillé jusqu'au passage du pH=1.68 au pH=6.02 (pH de l'eau distillé). Et on a laissé séchées à l'air libre.

- **Décoloration (2h)** : on a ajouté l'acétone (1/10 solide/solvant). Attendre 2h à température ambiante. Les échantillons obtenus sont symbolisés par (BIDMB, BIIDMB)
- **Désacétylation (360h)** : l'hydroxyde de sodium NaOH 40% (1/10 solide/solvant) a été ajouté pendant 15 jours à 35°C. les échantillons obtenus sont symbolisés par (BIDMBD, BIIDMBD)



Chitine + l'hydroxyde de sodium \longrightarrow Chitosane + acétate de sodium

Les deux biomasses ont un pH basique. Alors on les a rincées jusqu'au pH de l'eau distillée pH= 6.42. On les a laissées séchées à l'air libre ensuite on a fait la pesée de chaque biomasse. Nous avons obtenus $m_{\text{BIDMBD}}=3.4\text{g}$ et $m_{\text{BIIDMBD}}=2.8\text{g}$ de chitosane à partir de 10g des BIDMBD et BIIDMBD sèches, soit un rendement de 34%.

N.B : l'étape de déprotéinisation n'était pas réalisée, puisque c'est une étape qui nécessite aussi l'hydroxyde de sodium tout comme la désacétylation. Dans le but économique et environnemental.

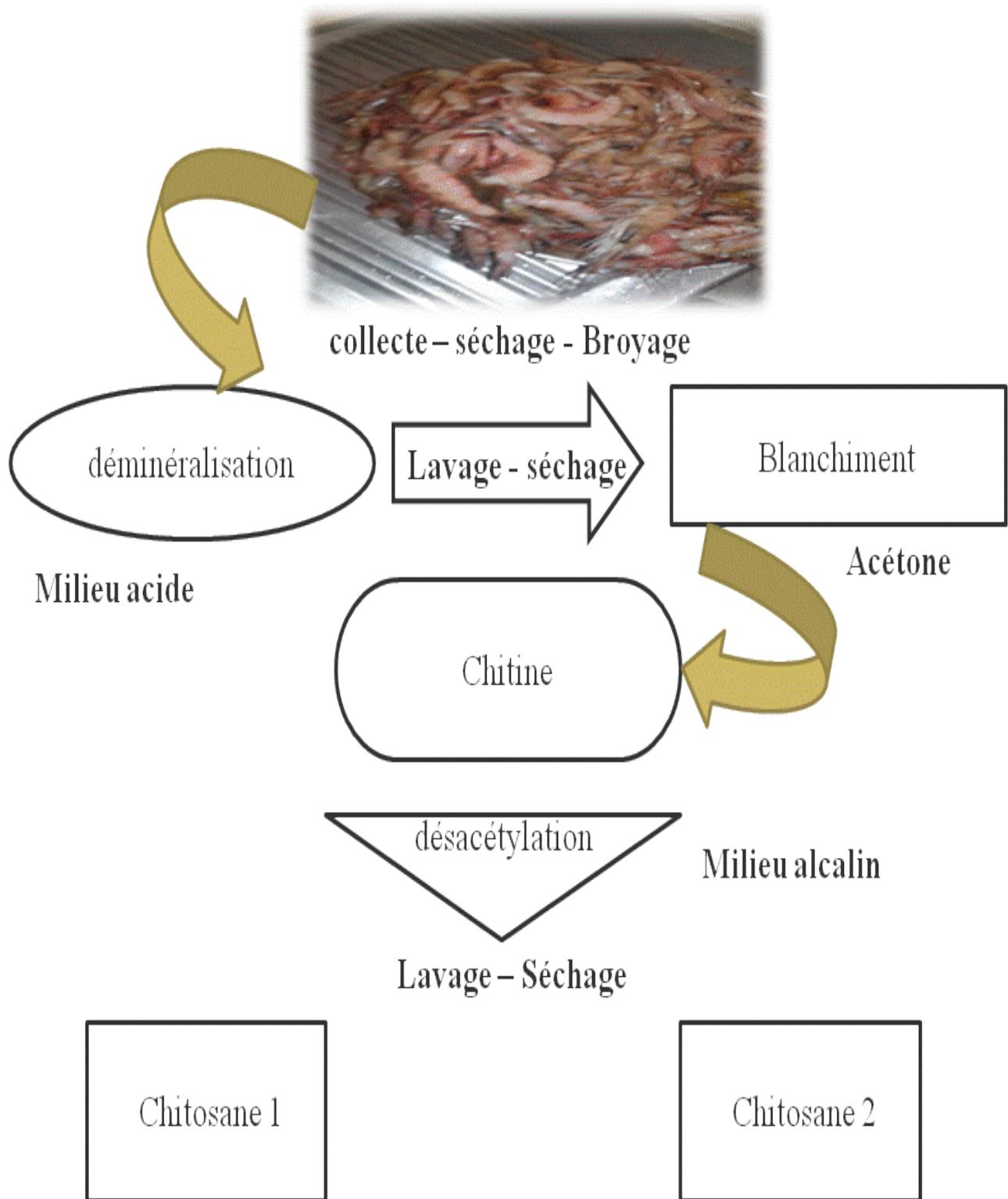


Figure II.2 : Etapes de fabrication de chitine et du chitosane 1 et chitosane 2

II.2.3. Analyses physico-chimiques

Elles consistent à déterminer le pH, l'humidité et le taux de cendres des carapaces brute et déminéralisée.

II.2.3.1. Détermination du pH à 10% (masse/volume)

Ce paramètre nous permet d'avoir une idée sur le caractère alcalin ou acide de la carapace.

Pour estimer son pH, 1g de carapace sont mis à macérer dans 10ml d'eau distillée pendant 1heure. La valeur du pH est déterminée par une lecture directe à l'aide d'un pH mètre[48].

II.2.3.2. 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[49] dans un four à moufle. Le taux de minéralisation (TM) se calculera par :

$$TM = (M_2 - M_0 / M_1 - M_0) \times 100 \quad (II.2)$$

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)

II.3.3. Caractérisation des chitosanes préparés

II.3.3.1. 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[50]. En général, le chitosane est parfaitement soluble à pH 3-4 mais également soluble dans des solutions diluées (0,1-1%) d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique.

En effet, les groupements aminés (NH_2) du chitosane sont protonés à partir du pH 3-4 et le polymère chargé positivement (NH_3^+) devient soluble. Grâce à cette propriété, il est possible de confirmer que les produits préparés sont des chitosanes[51]. Dans cette étude, 50 mg de chaque polysaccharide ont été solubilisés dans 50 ml d'acide acétique à 1% sous agitation magnétique pendant 2h.

II.3.3.2. Caractérisation par micrographie MEB :

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électron pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de 0,01µm. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie de graines et leur agencement. Les échantillons séchés et broyés (**BIB, BIIB, BIDM, BIIDM, BIDMB et BIIDMB**) 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 1 à 100µm[48].

II.3.3.3. Détermination du degré de désacétylation :

II.3.3.3.1. Par dosage conductimétrique :

Le dosage conductimétrique est une méthode fidèle et juste pour déterminer DDA excepté pour quelques échantillons qui ont un degré de cristallisation élevé[52]. C'est aussi une méthode simple et peu coûteuse comparée aux autres méthodes d'analyse élémentaire et chromatographique. Elle comporte les étapes suivantes :

- ✓ Solubilisation de 150 mg de différents échantillons dans 10 ml de HCl à 0,1N ;
- ✓ Ajustement du volume de la solution à 200 ml avec de l'eau distillée;
- ✓ Titrage de la solution de chitosane sous agitation (250tpm), avec une solution NaOH à 0,1N ; Mesure de la conductivité de chaque solution de chitosane après chaque ajout de 0,5 ml de NaOH.[48]

Le calcul de DDA se fait selon la formule suivante :

$$DDA = \frac{203 * (V_2 - V_1) * N}{m + 42 * (V_2 - V_1) * N} * 100 \quad (\text{II .3})$$

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.

II.3.3.4. Détermination du poids moléculaire par viscosimétrie

Le poids moléculaire de chaque échantillon du chitosane est calculé à partir de sa viscosité intrinsèque noté $[\eta]$ en appliquant l'équation de MARK HOWING SAKURADA [53]

$$\eta = K \times PM_v^a \quad (\text{II.4})$$

K et a : sont des constantes.

PM: poids moléculaire (daltons)

La viscosité intrinsèque du chitosane est déterminée expérimentalement par viscosimètre capillaire en utilisant un tube à vessie (image ci-contre).

La méthode est basée sur la mesure du temps d'écoulement d'un même volume de solvant (constitué d'acide acétique 1%) ou de solution de chitosane contenu entre les deux points

(a) et (b) à l'aide d'un chronomètre.

et faire des répétitions de 5 fois.

Nous définissons la viscosité spécifique comme suit :

$$\eta_{spec} = \frac{t-t_0}{t_0} \quad (\text{II.5})$$

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

t_0 : temps d'écoulement du solvant.

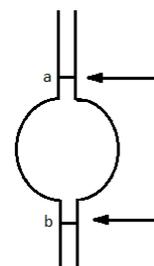
En divisant cette valeur par la concentration de la solution de chitosane (g/dl) on obtient la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spec}}{C_i} \quad (\text{II.6})$$

Ainsi pour différentes concentrations de chitosane (0.01, 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1 (g/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'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

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

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{red}}{C_i} \quad (\text{II.7})$$



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[54].

Le poids moléculaire viscosimétrique a été déterminé pour quelques échantillons préparés BI et BII. Et celle de "Chito Comm" qui est utilisés comme référence.

II.4. Application du chitosane dans la fabrication des matériaux à usage bioplastique :

II.4.1.Préparation de matériau à usage bioplastique par chitosane pur

Une masse de chitosane en poudre dans un volume d'acide acétique 1% (v/v) sous agitation magnétique. Ensuite, la solution est coulée dans des boîtes de Pétri et séchée à la température ambiante.

II.4.2. Préparation des matériaux à usage bioplastiques à partir de chitosane avec l'ajout du glycérol

Le même protocole avec ajout de quelques gouttes de Glycérol.

II.4.3. Caractérisation du matériau à usage bioplastique

II.4.3.1.Analyse par microscope optique

Le microscope optique permet d'observer les cellules qui sont généralement des corpuscules incolores et translucides. L'unité de mesure communément utilisée en microscopie est le micron ou le micromètre = 10^{-6} m, le nanomètre $1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m = 10 Angströms.

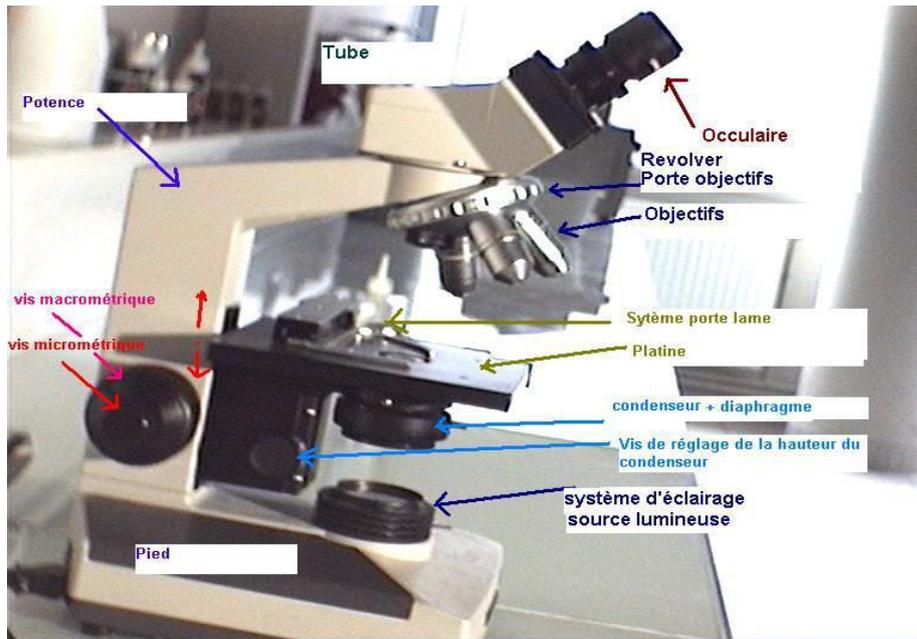


Figure II.3 : Schéma annoté d'un microscope

II.4.4. Application du matériau à base de chitosane dans le traitement des eaux colorées

II.4.4.1.nature du colorant

Le colorant ciblé est le bleu cibacron P3R Réactive Blue 49, de $\lambda_{max} = 587nm$ il est commercialisé sous forme de poudre, il est soluble dans la solution aqueuse donnant une couleur bleu de pH initiale presque neutre.

II.4.4.2. Procédé de décoloration

Des solutions de colorant à des concentrations variables de 10 à 300mg/l, ont été préparées à partir d'une solution mère dont la concentration est de 1g/l.

Toutes les expériences de biosorption en mode batch ont consisté à mettre en contact, dans de flacons, à température ambiante (22-25°C) et $pH_i=6$, une quantité précise de biosorbant (0.698g de différents chitosanes) avec une solution synthétique de colorant bleu de cibacron de volume égale et de concentration d'intervalle (10-300 mg/l).

La détermination de la cinétique de biosorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle du colorant à différents intervalles de temps.

La capacité de fixation, exprimée en mg de colorant adsorbé par gamme de biosorbant est calculée par :

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

C_0 : concentration du colorant dans la solution à $t=0$ (mg/l)

C_t : concentration du colorant dans la solution à l'instant t (mg/l)

V : volume de la solution (l)

m : masse du biosorbant (g)

q : capacité d'adsorption (mg/g)

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Perte de masse durant la déminéralisation et désacétylation

La perte de masse de la carapace brute est marquée en deux reprises, le calcul de cette perte est regroupé dans le tableau III.1. La première est lors du l'ajout de l'acide Chloridrique 1.5N (déminéralisation), après lavage la masse est réduite de 57.27% cela est dû d'une part aux pertes des minéraux incrusté dans cette biomasse et d'autre part au lavage qui est nécessaire pour faire augmenter le pH de la biomasse (chitine). L'étape de désacétylation où la transformation de la chitine en chitosane se fait par hydrolyse alcaline suivi de lavage répété et pour cette étape la perte de masse est due à la perte de protéines qui sont naturellement liées à la chitine.

Tableau III.1 : Calcul de la perte de masse après déminéralisation et désacétylation de chitine.

m_{CB}/V_{CB} (1g/15ml)	Déminéralisée		Désacétylé	
	BI	BII	BI	BII
m_{BB}	70	70	10	10
m_{BDMBD}	27.855	31.961	2.478	3.399
$\frac{\Delta m}{m} \%$	60.2	54.34	75.22	66.01

III.2. Caractérisation de la chitine et du chitosane obtenue

Le chitosane et la chitine utilisé ont été caractérisé par la détermination ; du degré de désacétylation(DDA) ; de la viscosité ; du poids moléculaire(PM) ; taux de minéraux (calcination) ; solubilité du chitosane ; pH à 10%(masse/volume). Par différentes méthodes : MEB ; conductimètre ; pH-mètre.

III.2.1. Caractérisation de la chitine

III.2.1.1. Paramètre physico-chimiques de la carapace brute et de la chitine

Afin de caractériser notre carapace brute et déminéralisé, on s'est basé sur les paramètres suivant : taux de cendres% et du pH. Les résultats obtenus sont regroupé dans le tableau (III.1).

L'application numérique dans l'équation II.2 nous a permis l'obtention des taux de cendres des différents échantillons ainsi le pH mesuré par un pH-mètre, les valeurs sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2 : Caractérisation physico-chimique de la chitine

Paramètres	BIB	BIDM	BIIB	BIIDM
pH	9.40	5.56	9.33	6.36
Taux de cendres %	23.83	1.09	24.39	1.33

La BIB présente un taux de cendres élevés cela est dû à la présence des minéraux qui ont un caractère alcalin ce qui explique le pH élevé de cette biomasse, un traitement acide a été effectué afin d'éliminer les minéraux ce qui a causé la diminution du pH et le taux de cendres cela traduit l'efficacité du traitement, un lavage a été réalisé jusqu'au pH neutre.

III.2.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à Balayage (MEB)

L'analyse MEB de la BI et BII avant et après déminéralisation donne les figures ci-dessus

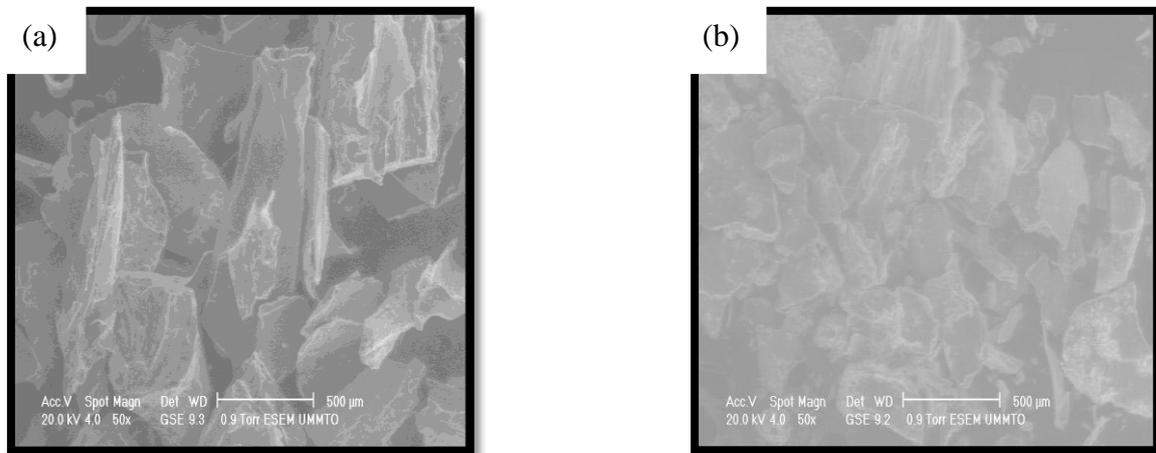


Figure III.1 : Image MEB pour BIB et BIDMB.

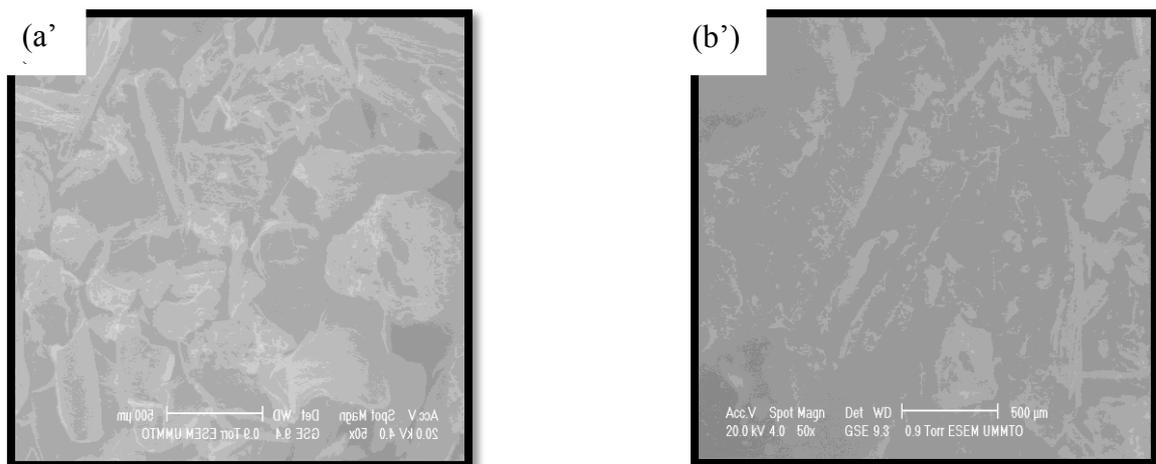


Figure III.2 : Image MEB pour BIIB et BIIDMB

L'analyse MEB de la BI et BII avant déminéralisation, montre un dépôt probablement sont des calcites, comme le montre la figure III.2 (a) et III.3 (a') encombré par ce dernier colmate les pores des biomasses.

L'analyse par MEB de la carapace déminéralisée probablement est dû à l'absence de dépôts de la calcite et montre une augmentation du diamètre des pores figure III.2 (b) et figure III.3 (b) causé par l'élimination des carbonate de calcium qui a induit un dégagement de CO₂ lors du traitement acide, et une augmentation des pores est observée.

On conclut par cette analyse que le traitement acide (déminéralisation) été efficace et presque où tout les minéraux ont disparût.

III.2.2.Caractérisation du chitosane

III.2.2.1. solubilité de chitosane

Le chitosane est soluble en milieu acide contrairement à la chitine qui est insoluble, et ce grâce à la protonation de ses fonctions amines selon l'équilibre suivant :



Une quantité de chacun nos deux échantillons Chitosane I, Chitosane II, ainsi que Chito Comm ont été introduit dans des béchers en rajoutant 50 ml d'acide acétique 1%, sous agitation magnétique, le temps demandé était de trois heures mais notre chitosane s'est solubilisé au bout d'une heure comme le montre la figure(III.1), tout comme le Chito Comm.

On a conclut par ce test que nos échantillons était bien du chitosane. Ce qui nous a permis de continuer notre caractérisation.

III.2.2.2.Détermination du degré de désacétylation(DDA)

Ce test a pour but de calculer le degré de désacétylation. Le titrage de chitosane de différents échantillons avec de NaOH, nous a permis d'obtenir des différents graphes rassemblés ci-dessous figure(III.6).

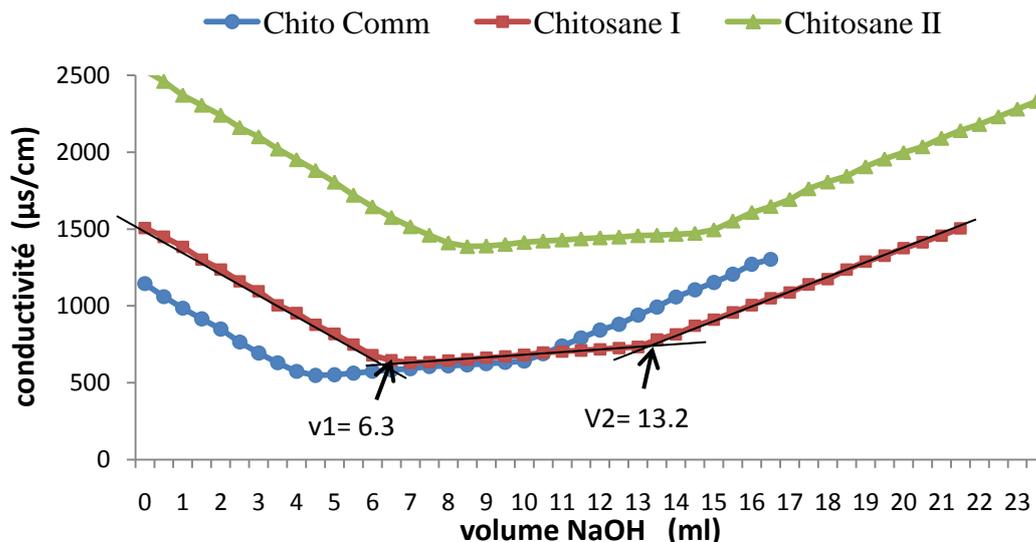


Figure III.5 : Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à $T= 35^{\circ}\text{C}$ et $t = 15$ jours ($m=150$ mg ; $C_{\text{HCl}}=0.1\text{N}$; $C_{\text{NaOH}}=0.1\text{N}$).

Le graphe présente le dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à $T= 35^{\circ}\text{C}$ et $t=15$ jours, ce graphe se divise en trois étapes. D'abord, une diminution rapide a été remarquée dans la première étape due à la neutralisation des ions H^+ provenant de la solution HCl 0.1N par les ions OH^- portés par la solution NaOH 0.1N . La deuxième droite (de V_1 à V_2) correspond à la neutralisation des charges NH_3^+ portés par le chitosane. Après que toutes ces charges sont neutralisées les ions OH^- se présentent en excès dans la solution ce qui explique l'augmentation rapide de la conductivité.

III.2.2.3. Détermination du poids moléculaire :

Les figures ci-dessous présentent l'évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitosane, ces graphes nous permettent d'obtenir la valeur de la viscosité intrinsèque afin de calculer le poids moléculaire par l'équation (II.4). Les calculs sont regroupés dans le tableau (III.2).

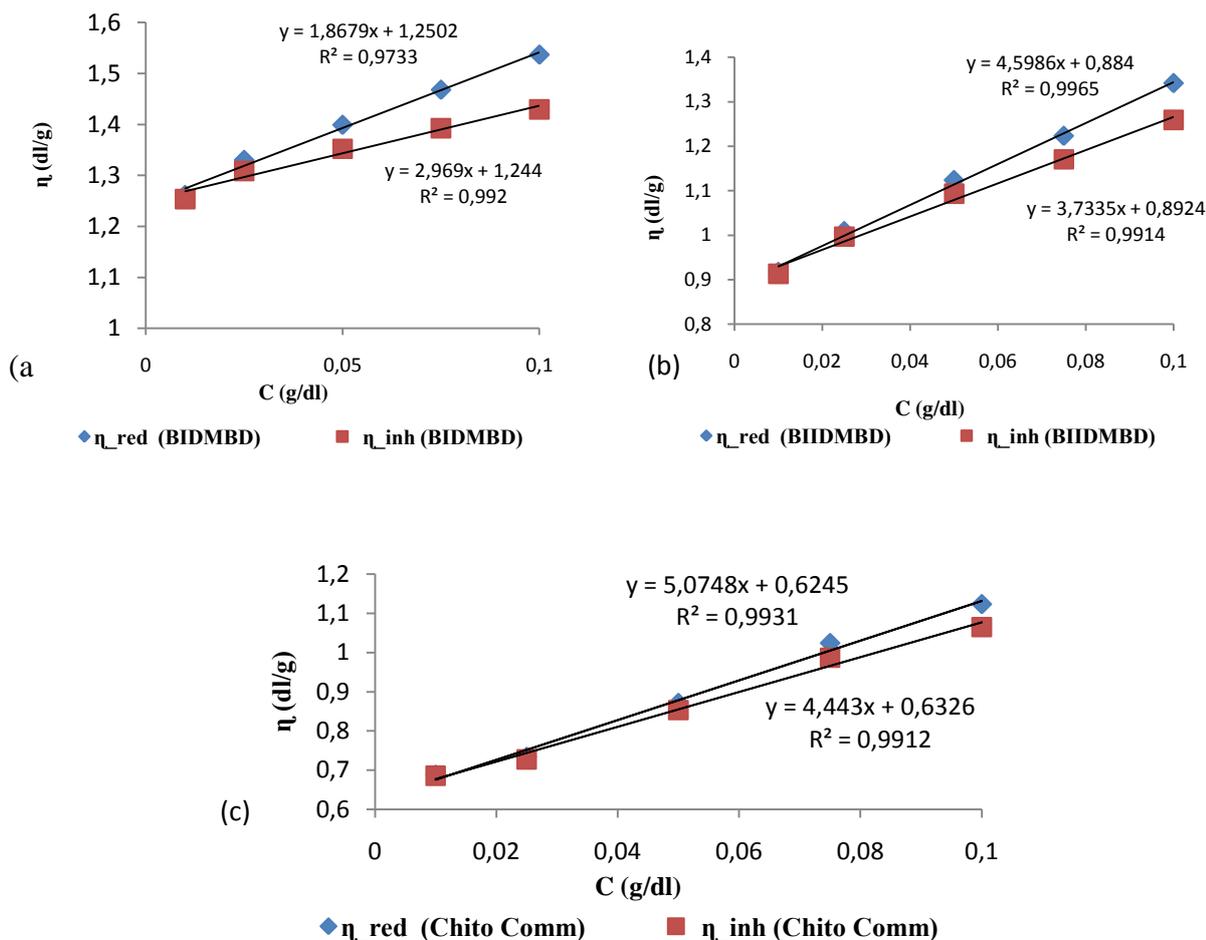


Figure III.6 (a; b; c): Représentation de l'évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitosane.

Les poids moléculaires des chitosanes qu'on a obtenus est plus élevés que le chitosane commercial, cela est dû aux conditions doux utilisés lors de la désacétylation de la chitine (NaOH 40% ; temps de séchage = 15 jours, Température ambiante), car la température influe sur le poids moléculaire. Comparant à celui du chitosane commercial qui est de valeur moins élevée dont les conditions de désacétylation sont moins douces.

Les résultats de la viscosité intrinsèque, poids moléculaire, Degré de désacétylation (DDA) et solubilités des échantillons ChitosaneI, ChitosaneII et le Chitosane Commerciale sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.3 : Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de chitosane.

Echantillon	Solubilité dans AA à 1%	Viscosité intrinsèque dl/g	Poids Moléculaire KDa	DDA %
Chitosane I	Soluble	1.247	1377±80	78%
Chitosane II	Soluble	0.888	859±20	82%
Chito Comm	Soluble	0.628	531±20	71%

III.2.2.4. Caractérisation de chitosane par Microscope Électronique à Balayage

La figure ci-dessous montre l'échantillon de Chitosane I sous MEB

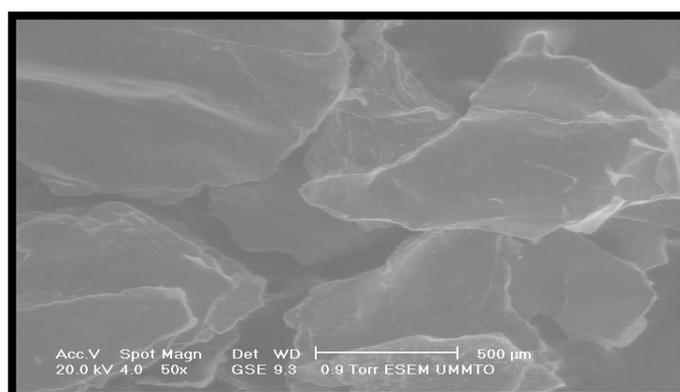


Figure III.7 : Image MEB de Chitosane I

L'analyse MEB du Chitosane I montre des morphologies identiques et semble non endommagé par le traitement basique fait dans des conditions douces et une température de 35°C qui n'a pas détériorer les liaisons présentent dans la biomasse.

III.3. Caractérisation des matériaux à usage bioplastique

III.3.1. Apparence

Les films à usage bioplastique préparés à partir des chitosanes purs sont transparents, dure et cassant sans aucune élasticité. Pour l'amélioration des propriétés de ce bioplastique on a choisit d'utiliser le glycérol pour ces caractéristique de plastifiant, ainsi sa solubilité dans des solvants polaire, de plus il augmente le volume libre entre deux

chaînes de polymères et favorise le mouvement de l'une par rapport à l'autre, ce qui donne l'effet plastique. Effectivement lorsqu'on a ajouté du glycérol à notre solution de chitosane et d'acide acétique une amélioration a été remarqué, il est plus élastique et plus épais et dure par rapport à celui de chitosane pur.

III.3.2. Epaisseurs

L'épaisseur de ces bioplastiques ont été mesurés à l'aide d'un palmer qui est un appareil d'une précision de 0.25mm les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.4. Épaisseurs des bioplastiques de chitosane pure et plastifié.

Bioplastique	Epaisseurs (mm)
ChitosaneI sans Glycérol	0.110
ChitosaneII sans Glycérol	0.0906
Chito Comm sans Glycérol	0.0663
ChitosaneI avec Glycérol	0.1376
ChitosaneII avec Glycérol	0.0912
Chito Comm avec Glycérol	0.1363

Le tableau représente l'épaisseur des bioplastiques purs et plastifié, une augmentation a été remarqué lors de l'ajout du glycérol ; par exemple pour la ChitosaneI 0.110 mm avant d'ajouter le plastifiant et passe à 0.1376 mm lors de son ajout.

III.3.3. Caractérisation par Microscope optique

Le microscope optique permet d'observer les cellules qui sont généralement des corpuscules incolores et translucides. Nous avons effectué cette caractérisation dans ce but, les images obtenues sont représentées ci-dessous.

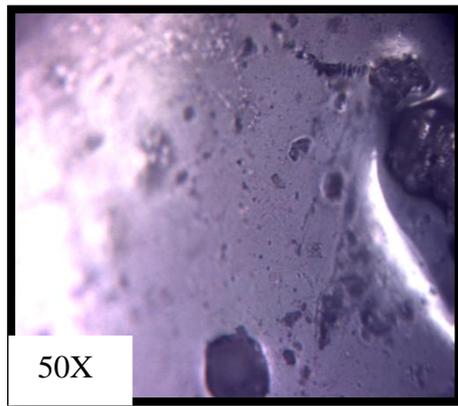


Figure III.10 : Image microscope du bioplastique à base de ChitosaneII avec Glycérol

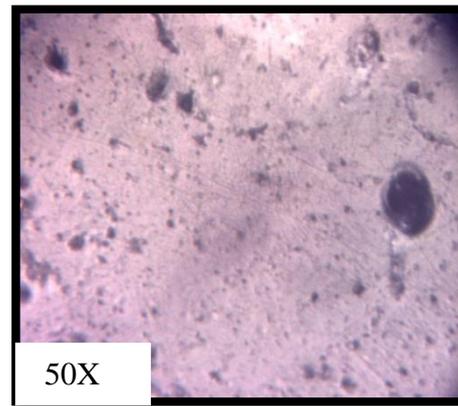


Figure III.11 : Image microscope du Bioplastique à base de ChitosaneII Sans Glycérol

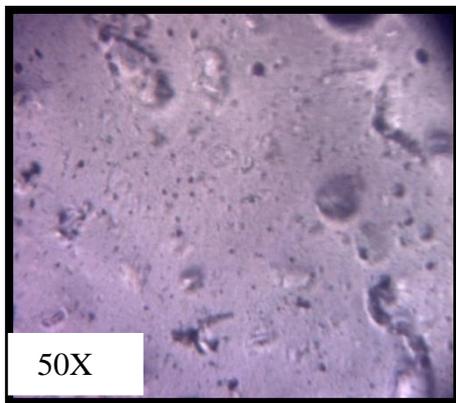


Figure III.12 : Image microscope du bioplastique à base de ChitosaneI avec Glycérol

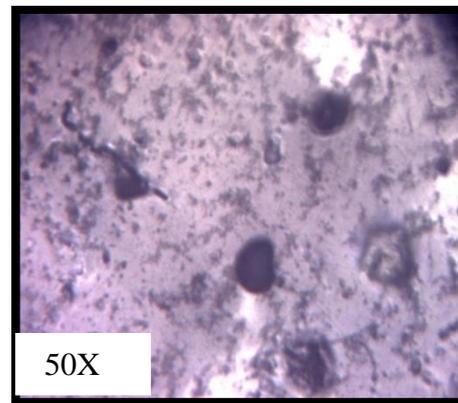


Figure III.13 : Image microscope du bioplastique à base de ChitosaneI sans Glycérol

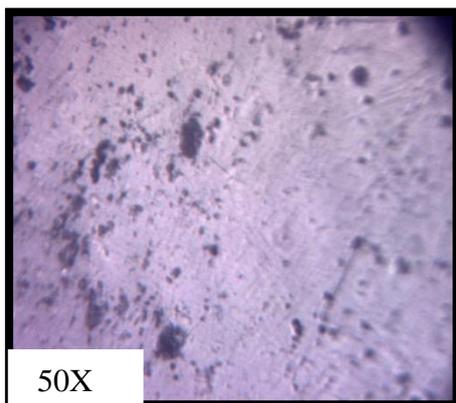


Figure III.14 : Image microscope du bioplastique à base de Chito Comm sans Glycérol

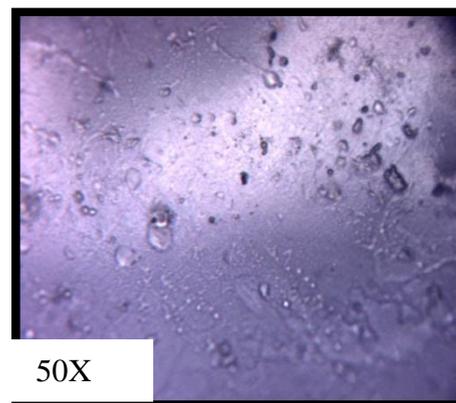


Figure III.15 : Image microscope du bioplastique à base de Chito Comm avec Glycérol

Les matériaux à usage bioplastiques à base des chitosanes purs I et II et avec le Glycérol présente une surface homogène, cela est dû à une bonne homogénéisation lors de la préparation des solutions des chitosanes purs et plastifiés, Car le glycérol contient des fonctions hydroxyles qui peuvent interagir avec les groupements fonctionnelles du chitosane (-OH et $-NH_2$).

Par contre des tâches noires sont remarqués cela est peut être dû aux impuretés volatilisés lors de séchage de la solution ; et les surfaces des matériaux sans Glycérol présentes des pores et des micros pores ; qui sont moins, ou non présent sur les surfaces avec le plastifiant Glycérol.

La formation d'un mélange homogène entre le chitosane et le Glycérol est probablement dû à l'interaction des groupements fonctionnels de ces deux composés (la fonction -OH et $-NH_2$) dans le chitosane et la fonction (-OH) pour Glycérol. Ceci nous permet de conclure qu'il y'a une bonne complexation entre le chitosane et le Glycérol,

III.4. utilisation des déchets du matériau à usage bioplastique dans la décoloration des eaux colorées

L'objectif de cette partie était de tester la biosorption de notre matériau, au lieu de jeter les déchets qu'on a engendré lors de sa fabrication, on a préféré de le valoriser encore une fois en l'utilisant comme bio support dans l'adsorption du colorant de textile : Bleu cibacron et les colorants alimentaire.

Des expériences ont été réalisées à température ambiante, en mode batch, Pour chaque échantillon de chitosane (ChitosaneI, ChitosaneII Chito Comm) de même masse pour tout ces biomasses $m= 0.698g$. Il a été étudié la cinétique d'adsorption à différentes concentrations initiales en colorant BS (10-300 mg/l).

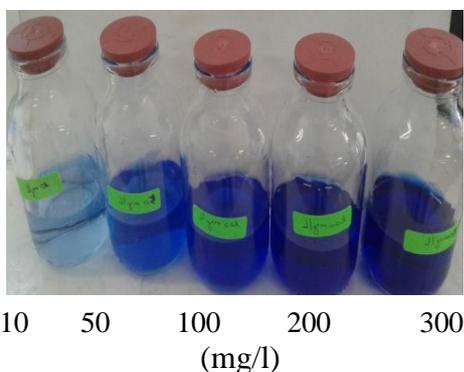


Figure III.16 : Solution colorés avant l'ajout du matériau

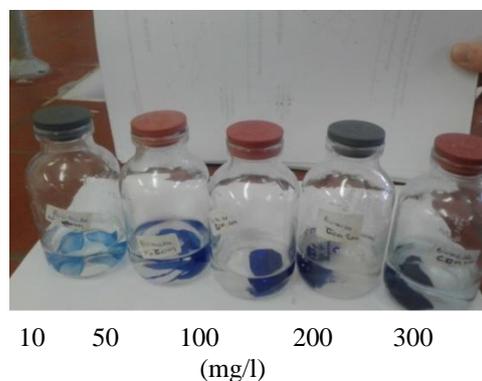


Figure III.17 : Solution colorés après l'ajout du matériau

III.4.1. Cinétique de la décoloration

Dans le but de suivre la cinétique de la décoloration du BC par le bioplastique, nous avons suivi la cinétique pour les différentes concentrations, le tracé des différentes concentrations résiduelle en colorant (a), ainsi le taux d'abattements(b) en fonction du temps nous a permis d'avoir les différents graphes, représentés ci-dessous.

III.4.1.1. Influence de la concentration initiale en colorant sur les différents chitosanes

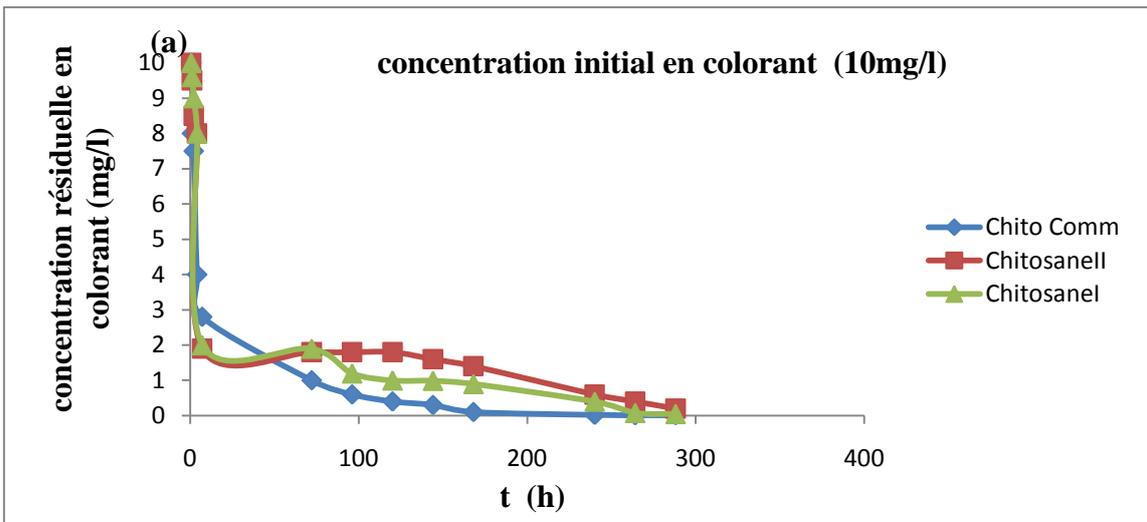


Figure III.18 : Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 10mg/l en fonction du temps.

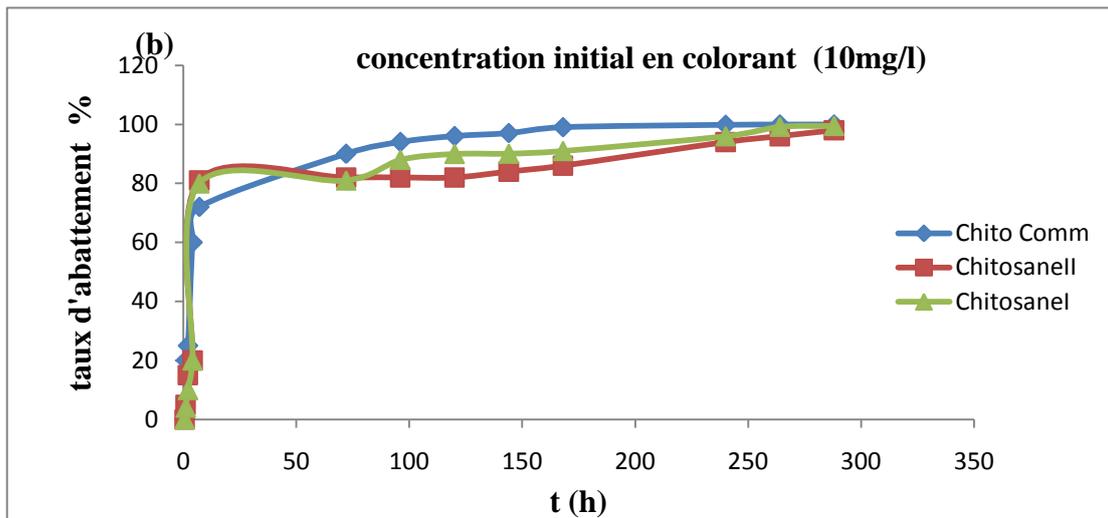


Figure III.19: Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de 10mg/l

Les graphes ci-dessus nous ont permis l'obtention des résultats qui montrent que nos deux échantillons ChitosaneI et ChitosaneII tout comme Chito Comm ont permis une décoloration total de la solution à une concentration initiale en colorant de 10 mg/l.

Les graphes (a) et (b) présentent deux phases dont l'allure décroissante et croissante respectivement.

La décoloration est faible aux sept premières heures, d'un taux d'abattements de 80.4 %le plus élevés correspond au ChitosaneII, avec une concentration résiduelle en colorant de 14.8mg/l, ensuite un saut à 72 h un taux d'abattement des 3 échantillons 90% , avec une concentration résiduelle en colorant de 1mg/l et la valeur maximale correspond au Chito Comm. L'augmentation du taux continue en fonction du temps pour atteindre la valeur maximale selon l'échantillon utilisé, 99% est atteint en premier par le Chitosane Commercial au bout de 7jours et pour les deux autres échantillons il a fallu plus de temps 12 jours pour atteindre cette valeur.

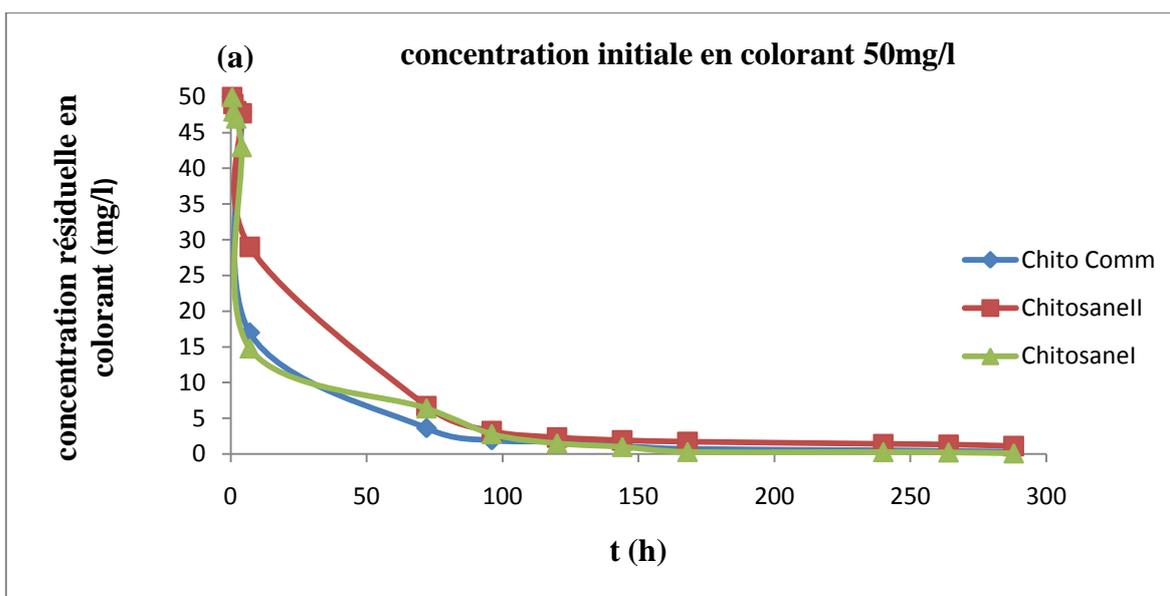


Figure III.20 : Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 50mg/l en fonction du temps.

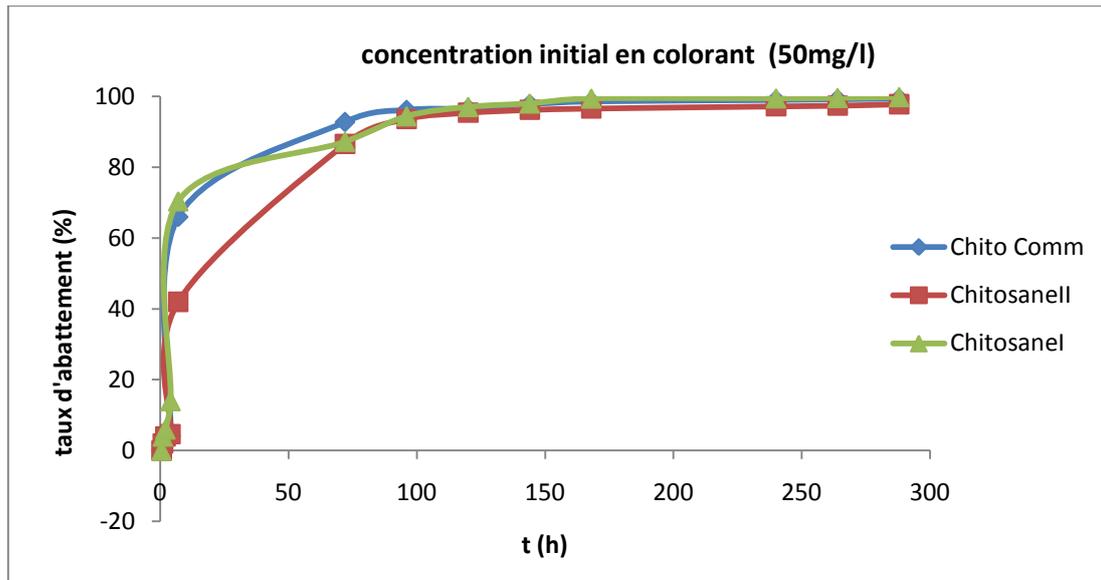


Figure III.21: Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de **50mg/l**.

Les figures III.20 et III.21 Représentent la concentration résiduelle en colorant (mg/l) et taux d'abattement(%) en fonction de temps (h). Pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/l. Ces graphes se divisent en deux phases :

1ère phase : le taux d'abattement augmente rapidement aux premières heures suivi d'une diminution de concentration résiduelle en colorant.

Seconde phase : une augmentation rapide du taux d'abattement dû à la décoloration de la solution BC, le palier est atteint sur le graphe (b) est la totalité de la décoloration atteinte après 288h (12 jours).

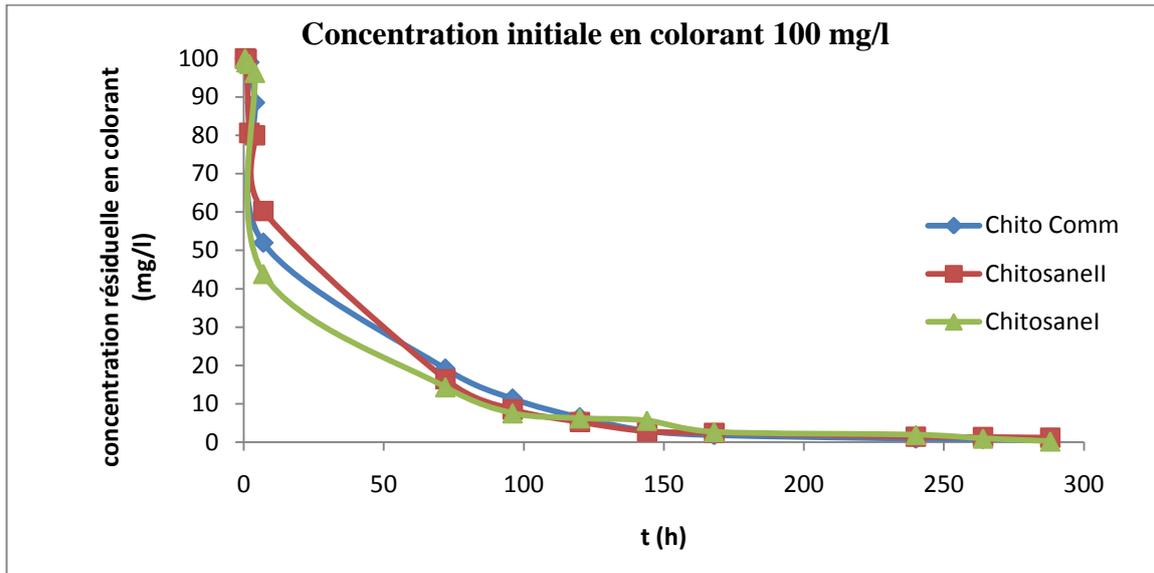


Figure III.22 : Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 100mg/l

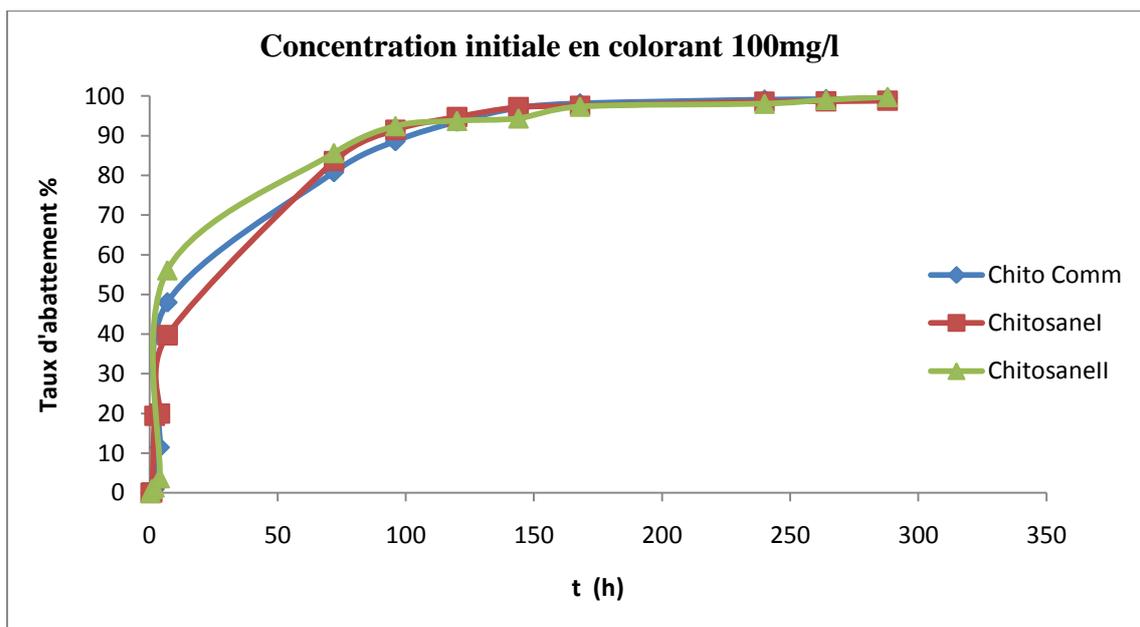


Figure III.23: Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de 100mg/l en fonction du temps.

La figure montre l'élimination du colorant à une concentration de 100mg/l en fonction du temps, au premiers temps la décoloration est faible, en parallèle on a une faible augmentation du taux d'abattement (figure III.20).

Ensuite un saut a été observé au bout de 72 heures. Le graphe passe à une autre phase qui révèle la diminution rapide de la concentration résiduelle en colorant dans le graphe (a) et l'augmentation rapide du taux d'abattement dans le graphe (b) cela est dû à l'augmentation du temps de contact. L'augmentation du taux d'abattement continue pour atteindre un maximum à différent temps selon l'échantillon : avec le Chitosane Comm (99%), il est de 10 jours, or la BIDMBD atteint ce taux au bout de 11 jours.

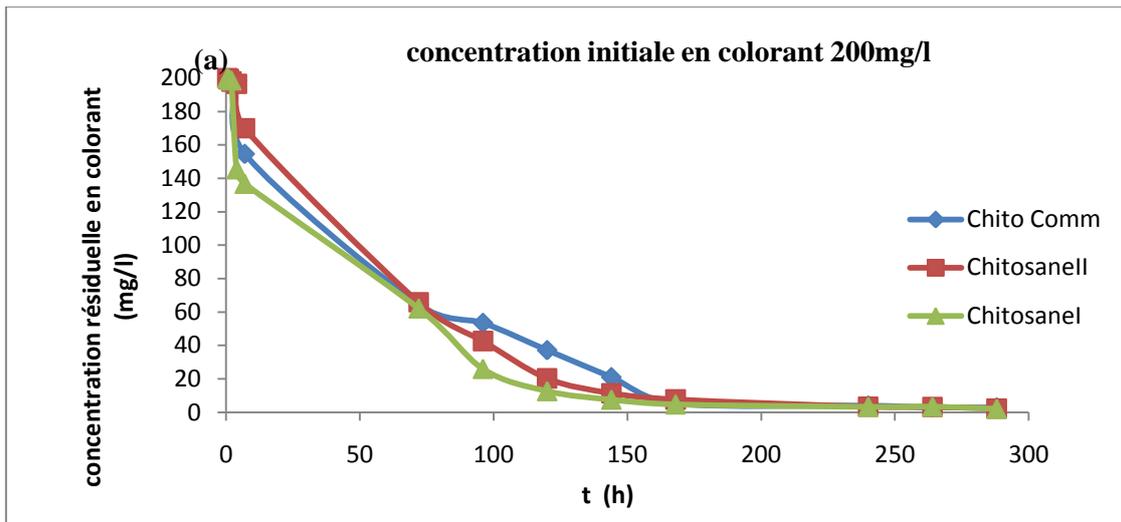


Figure III.24: Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 200mg/l en fonction du temps

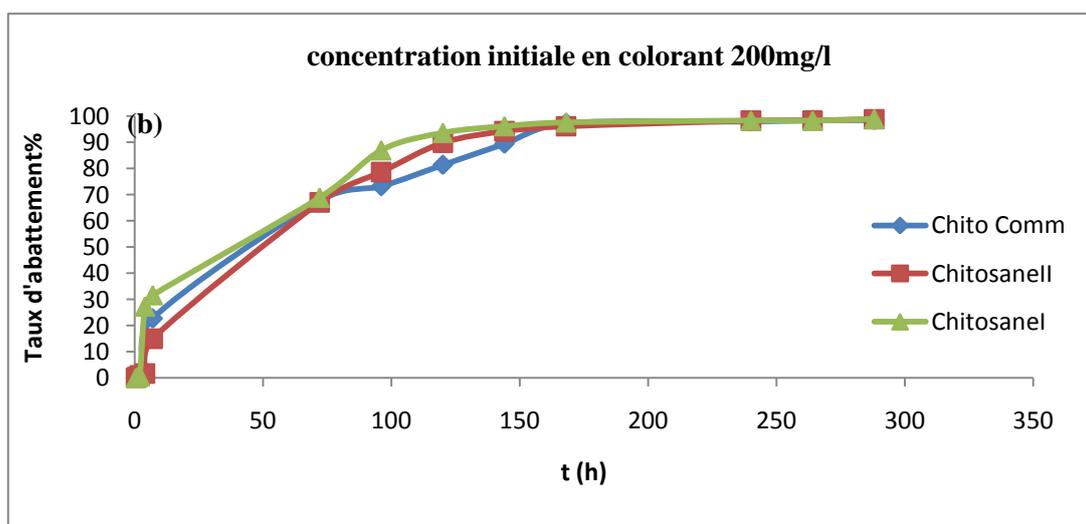


Figure III.25: Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de 200mg/l

Les graphes ci-dessus présentent la concentration résiduelle en colorant pour 200mg/l (a) et taux d'abattement (%) en fonction du temps. ces figures présentent une allure décroissante (a), et pour (b) croissante.

Ces deux graphes se divisent en deux phases :

première phase donne lieu à une diminution faible de 0.5-4h pour tous les échantillons ChitosaneI, ChitosaneII et Chito Comm. Le temps de contact des échantillons et la solution colorée a une relation directe avec la décoloration plus celui-ci est petit plus la diminution est faible.

Seconde phase commence à partir de 72h où un saut du taux d'abattement est observé avec une augmentation rapide par la suite jusqu'à obtention du palier et décoloration totale de la solution. Le temps pour atteindre le seuil est différent d'un échantillon à l'autre.

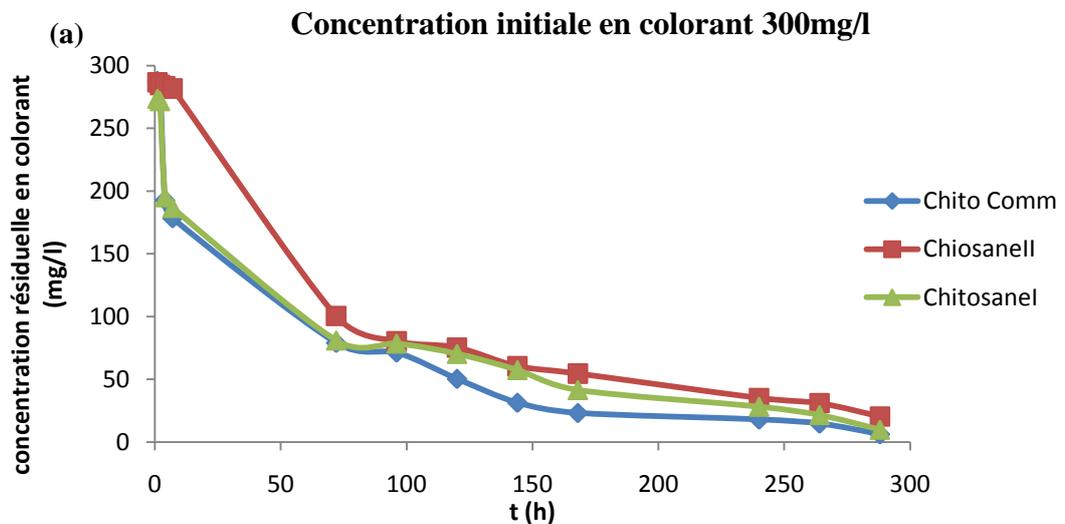


Figure III.26: Représentation de la concentration résiduelle en colorant (a) pour 300mg/l en fonction du temps.

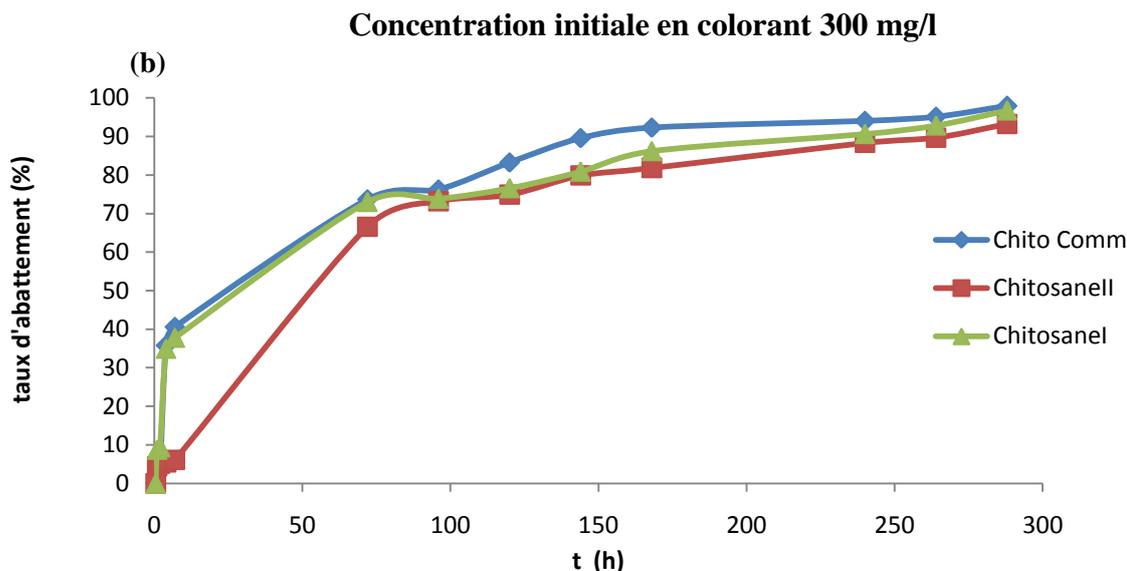


Figure III.27 : Evolution de taux d'abattement (b) en fonction du temps de contact pour différentes masses de bioplastique à la concentration initiale de **300mg/l**.

Les graphes ci-dessus présentes la concentration résiduelle en colorant pour 300mg/l (a) et taux d'abattement (%) en fonction du temps.

Ces deux graphes se devise en deux phases :

première phase donne lieu à une diminution faible de 0.5-4h pour tous les échantillons BIDMBD, BIIDMBD et Chito C omm. Le temps de contacte des déchets de bioplastique avec les solutions colorées a une relation directe avec la décoloration plus celui-ci est petit plus la diminution est faible.

Seconde phase commence à partir de 72h où un saut du taux d'abattement est observé avec une augmentation rapide.

L'augmentation continue pour atteindre le seuil à différent temps pour chaque échantillon, Le temps nous a pa suffit pour continuer le suivi jusqu'au décoloration totale, mais un taux de 97% est atteint par le Chitos Comm au bout de 12 jours a ce temps les deux autres échantillon ont atteint un taux de 93% pour BIIDMBD, et 96% pour BIDMBD.

La conclusion retirée par l'interprétation de ces graphes que le temps de contact est un paramètre qui est en relation directe avec la cinétique de l'adsorption plus celui-ci augmente plus la décoloration augmente.

III.4.1.2. Capacité d'adsorption des différents échantillons

Les concentrations à l'équilibre déterminées graphiquement, et le calcul des capacités d'adsorption à l'équilibre pour nos Chitosanes ainsi le Chitosane Commercial, sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.5 : Capacité d'adsorption et Concentration à l'équilibre des différents chitosanes

Chitosane	Concentration initiale en colorant (mg/l)	q_e (mg en colorant/g)	C_e (mg/l)
Chito Comm	10	0,71	0,01
	50	3,53	1,23
	100	7,09	0,56
	200	14,11	2,76
	300	21,05	6,14
.BI	10	0,71	0,08
	50	3,56	0,25
	100	7,09	1,17
	200	14,09	2,04
	300	20,79	9,75
BII	10	0,67	0,2
	50	3,44	1,6
	100	7,06	0,23
	200	14,08	2,29
	300	20,05	20,19

III.4.2.2. Isotherme d'adsorption

Afin de déterminer le model d'isotherme qui décrit notre adsorption on a opté pour les modeles de LANGMUIR et de FREUNDLICH

Après avoir tracé et retrouver les coefficients de corrélation on a déduit que le model de FREUNDLICH ne décrit pas cette adsorption car le coefficient de corrélation R^2 est inférieur à 95%

II.4.2.2.1. Isotherme de LANGMUIR

Le tracer des $C_e/q_e = f(C_e)$ pour chaque Chitosane a permis d'obtenir les graphes ci-dessous

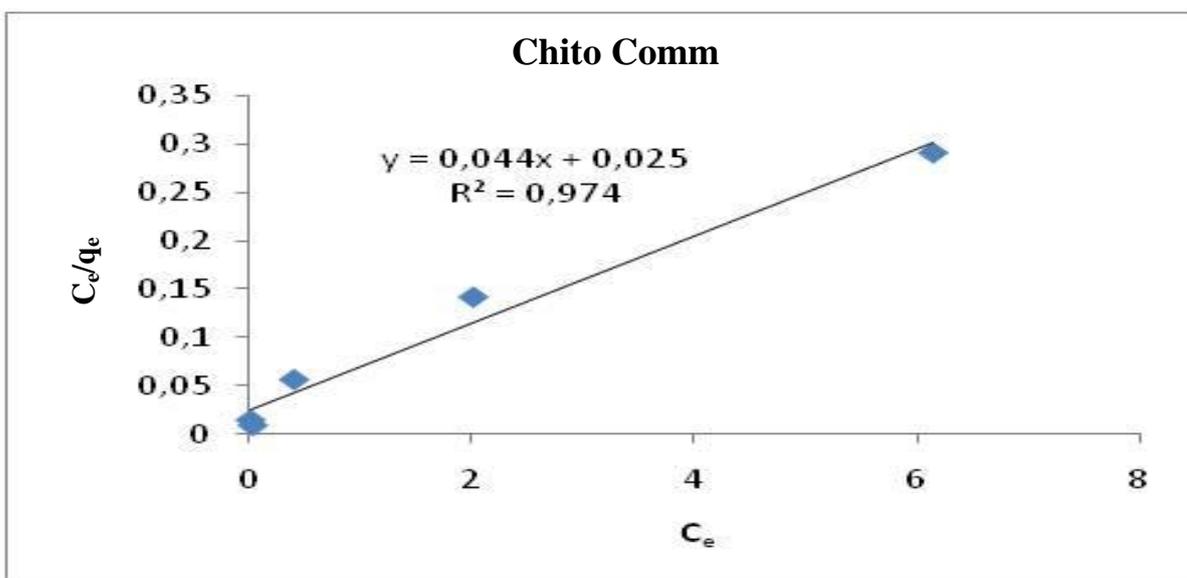


Figure III.28 : Transformer linéaire de LANGMUIR pour Chito Comm

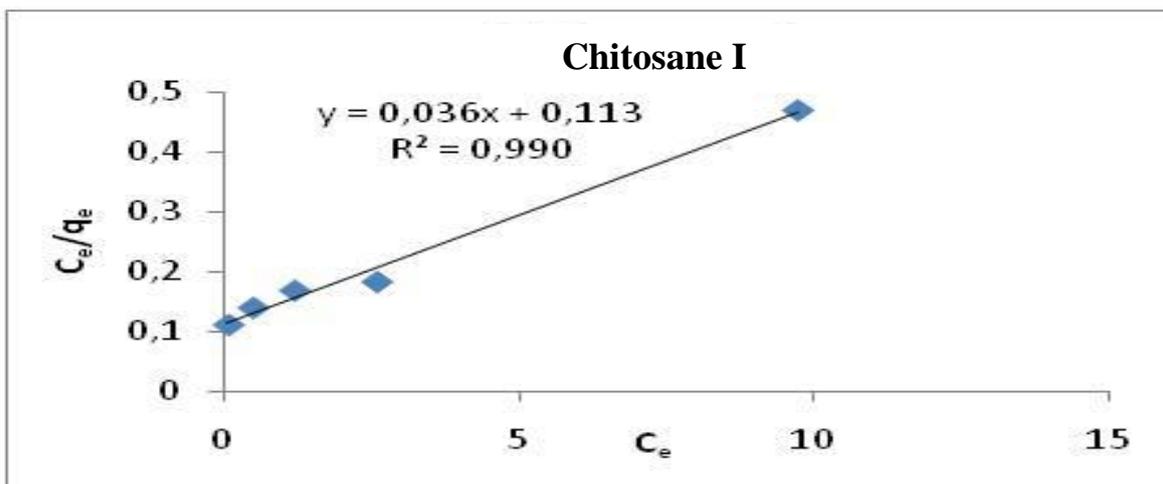


Figure III.29 : Transformer linéaire de LANGMUIR pour Chitosane I

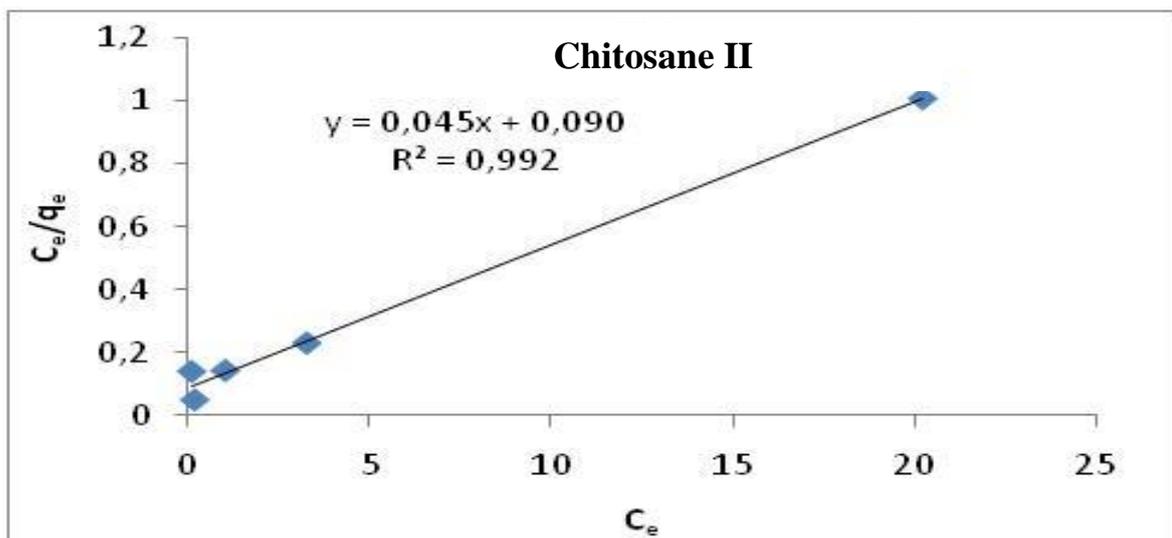


Figure III.30 : Transformer linéaire de LANGMUIR pour Chitosane II

D'après ces résultats, on voit que l'adsorption du colorant bleu de cibacron par le biomatériau à base des chitosanes est décrite par l'isotherme de type I (modèle de Langmuir) exprimant une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites de fixation.

Les constantes de LANGMUIR sont calculés et regroupés dans le tableau (III.6)

Tableau III.6 : Constantes de LANGMUIR des différents Chitosanes

Les constantes Les Chitosanes	q_m	K_L (l/mg)	R^2
Chito Comm	40	0.93	0.97
Chitosane I	8.85	2.23	0.99
Chitosane II	11.11	1.48	0.99

Le tableau III.6 montre que Le coefficient de corrélation R^2 est de 0,97 Pour le chitosane commercial 0,99 pour les 2 autres. La capacité d'adsorption maximale q_m calculée montre que le Chitosane maximale contient la valeur la plus élevée.

La constante de Langmuir qui correspond à l'affinité K_L est égale à 0.93l/mg pour le Chitosane Comme et 2.23, 1.48 l/mg pour Chitosane I et Chitosane II respectivement.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le rejet des plastiques synthétiques dans la nature, induit à une accumulation subreptice d'une pollution énorme pour finir par atteindre des seuils toxique et modifier l'équilibre écologique.

Dans ce travail et dans ce même contexte, l'objectif visé était clair, d'une part, la valorisation des déchets des crevettes grises (chevrette) afin de les convertir en biomasse utile (chitosane), dont on a proposé une technique différente de la méthode conventionnelle par la réduction des étapes de traitement chimique en 03 étapes qui sont: déminéralisation, blanchiment et désacétylation, afin de respecter certains principes de la chimie verte qui est l'une des piliers de la protection de l'environnement «Moins de réactifs et économie d'énergie». A cet effet, une désacétylation a été réalisée pendant 15 jours, à une température de 35°C, dans des conditions alcalines (NaOH 40%), qui nous a donné un chitosane très soluble dès la première heure au lieu de trois heures, de DDA et PM : 78% , 1377KDa et 82%, 858KDa pour BIDMBD et BIIDMB respectivement qui est meilleur que chitosane commercial qui est d'une DDA de 71%. D'autre part, et dans le but de réduire l'accumulation désastreuse des plastiques, un bioplastique était synthétisé d'une ressource renouvelable d'épaisseur de 0.110 mm pour BIDMBD sans Glycérol par contre une augmentation a été remarqué lors de l'ajout du plastifiant et la valeur passe à 0.1376 mm. L'allure du bioplastique sous microscope optique était d'une surface poreuse ce qui explique son grand pouvoir d'adsorber des solutions colorées du Bleu Cibacron; dans un intervalle de temps de 3 à 12 jours à savoir la concentration du colorant faible où élevée.

Finalement, il nous a été possible de fabriquer du plastique biodégradable, mais de faible résistance pour être utilisé à des fins commerciales. Qu'à cela ne tienne, nous nous réjouissons de l'aboutissement de sa fabrication dans le sens que ce type de plastique contribue largement à la protection de l'environnement.

Nous regrettons quand même que le manque de temps nous ait été un facteur nuisible dans la mesure où un de nos objectifs n'a pas été atteint, celui consistant à tester la biodégradabilité de notre plastique et l'amélioration de ce dernier.

Ainsi, nous suggérons donc que cette étude puisse être poursuivie dans le but d'améliorer la résistance du bioplastique mais aussi de tester sa biodégradabilité. Ce qui serait très intéressant du point de vue économique mais et surtout environnemental.

Référence Bibliographique

- [1] Nassereddine Benttaieb. 2015 Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosane en copulant ou non des antioxydants naturels : caractérisation physico-chimique et application. Thèse de magister : sciences de l'alimentation : université de Bourgogne.
- [2] MAPAQ. (2015). Monographie de l'industrie de la crevette nordique au Québec. Retrieved from : <https://www.mapaq.gouv.qc.ca/fr/Publications/MonographieCrevettenordique.pdf>.
- [3] Amec. (2003). Gestion des déchets des usines de transformation des produits de la mer de l'Atlantique. . In A. E. a. E. Ltd. (Ed.), (pp. 135p.): AMEC Earth & Environmental Limited.
- [4] Shahidi, F.(2006). Maximising the value of marine by-products: Woodhead Publishing
- [5] En.european-bioplastics.org (consulté le 23 janvier 2015), European Bioplastics Institute for Bioplastics and Biocomposites.
- [6] Nibal Hijazi. 2014 Développement de composites nanostructurés à base de biopolyeste et de nanoparticules de chitosane générées par des procédés assistés par CO₂ supercritique. Thèse de doctorat : génie des procédés et de l'Environnement : université de Toulouse.
- [7] Collomb V, Mayor M, (2007). Les crustacés : un luxe ou une nécessité ; Haute école de santé Genève : Filière Diététique ; publication ; Genève.
- [8] FAO/OMS (1995). CODEX STAN 92 - 1981, Rév. 1 - 1995 - NORME POUR LES CREVETTES SURGELÉES.
- [9] Saadi Z. Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation Etude de l'écotoxicité de ces polymères, thèse de doctorat, université du Maine, 2008.
- [10] Akiyama M., Tsuge T., Doi Y. (2003). Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation. Polym. Degrad. Stab. 80, p. 183–194.
- [11] Gu, Jd. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. Int. Biodeter. Biodegr. 52, p. 69–91.

- [12] Ravi Kumar MN V. A review of chitin and chitosan applications. *React Funct Polym* 2000; 46:1–27.
- [13] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog Polym Sci* 2006; 31:603–32.
- [14] Mathur, N.K., Narang, C.K., 1990. "Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals". *Journal of Chemical Education*, 67, 938-942
- [15] Yokoi, R, Aratake, T., Nishio, S., Hirose, .r., Hayashi, S., Takasaki, Y., 1998. "Chitosan Production from Shochu Distillery Wastewater by Funguses". *Journal of fermentation and bioengineering*, 85,246-249.
- [16] Yamada, M.; Kurano, M.; Inatomi, S.; Taguchi, G.; Okazaki, M.; Shimosaka, M. Isolation and characterization of a gene coding for chitin deacetylase specifically expressed during fruiting body development in the basidiomycete *Flammulina velutipes* and its expression in the yeast *Pichia pastoris*. *FEMS Microbiol. Lett.* 2008, 289,130–137.
- [17] Bourtoom, T. and Chinnan, M. S. (2008). Preparation and Properties of Rice Starch Chitosan Blend Biodegradable Film. - *Food Technology*. 41 (9), 1633-1641.
- [18] Percot, A., Viton, C, Domard, A., Optimization of Chitin Extraction from Shrimp Shells, *Biomacromolecules*, 2002, 4 (1), 12-18.
- [19] Ameh A, O David A, Muhammed T, Umar R.(2014). Demineralization of shrimp shell Using Lactic Acid, *Practices and technologies*, 24, 13-22.
- [20] Synowiecki, J., Al-Khateeb, N., Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2003, 43 (2), 145-171.
- [21] K. Murat et al., A new method for fast chitin extraction from shells of crab, crayfish and shrimp. *Natural Product Research*, 2015 Vol. 29, No. 15, 1477–1480.
- [22] G. Crini, P.M. Badot, E. Guibal. *Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application*. Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, ISBN 978-2-84867-249-6, pp. 1-308. 2009.
- [23] I. Younes et M. Rinaudo., Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs*, 2015,13,1133-1174. ISSN1660-3397.

- [24] Rout S. K., Physicochemical, Functional and Spectroscopic analysis of crawfish chitin and chitosan as affected by process modification. Thèse de doctorat .2001.
- [25] A. Tolaimate, J.Desbrieres , M. Rhazi ,A. Alagui, M. Vincendon, P. Vottero. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosane from squid chitin.Polymer. 41. p.2463-2469, 2000
- [26] J.Z. Knaul, S.M. Hudson, K.A.M Creber, Journal of Polymer Science:Part B:PolymerPhysics.72: 1079-1094.1999.
- [27] H.K. No, S.P. Meyers. Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan-A Review.Journal of Aquatic Food Product Technology.4(2).P.27-52.1995.
- [28] Q. Li, E.T. Dunn, E.W. Grandmaison et M.F.A Goosen. Applications and properties of chitosan. J. Bioactive and Compatible Polym. 7: 370-397. 1992.
- [29] Wu, A.C.M, & Bough, W.A. (1978). A study of variables in the Chitosan Manufacturing Process
- [30] R.A.A. Muzzarelli. Ed. "Chitin". Pergamon Press. Oxford, U.K., 1977.
- [31] G.G Maghami, G.A.F. Roberts. Mackromol. Chem.. 189. p.195-200.1988.
- [32] H.K. No et M.Y. Lee. J Korean Soc Food Nutr, 24, 105–113.1995 .
- [33] M.N. Moorjani, V. Achutha et D.I. Khasim. Parameters affecting the viscosity of chitosane from prawn waste. J. Food Sci. Technol., 12. p.187-189.1975.
- [34] H.K. No, S.D.Kim, D.S. Kim, S.J. Kim, S.P. Meyers. Effect of Physical and Chemical treatments on Chitosan Viscosity. Journal of Korean Soc.For Chitin and Chitosan.4(4).p.177-183.1999.
- [35] Lusena, C.V. and Rose, R.C. Preparation and viscosity of chitosans. J. Fish. Res. Bd. Can.. 10(8): 521-522. 1953.
- [36] G.a.f. Roberts et J.G. Domszy. Determination of the viscometric constants for

chitosan. *Int.J.Biol.Macromol.* 4,374-377,1982.

[37] Kurita K., *Polymer Degradation and Stability*, 59. p.117-120.1998.

[38] Nadja.T.A, 2016 préparations de chitosanes à partir de la biomasse marine. Application au conditionnement des boues urbaines : thèse de magister: université de Mouloud Mammeri.

[39] Rinaudo, M., 2006. "Chitin and chitosan: Properties and applications". *Progress in Polymer Science*, 31,603-632.

[40] Hofrichter, M., *Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP)*. *Enzyme and Microbial Technology*, 2002. 30(4): p. 454-466.

[41] Team creates bioplastic made from shrimp shells (2014, May 6) retrieved 6 June 2018 from <https://phys.org/news/2014-05-team-bioplastic-shrimp-shells.html>

[42] Abdelaziz Aroussi.2013 Elaboration et caractérisation des billes à base d'un biopolymères et leurs applications dans l'environnement. Thèse de magister : chimie inorganique et environnement : université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen.

[43] N.barka;"l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté" ; thèse de doctorat ;université ibn faculté des sciences Agadir,07/07/2008.

[44] Perineau F., Molinier J., Gaset A., *Water Res, Traitement et valorisation des sousproduits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels* 1983,17, 559.

[45] Pagga et Brown, thèse de doctorat, traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée électro-fenton. Application à la minéralisation des colorants, 2004.

[46]Mukherjee DP (2001) Method for producing chitin or chitosan. United States Patents, 6,310,188

[47]Benhabiles, (2013).Valorisation des biomasses marines: carapace de crevette et rejet solide de poissonnerie

[48] :Nadja.T.A, 2016 préparation de chitosanes à partir de la biomasse marine. application au conditionnement des boues urbaines : thèse de magister: université de Mouloud Mammeri.

- [49] Mirzadeh, H., Yaghobi., N., Amanpour, S., Ahmadi, H., Mohagheghi, M.A. and Hormozi, F. (2002) Preparation of Chitosan Derived from Shrimp's Shell of Persian Gulf as a Blood Hemostasis Agent. *Iranian Polymer Journal*, 11(1): 63-68.
- [50] Gregorio CRINI, Pierre-Marie BADOT, Nadia MORIN-CRINI, 2009. Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, p2
- [51] Austin P.R. (1984) .Chitin solution and purification of chitin .*Method Enzymol* .163, 403-407
- [52] Yu G F G, Morin G A R et R H Marchessault, (1999). « Degree of acétylation of chitin and extent of grafting PHB on chitosan determined by solid state ^{15}N NMR ». *Macromolecules*, vol .32. p .518-520.
- [53] Kasaai MR, 2007. Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydr Polym*, 68(3):477-488
- [54] Kadouche S., (2013). Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux ; Thèse de Doctorat ; UMM ; Tizi-Ouzou.

Résumé :

La valorisation des crustacés et la préparation des bioplastiques et l'élimination des colorants ont fait l'objet de notre étude. En revanche, l'extraction du chitosane ;se fait conventionnellement par : déminéralisation(HCl), déprotéinisation(NaOH), blanchiment et désacétylation(NaOH). L'optimisation de ces étapes a été effectuée en réduisant l'étape de déprotéinisation et ce afin d'économiser des réactifs lors du procédé.Deux biomasses (I) et (II) ont été préparées dans des conditions opératoires (température ambiante et NaOH 40%), des DDA et des poids moléculaires **de 78%,1377KDa** et **82%,859KDa**ont été mesurés respectivement. Ces biomasses ont été utilisées dans la fabrication d'un bioplastique qui a été testé dans la décoloration d'une solution de **bleu Cibacron P3R** à différentes concentrations. De bons résultats ont été observés à l'œil nu dès le troisième jour. Ces résultats ont été confirmés par le suivi de la cinétique.

Mot clés : valorisation, crustacés, chitosane, bioplastique, colorants.

Abstract:

The valuation of crustaceans and the preparation of bioplastics and the elimination of dyes were the subject of our study. However, the extraction of chitosan; is technically realized by demineralization (HCl), deproteinization (NaOH), bleaching and deacetylation (NaOH). The optimization of these steps was carried out by reducing the deproteinization step in order to save reagents during the process. Two biomasses (I) and (II) were prepared under operating conditions (ambient temperature and 40% NaOH), DDAs and molecular weights of 78%, 1377 KDa and 82%, 859 KDa were measured respectively. These biomasses were used in the manufacture of a bioplastic that was tested in the decolorization of a solution of Cibacron P3R blue at different concentrations. Good results were observed from the third day. These results were confirmed by kinetic test.

Keywords: valorization, crustaceans, chitosan, bioplastics, dyes.