كلية العلوم و التقنيات فاس
ⵜⴰⵖⵙⵓⵍⵜ ⵏ ⵜⵇⴰⵏⵜⵉⵙ ⴰ ⵜⵉⵙⵙⵙⵜⵙⵉ
Faculté des Sciences et Techniques de Fès

جامعة سيدي محمد بن عبد الله
ⵜⴰⵏⴰⵎⵓⵔⵜ ⵓⵙⴰⵙ ⵎⵙⵙⵓⵔⴰ ⵏ ⵄⴰⴱⴷⵍⵍⴰⵀ
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah

Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre 30 / 2019

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Melle : Hakima EL KNIDRI

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des Procédés

Sujet de la thèse : **Extraction de la chitine et du chitosane assistée par microondes, caractérisation et application à l'élimination des métaux lourds.**

Thèse présentée et soutenue le jeudi 04 juillet 2019 à 10h au Centre de conférences devant le jury composé de :

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
Abdellah OULMEKKI	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Président
Mohammed FAHIM	PES	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
Mohammed OUHAZZA	PES	Faculté des Sciences de Meknès	Rapporteur
Fouad KHALIL	PES	Faculté des Sciences et Techniques de Fès	Rapporteur
Abdellah ADDAOU	PH	Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Examinateur
Ahmed LAHSINI Ali LAAJEB	PES PH	Ecole Supérieure de Technologie de Fès Ecole Supérieure de Technologie de Fès	Directeurs de thèse

Laboratoire d'accueil : Sciences et Technologies du Génie des Procédés

Etablissement : Ecole Supérieure de Technologie de Fès.

Résumé de la thèse

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu extraire avec succès de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crevettes *Parapenaeus Longirostris*. En effet, deux méthodes ont été utilisées et comparées pour extraire ces deux biopolymères, la technique d'extraction classique utilisant un chauffage à reflux et la technique d'extraction assistée par microondes.

L'étude comparative, des chitosanes obtenus par les deux techniques d'extraction, en termes de degré de désacétylation, déduit à partir des analyses IRTF et RMN ^{1}H, nous a permis de juger que la méthode d'irradiation par microondes est avantageuse. En effet, la méthode d'irradiation par microondes conduit, pendant des temps relativement courts, à des valeurs de DD% de même ordre que celle obtenue par la méthode de chauffage conventionnel, DD% (MH) de 82,73% et DD% (CH) de 81,50%, nécessitant un temps prolongé. Contrairement, aux deux étapes de déminéralisation et de déprotéinisation, l'étape de désacétylation nécessite un temps relativement long, de l'ordre de 12 min, pour obtenir des degrés de désacétylation significatifs, de l'ordre de 80% à partir de la puissance d'irradiation de 500 W.

Au niveau structural et morphologique, il a été constaté que les chitosanes extraits possèdent des structures identiques à celle du chitosane commercial, dans la mesure où les diffractogrammes relatifs aux différents matériaux sont superposables et que les micrographies présentent une morphologie en feuillets, plus au moins uniformes.

En raison de la présence des groupements amines et hydroxyles, les chitosanes sont considérés comme des bioadsorbants qui offrent des possibilités exceptionnelles dans de nombreux domaines d'application, en l'occurrence dans l'élimination des métaux lourds, aussi bien au niveau des solutions synthétiques, contenant des ions métalliques Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}, qu'au niveau des rejets liquides de la dinanderie, simples ou ternaires, de la région de Fès-Meknès.

Le suivi de la cinétique d'adsorption des ions métalliques sur le chitosane a montré que le modèle du pseudo second ordre est le plus approprié pour décrire l'ordre cinétique, ainsi que l'adsorption de ces ions sur le chitosane est bien décrite par le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale, des ions Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}, déduite à partir des courbes de linéarisation de ce modèle est de l'ordre de 31,25 ; 31,15 ; 14,03 et 38,91 mg/g, respectivement. La capacité d'adsorption maximale du nickel dans le rejet simple de la dinanderie est de l'ordre de 56 mg/g. Concernant le rejet ternaire, la quantité adsorbée des ions Ag^{+}, Cu^{2+} et Ni^{2+} est de l'ordre de 11,5 ; 3,2 et 1,6 mg/g respectivement avec un taux d'élimination de l'ordre de 40 ; 35,6 et 26,5%.

Mots clés : Chitine, chitosane, degré de désacétylation, microondes, valorisation des déchets, adsorption, dinanderie.

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Sciences et Technologies du Génie des Procédés LST-GP rattaché au Centre d'Etudes Doctorales ; Sciences et Technologies de l'Ingénieur, de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès.

Mes sincères remerciements s'adressent tout d'abord à mes directeurs de thèse, professeur Ahmed LAHSINI et professeur Ali LAAJEB, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail. Je les remercie pour l'encadrement, pour la confiance, pour les conseils et pour l'autonomie qu'ils m'ont donné tout en maintenant un suivi constant de mes travaux de recherche.

Je remercie vivement monsieur Abdellah OULMEKKI, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

J'exprime ma gratitude à monsieur Mohammed FAHIM et monsieur Mohammed OUHAZZA, professeurs à la Faculté des Sciences de Meknès, en acceptant de juger ce travail en qualité de rapporteur. Je remercie également monsieur Fouad KHALIL, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, d'accepter de juger ce travail en qualité de rapporteur.

Mes remerciements vont également à monsieur Abdellah ADDAOU, professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès, pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury de soutenance en tant qu'examinateur.

J'adresse mes sincères reconnaissances à monsieur Miguel A. RODRIGUEZ de l'Institut de Cerámica y Vidrio CSIC, pour son aide précieuse dans la réalisation de l'analyse thermique ATG et DSC de mes échantillons, au sien de son institut à Madrid en Espagne.

A l'issue de ces années de recherche, je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à mes amis du laboratoire d'accueil, pour toute leur disponibilité et pour l'aide précieuse tout au long de ces années, merci pour le maintien d'une bonne humeur, de la sympathie et pour l'extrême gentillesse.

Enfin, je ne pourrais finir ces remerciements sans penser à ma famille dont le soutien moral et l'encouragement constants ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Mes sincères remerciements à mes collègues de la Cité de l'innovation et à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de cette thèse.

DEDICACE

A mes chers parents, pour la confiance, le soutien et l'encouragement qu'ils m'ont accordé

A mes frères et mes sœurs

A ma belle famille

A mes professeurs encadrants

A mes amis de laboratoire d'accueil

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie cette modeste thèse

Hakima

Résumé

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu extraire avec succès de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crevettes *Parapenaeus Longirostris*. En effet, deux méthodes ont été utilisées et comparées pour extraire ces deux biopolymères, la technique d'extraction classique utilisant un chauffage à reflux et la technique d'extraction assistée par microondes.

L'étude comparative, des chitosanes obtenus par les deux techniques d'extraction, en termes de degré de désacétylation, déduit à partir des analyses IRTF et RMN ^{1}H, nous a permis de juger que la méthode d'irradiation par microondes est avantageuse. En effet, la méthode d'irradiation par microondes conduit, pendant des temps relativement courts, à des valeurs de DD% de même ordre que celle obtenue par la méthode de chauffage conventionnel, DD% (MH) de 82,73% et DD% (CH) de 81,50%, nécessitant un temps prolongé. Contrairement, aux deux étapes de déminéralisation et de déprotéinisation, l'étape de désacétylation nécessite un temps relativement long, de l'ordre de 12 min, pour obtenir des degrés de désacétylation significatifs, de l'ordre de 80% à partir de la puissance d'irradiation de 500 W.

Au niveau structural et morphologique, il a été constaté que les chitosanes extraits possèdent des structures identiques à celle du chitosane commercial, dans la mesure où les diffractogrammes relatifs aux différents matériaux sont superposables et que les micrographies présentent une morphologie en feuillets, plus au moins uniformes.

En raison de la présence des groupements amines et hydroxyles, les chitosanes sont considérés comme des bioadsorbants qui offrent des possibilités exceptionnelles dans de nombreux domaines d'application, en l'occurrence dans l'élimination des métaux lourds, aussi bien au niveau des solutions synthétiques, contenant des ions métalliques Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}, qu'au niveau des rejets liquides de la dinanderie, simples ou ternaires, de la région de Fès-Meknès.

Le suivi de la cinétique d'adsorption des ions métalliques sur le chitosane a montré que le modèle du pseudo second ordre est le plus approprié pour décrire l'ordre cinétique, ainsi que l'adsorption de ces ions sur le chitosane est bien décrite par le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale, des ions Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}, déduite à partir des courbes de linéarisation de ce modèle est de l'ordre de 31,25 ; 31,15 ; 14,03 et 38,91 mg/g, respectivement. La capacité d'adsorption maximale du nickel dans le rejet simple de la dinanderie est de l'ordre de 56 mg/g. Concernant le rejet ternaire, la quantité adsorbée des ions Ag^{+}, Cu^{2+} et Ni^{2+} est de l'ordre de 11,5 ; 3,2 et 1,6 mg/g respectivement avec un taux d'élimination de l'ordre de 40 ; 35,6 et 26,5%.

Mots clés : Chitine, chitosane, degré de désacétylation, microondes, valorisation des déchets, adsorption, dinanderie.

Abstract

As part of this work, we were able to successfully extract chitin and chitosan from shrimp shells *Parapenaeus Longirostris*. Indeed, two methods were used and compared to extract these two biopolymers, the conventional extraction technique using reflux heating and microwave assisted extraction technique.

The comparative study of the chitosan obtained by the two extraction techniques, in terms of deacetylation degree, deduced from the IRTF and ^{1}H NMR analysis, allowed us to judge that this microwave irradiation method is advantageous. Indeed, microwave irradiation method leads, for relatively short time periods, to deacetylation degree values in the same order as that obtained by the conventional heating method, DD% (MH) = 82.73% and DD% (CH) = 81.50%, requiring a prolonged time. In contrast to the demineralization and deproteinization steps, the deacetylation step requires a relatively long time, approximately 12 min, to obtain significant deacetylation degrees, in the order of 80%, from the irradiation power of 500 W.

At the structural and morphological level, it has been found that the extracted chitosan have identical structures to that of the commercial chitosan, insofar as the diffractograms relating to the different materials are superimposable and the micrographs have a morphology in flake, more or less uniform.

Due to the presence of the amino and hydroxyl groups, chitosan is considered as a natural adsorbent which offer exceptional possibilities in many application fields, in this case in heavy metals removal, both at the synthetic solutions level, containing metal ions, Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} and Pb^{2+}, than at the level of the liquid effluent, simple or ternary, of the dinandery of Fez-Meknes region.

The study of the adsorption kinetics of metal ions on chitosan showed that the pseudo-second-order model is the most appropriate for describing the kinetic order, and the adsorption of these ions on chitosan is well described by the Langmuir model. The maximum adsorption capacities, for Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} and Pb^{2+} ions, deduced from the linearization curves of this model were found to be 31.25; 31.15; 14.03 and 38.91 mg/g, respectively. The maximum adsorption capacity of nickel in the simple effluent was found to be 56 mg/g. Concerning the ternary effluent, the adsorbed quantities of Ag^{+}, Cu^{2+} and Ni^{2+} ions were found to be 11.5; 3.2 and 1.6 mg/g respectively with a removal rate in the order of 40; 35.6 and 26.5%.

Key words: Chitin, chitosan, deacetylation degree, microwaves, waste recovery, adsorption, dinandery.

Sommaire

Liste des abréviations i
Liste des figures ii
Liste des tableaux iv
INTRODUCTION GÉNÉRALE 1
Chapitre I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 4
I. Chitine et chitosane : structure, origine et propriétés 5
1. Historique 5
2. Structure et origine de la chitine et du chitosane 6
3. Processus d'extraction de la chitine et du chitosane 8
3.1. Etape de déminéralisation 9
3.2. Etape de déprotéinisation 9
3.3. Etape de décoloration 9
3.4. Etape de désacétylation 10
4. Extraction chimique et biologique de la chitine et du chitosane 11
5. Extraction assistée par microondes de la chitine et du chitosane 17
6. Principales caractéristiques et propriétés du chitosane 18
6.1. Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane 18
6.1.1. Degré de désacétylation 18
6.1.2. Viscosité et poids moléculaire 19
6.1.3. Structure cristalline du chitosane et indice de cristallinité 20
6.2. Solubilité de la chitine et du chitosane 20
7. Domaines d'application du chitosane 22
II. Chimie assistée par microondes 23
1. Généralités sur les microondes 23
2. Interaction microonde-matière 24
3. Principe du chauffage par microondes 25
4. Four à microondes : composants et fonctionnement 26
III. Pollution et effets sur l'environnement et sur la santé humaine 28
1. Pollution due aux métaux lourds 28
1.1. Toxicité des métaux lourds et impact sur la santé et l'environnement 29
1.2. Normes et réglementation 31
2. Pollution industrielle 32
2.1. Sources de la pollution industrielle au Maroc 32

2.2. Dinanderie : Généralités, procédés de fabrication et rejets 33
2.2.1. L'art de la dinanderie 33
2.2.2. Traitement des surfaces par dépôt électrolytique 33
2.2.3. Rejets de la dinanderie 34
IV. Techniques d'élimination des ions métalliques toxiques 35
1. Aspects théoriques du processus d'adsorption 35
1.1. Généralités sur l'adsorption 35
1.2. Mécanisme d'adsorption 37
2. Modélisation des isothermes d'adsorption 39
2.1. Isotherme de Langmuir 39
2.2. Isotherme de Freundlich 41
3. Cinétique d'adsorption 41
3.1. Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre 42
3.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre 42
Chapitre II : METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION 44
I. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane 45
1. Extraction de la chitine 45
2. Extraction du chitosane 45
3. Détermination du degré de désacétylation DD % 46
3.1. Détermination du degré de désacétylation par spectroscopie IRTF 47
3.2. Détermination du degré de désacétylation par spectroscopie RMN ^{1}H 47
II. Etude de l'adsorption des ions métalliques 48
III. Techniques de caractérisation et d'analyse de la chitine et du chitosane 48
1. Spectroscopie infrarouge IRTF 48
2. Diffraction des rayons X 50
3. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire RMN 51
4. Microscope électronique à balayage MEB 53
5. L'analyse thermique ATG et DSC 55
6. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES 56
7. Diffusion dynamique de la lumière DLS 57
Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION 59
I. Extraction et caractérisation de la chitine et du chitosane 60
1. Introduction 60
2. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane 60

2.1. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane 61
2.2. Technique d'irradiation par microondes 63
2.2.1. Déminéralisation 63
2.2.2. Déprotéinisation 65
2.2.3. Désacétylation 67
3. Analyse physico-chimiques du chitosane 71
3.1. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES 71
3.2. Diffusion dynamique de la lumière DLS (Dynamic Light Scattering) 72
4. Caractérisation structurale de la chitine et du chitosane 74
4.1. Spectroscopie infrarouge IRTF 74
4.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN 78
4.3. Diffraction des rayons X (DRX) 81
4.4. Microscopie électronique à balayage 83
4.5. Analyse thermique ATG et DSC 85
5. Conclusion 88
II. Adsorption des ions métalliques Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} sur le chitosane 89
1. Introduction 89
2. Etude de l'adsorption des ions métalliques (Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}) sur le chitosane 89
2.1. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption 89
2.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption 91
2.3. Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption 92
2.4. Effet de la concentration initiale des ions métalliques 93
2.5. Effet du degré de désacétylation du chitosane sur la capacité d'adsorption 94
3. Modélisation des résultats d'adsorption 95
3.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption 95
3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption 98
4. Application au traitement des rejets de dinanderie de la région Fès-Meknès 101
5. Conclusion 103
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 104
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 107

Liste des abréviations

DA	: Degré d'acétylation
DD	: Degré de désacétylation
PM	: Poids moléculaire
ATG	: Analyse thermogravimétrique
DSC	: Colorimétrie différentielle à balayage
I_{CR}	: Indice de cristallinité
IRTF	: Infrarouge à Transformée de Fourrier
ATR	: Réflexion totale atténuée
DRX	: Diffraction des rayons X
MEB	: Microscopie électronique à balayage
EDS	: Spectroscopie de dispersion d'énergie
ICP- AES	: Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
DLS	: Diffusion dynamique de la lumière
DMA	: Diméthylacétamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
UV	: Ultraviolet
CH	: Conventionnel heating
MH	: Microwave heating
CO	: Commercial

Liste des figures

Figure 1. Structure chimique de la chitine 6
Figure 2. Schéma représentatif des trois formes polymorphes de la chitine 7
Figure 3. Structure chimique du chitosane 8
Figure 4. Processus d'extraction de la chitine et du chitosane 8
Figure 5. Réaction de désacétylation chimique de la chitine 10
Figure 6. Spectre électromagnétique 24
Figure 7. Mécanismes de chauffage par microondes, cas de la molécule d'eau 25
Figure 8. Schéma explicatif d'un four à microondes [99] 26
Figure 9. Structure des complexes de cuivre avec le chitosane selon les deux modèles, Bridge Model (a) et pendant model (b) 39
Figure 10. Les étapes du processus d'extraction de la chitine et du chitosane 46
Figure 11. Schéma explicatif de l'extraction assistée par microondes de la chitine et du chitosane ... 46
Figure 12. Schéma du principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier [141] 49
Figure 13. Schéma explicatif d'un diffractomètre à rayons X [142] 51
Figure 14. Schéma simplifié du principe d'un spectromètre RMN [143] 52
Figure 15. Schéma explicatif du fonctionnement d'un MEB [144] 54
Figure 16. Principe de la diffusion dynamique de la lumière DLS [145] 57
Figure 17. Spectre infrarouge des chitosanes obtenus après désacétylation assistée par microondes à différents temps d'irradiation 62
Figure 18. Effet du temps de la réaction sur le taux d'élimination des carbonates de calcium 64
Figure 19. Effet de la concentration de HCl sur le taux d'élimination des carbonates de calcium 65
Figure 20. Effet du temps de la réaction sur l'élimination des protéines 66
Figure 21. Effet de la concentration de NaOH sur l'élimination des protéines 67
Figure 22. Effet du temps de la réaction sur le DD % du chitosane 68
Figure 23. Effet de la concentration de NaOH sur le DD % du chitosane 69
Figure 24. Spectre RMN ^{1}H des différents chitosanes extraits et du chitosane commercial 70
Figure 25. Courbes de Debye du chitosane commercial 72
Figure 26. Courbes de Debye du chitosane MH 73
Figure 27. Courbes de Debye du chitosane CH 73
Figure 28. Spectres infrarouges des échantillons déminéralisés 74
Figure 29. Spectres infrarouges de la chitine extraite par les deux méthodes 75
Figure 30. Spectres infrarouges des chitosanes extraits par les deux techniques et du chitosane CO .. 77
Figure 31. Spectres RMN du proton du chitosane CH 79
Figure 32. Spectres RMN du proton du chitosane MH 79
Figure 33. Spectres RMN du proton du chitosane commercial 80

Figure 34. Diffractogrammes de DRX de la chitine et du chitosane extraits par les deux méthodes.... 81
Figure 35 . Micrographies MEB de la chitine extraite par les deux méthodes..... 83
Figure 36. Micrographies MEB et spectres EDS du chitosane CH..... 84
Figure 37. Micrographies MEB et spectres EDS du chitosane MH..... 84
Figure 38. Micrographies MEB et spectres EDS du chitosane commercial..... 85
Figure 39. Courbes DSC-ATG du chitosane commercial..... 86
Figure 40. Courbes DSC-ATG du chitosane MH..... 86
Figure 41. Courbes DSC-ATG du chitosane CH..... 87
Figure 42. Effet du temps d'agitation sur la capacité d'adsorption des ions métalliques..... 90
Figure 43. Effet de la dose de l'adsorbant sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques..... 91
Figure 44. Effet du pH de la solution sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques..... 92
Figure 45. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions métalliques..... 94
Figure 46. Effet du degré de désacétylation sur la capacité d'adsorption des ions métalliques..... 95
Figure 47. Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur le chitosane..... 96
Figure 48. Modèle cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur le chitosane..... 97
Figure 49. Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir des ions métalliques sur le chitosane 98
Figure 50. Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich des ions métalliques sur le chitosane99
Figure 51. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du nickel, du rejet de dinanderie, sur le chitosane..... 102
Figure 52. Etude de la sélectivité du chitosane vis-à-vis des ions étudiés dans le rejet de dinanderie 102

Liste des tableaux

Tableau 1. Composition approximative de certaines sources de la chitine et du chitosane 6
Tableau 2. Tableau comparative entre l'extraction chimique et biologique du chitosane ([28,29]) 11
Tableau 3. Comparaison du degré de désacétylation des différents chitosanes obtenus à partir de différentes sources en utilisant différents procédés d'extraction..... 16
Tableau 4. Principales applications du chitosane 22
Tableau.5. Principaux effets des ions métalliques étudiés sur la santé et l'environnement 30
Tableau 6. Valeurs limites générales de rejet applicables aux rejets des eaux usées, et valeurs limites spécifiques de rejet de la branche galvanisation à chaud relevant de l'activité du traitement de surface [113,114] 32
Tableau 7. Distinction entre l'adsorption chimique et physique 36
Tableau 8. Composition chimique des carapaces de crevettes 61
Tableau 9. Composition chimique de la matière première, des chitosanes extraits MH, CH et du chitosane CO 71
Tableau 10. Bandes infrarouge caractéristiques de la α-chitine extraite et celles de la α-chitine de référence. 76
Tableau 11. Tableau comparatif des DD % des chitosanes extraits et du chitosane commercial 78
Tableau 12. Degré de désacétylation du chitosane CO, MH et CH calculé par RMN ^{1}H..... 80
Tableau 13. Indice de cristallinité de la chitine extraite par les deux méthodes 82
Tableau 14. Indice de cristallinité du chitosane extrait par les deux méthodes..... 82
Tableau 15. Paramètres cinétiques déduits des modèles de pseudo premier et second ordre des ions Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} sur le chitosane 97
Tableau 16. Constantes des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir et de Freundlich..... 99
Tableau 17. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions étudiés avec celle trouvées par d'autre chercheur par adsorption sur le chitosane et ses dérivés 100
Tableau 18. Quelques paramètres physico-chimiques des effluents de dinanderie..... 101

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les déchets issus des industries de transformation maritime ont considérablement augmenté ces dernières décennies, plusieurs millions de tonnes de déchets de pêche sont produits chaque année. La production de ces déchets, sans traitement ou valorisation parallèle, entraîne la dégradation de l'environnement et engendre des problèmes sérieux de pollution. Ces déchets sont très dangereux pour l'environnement en raison de leur forte toxicité. Cependant, ils peuvent être considérés comme une ressource potentielle incontournable à haute valeur ajoutée, puisqu'ils contiennent des quantités importantes en protéines, en carbonates de calcium et en chitine.

Dans cette étude, nous nous intéresserons à valoriser les carapaces de crevettes, issues des déchets des industries de transformation maritime, par l'extraction de la chitine et du chitosane. Ce dernier est un polysaccharide naturel obtenu après désacétylation de la chitine. Commercialement, le chitosane est obtenu principalement à partir des carapaces de crevettes et de crabes.

L'extraction de la chitine et du chitosane, par les méthodes chimiques classiques, nécessite l'utilisation des acides et des bases concentrées, surtout lors de la désacétylation de la chitine. La réaction de désacétylation nécessite un temps de contact très long à des températures extrêmement élevées pour pouvoir obtenir du chitosane avec un degré de désacétylation important. L'utilisation des acides et des bases concentrées peut être très dangereux, non seulement pour l'environnement mais aussi pour la santé du personnel, surtout à l'échelle industriel. Les procédés industriels de production de la chitine et du chitosane reposent essentiellement sur les méthodes chimiques. Cependant, une progression du marché de ces deux biopolymères incite les industriels à développer de nouvelles méthodes de production plus rapide, rentable, efficace et respectueuse de l'environnement. Actuellement, différentes alternatives sont de plus en plus considérées pour la production d'un chitosane d'une meilleure qualité. La synthèse assistée par microondes est devenue une méthode de choix dans différents procédés d'extraction et dans plusieurs types de synthèse organique. Dans cette étude, on s'intéresse à étendre cette méthode d'irradiation par microondes à l'extraction de la chitine et du chitosane.

Grâce aux propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes du chitosane, de nombreuses études ont été effectuées sur les applications potentilles de ce biopolymère. En

effet, il a été utilisé dans de nombreux domaines d'application, y compris la biotechnologie, la médecine, l'industrie alimentaire, l'industrie chimique, dans la fabrication des membranes et des emballages actifs, ainsi que dans le traitement des eaux chargées en ions métalliques.
Par conséquent, le chitosane peut être utilisé comme matériau prometteur pour l'élimination de plusieurs types de polluants organiques et inorganiques.

Contrairement aux polluants organiques susceptibles d'être dégradable dans l'environnement, les métaux lourds sont les plus répondus. La toxicité de ces métaux est due non seulement à leur non-dégradabilité, mais aussi à leur tendance à s'accumuler dans tous les compartiments de la biosphère et à se concentrer le long des chaînes trophiques. A cause de leurs effets néfastes sur l'homme et l'environnement qui ne cessent d'accroitre, les autorités publiques ont décidé de réglementer les rejets industriels tout en fixant des normes et des seuils limites de ces éléments polluants.

Les tanneries et les dinanderies sont parmi les activités industrielles les plus polluantes dans la ville de Fès. Elles génèrent un volume considérable de rejet industriel dont la composition chimique peut présenter un degré de toxicité relativement dangereux à la fois pour l'homme et pour l'environnement. Les rejets de ces industries sont généralement rejetés sans traitement préalable dans le milieu naturel.

Pour remédier à ce fléau environnemental, plusieurs procédés de traitement des eaux chargées en ions métalliques ont été rapportés par de nombreux chercheurs. Parmi ces techniques de traitement, l'adsorption est généralement considérée comme technique efficace et simple à mettre en évidence, utilisant des adsorbants naturels et plus abondants.

Au cours de ces dernières années, de nombreuses recherches ont été orientées vers l'exploitation des biomatériaux extraits à partir des rejets maritimes, en l'occurrence, la chitine et le chitosane, suite à leurs propriétés physico-chimiques intéressantes.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général de la valorisation des co-produits de la pêche par l'extraction de polysaccharides naturels. Il a pour objectif principal, d'une part, de mettre en place une nouvelle approche de production de la chitine et du chitosane par la technique d'irradiation par microondes, et d'autre part, d'étudier leur capacité d'élimination des ions métalliques, aussi bien au niveau des solutions synthétiques qu'au niveau des rejets industriels.
Ce manuscrit est structuré en trois grands chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique portant sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane, les différents procédés d'extraction de ces biomatériaux, en particulier, la technique d'irradiation par microondes et leurs domaines d'application. La pollution et ses conséquences environnementales, ainsi que les méthodes d'élimination des ions métalliques ont été également présentées dans ce premier chapitre.

Le deuxième chapitre développe le protocole expérimental de l'extraction de la chitine et du chitosane et les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations. Il est composé des résultats relatifs à l'extraction de la chitine et du chitosane par l'application de la méthode classique et par l'irradiation microondes, ainsi qu'à l'élimination des ions métalliques (Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}) dans des solutions synthétiques. L'application au traitement des rejets industriels, notamment les rejets de dinanderie de la ville de Fès a fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

Ce manuscrit a été clôturé par une conclusion générale rassemblant les résultats de cette étude avec la proposition de quelques perspectives de recherche.

Chapitre I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Chitine et chitosane : structure, origine et propriétés

Les déchets marins issus des industries de transformation ont considérablement augmenté ces dernières années. La production de ces coproduits marins, sans développement parallèle de processus de récupération pertinents, entraîne une dégradation de l'environnement et engendre des problèmes sérieux de pollution.

Plusieurs millions de tonnes de déchets de pêche sont produits chaque année. Ces déchets sont très dangereux pour l'environnement en raison de leur forte demande biologique et chimique en oxygène, matières organiques, agents pathogènes, etc. Cependant, ces déchets sont considérés comme une ressource potentielle à haute valeur ajoutée, ils contiennent principalement des protéines, des minéraux et de la chitine, cette dernière est transformée par désacétylation, en chitosane. Ces molécules ont un large spectre d'applications dans de nombreuses applications, en particulier dans le traitement des eaux usées [1–4].

1. Historique

La chitine a été découverte en 1811 par le chimiste Henri Braconnot, elle a été isolée pour la première fois à partir d'un certains types de champignons et a été nommée *fungine*. H. Braconnot a observé que cette substance est insoluble dans les solutions aqueuses acides. En 1823 Auguste Odier a isolé la même substance fibreuse à partir d'exosquelettes d'insectes et l'a nommé chitine, terme grec signifiant tunique ou enveloppe.

En 1859, Charles Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin en utilisant de la potasse concentrée à température élevée ; le produit résultant est soluble dans les solutions aqueuses acides, cette propriété a permis par la suite de différencier entre cette nouvelle substance et la chitine. Ce n'est qu'en 1894 que cette molécule a été nommée chitosane par le chimiste allemand Félix Hoppe-Seyler.

A partir des années 1930, la chitine et le chitosane ont suscité un grand intérêt, principalement dans le domaine médical et la purification de l'eau, puisqu'ils sont des ressources naturelles que l'on peut trouver en abondance dans la nature.

Depuis 1970, ces deux biopolymères ont commencé à avoir un réel intérêt en raison des quantités importantes des déchets produits par les industries de transformation maritimes et les conserveries de crustacés. Actuellement, la production industrielle, la commercialisation et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en augmentation considérable.

2. Structure et origine de la chitine et du chitosane

Dans la nature, la chitine est le deuxième biopolymère le plus abondant après la cellulose, c'est un polysaccharide linéaire constitué principalement d'unités de N-acétyl-D-glucosamines et de D-glucosamines reliées entre elles par des liaisons β(1→4), les groupements N-acétyles sont fixés au C 2 [4,5]. La figure 1 illustre la formule chimique de la chitine.

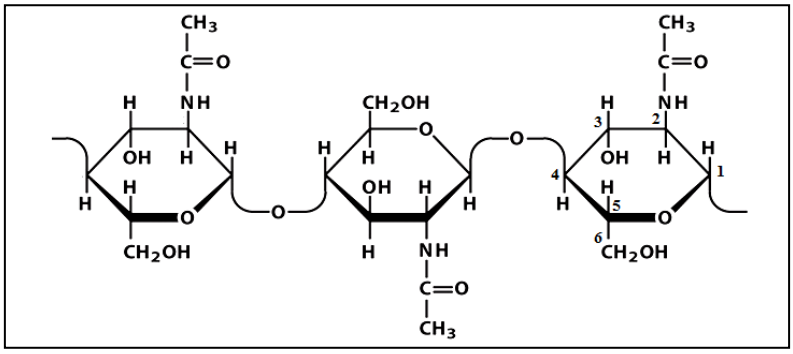


Figure 1. Structure chimique de la chitine

La chitine est communément trouvée dans les invertébrés, comme les carapaces de crustacés et les cuticules d'insectes, mais aussi dans la grande majorité des champignons, certaines algues vertes, dans les levures et les parois cellulaires [6–8].

La production de la chitine est estimée presque autant que la cellulose [9]. En général, les co-produits des crustacés sont constitués approximativement de 30 à 40% de protéines, de 30 à 50% de carbonates de calcium et de 20 à 30% de la chitine, comme mentionné par J. Kumirska et al. [1,5], mais ces pourcentages varient légèrement selon la source, ou même l'espèce, à partir de laquelle la chitine est isolée. En effet, les déchets de crevettes *Crangon crangon* sont constitués de 10-38% de protéines, de 31- 44% de minéraux et de 24 - 46% de chitine, selon M. Bajaj et al. [2]. Le Tableau 1 montre la composition approximative de certaines sources de la chitine et du chitosane.

Tableau 1. Composition approximative de certaines sources de la chitine et du chitosane

Sources	% Protéine	% Cendre	% Chitine	% Humidité	% Lipide	Réf.
Crevette	32,77	32,46	36,43	45,65	-	[10]
Crevette (*P. Longirostris*)	29,23	25,06	26,98	3,25	15,48	[11]
Crevette (*P. Durarum*)	34,02	42,26	23,72	-	-	[12]
Insecte (*C. Sloughs*)	39,8	11,7	36,6	8,7	2,7	[13]
Crabes	16,68	66,58	16,73	-	-	[12]
Moule	9,99	23,25	23,25	-	-	[14]
Calmars (*L. vulgaris*)	36,52	2,57	31,2	-	0,32	[15]

Selon sa source, la chitine existe sous deux formes polymorphes principales, à savoir la α-chitine et la β-chitine, qui sont disposées respectivement en structures monoclinique et orthorhombique [16]. Un troisième polymorphe, la γ-chitine, a également été décrit, qui semble être une combinaison des deux premières formes α et β plutôt qu'un polymorphe différent [5,12].

Comme le montre la figure 2, la α-chitine et la β-chitine correspondent respectivement à des arrangements des chaînes antiparallèles et parallèles des chaînes du biopolymère, tandis que la γ-chitine se caractérise par une alternance de deux chaînes parallèles pour une antiparallèle. La β-chitine peut être extraite à partir du calmar et peut être facilement convertie en α-chitine par traitement alcalin [5,17].

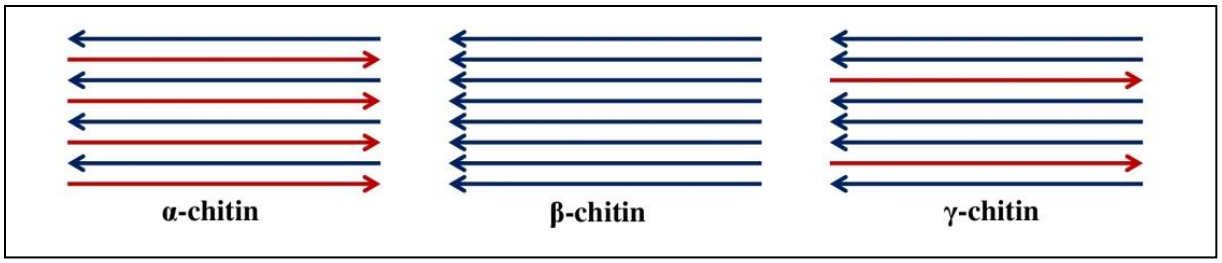


Figure 2. Schéma représentatif des trois formes polymorphes de la chitine

La forme α-chitine est le polymorphe le plus stable et le plus abondant; il est généralement isolé de l'exosquelette des crustacés, des parois cellulaires des levures et de la cuticule des arthropodes en général [18,19].

A l'échelle industrielle, la chitine est principalement extraite à partir des crustacés, crabes et crevettes, par un traitement acide suivi d'un traitement alcalin pour éliminer respectivement les carbonates de calcium et les protéines. De plus, une étape de décoloration et de purification est souvent ajoutée pour éliminer les pigments et obtenir un produit de haute pureté [20,21].

Le chitosane est un polysaccharide biodégradable d'origine naturelle obtenue par la désacétylation de la chitine, il s'agit d'un co-biopolymère formé de D-glucosamine et N-acétylglucosamine reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β (1 → 4). Contrairement à la chitine, le chitosane est rarement présent dans la nature, il est possible de le trouver, en très faible quantités, dans la paroi de quelques types de champignons et d'insectes. La structure chimique du chitosane est illustrée dans la figure 3.

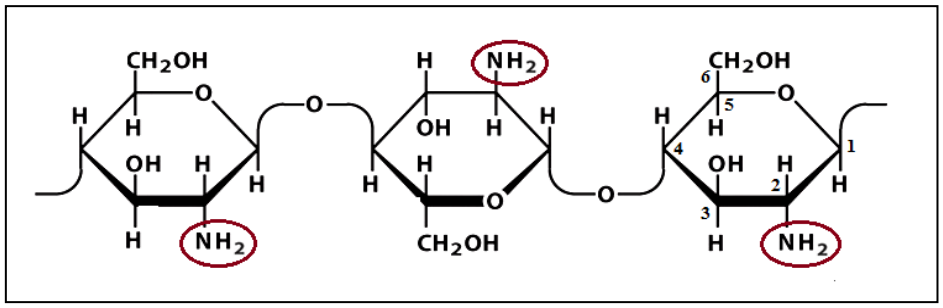


Figure 3. Structure chimique du chitosane

La chitine et le chitosane se différencient par la proportion des unités acétylées présentes dans le co-biopolymère, appelée aussi le degré d'acétylation DA. La frontière entre ces deux biopolymères correspond à un DA de 50%, le chitosane correspond à des valeurs du degré d'acétylation inférieur à 50%, par contre, le polymère est appelé chitine lorsque la valeur du degré d'acétylation est supérieure à 50%, autrement dit, lorsque le polymère est soluble en milieu acide le composé est appelé chitosane [22,23].

Le chitosane possède trois types de groupements fonctionnels réactifs, un groupement amine en position C2 et deux groupements hydroxyles en positions C3 et C6.

3. Processus d'extraction de la chitine et du chitosane

Le processus d'extraction du chitosane comprend principalement trois grandes étapes successives : la déminéralisation, la déprotéinisation et la désacétylation, comme le montre la figure 4.

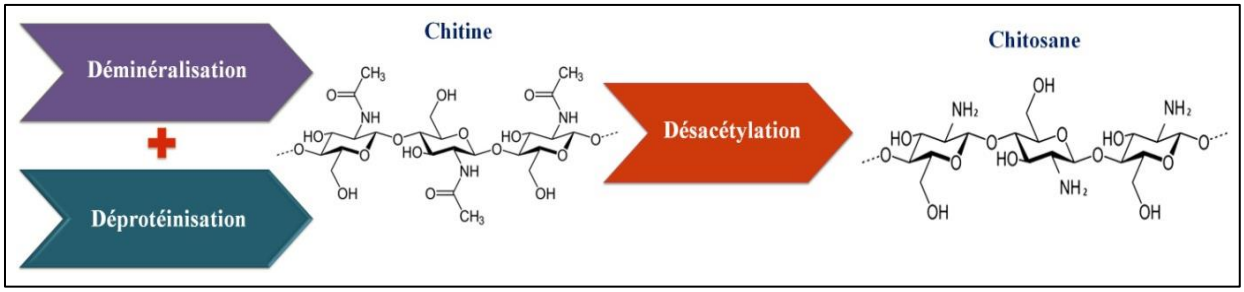


Figure 4. Processus d'extraction de la chitine et du chitosane

Une étape facultative, étape de décoloration, peut être ajoutée pour éliminer les pigments, principalement l'astaxanthine et le β-carotène, en utilisant divers solvants organiques et inorganiques tels que l'acétone, l'hypochlorite de sodium et le peroxyde d'hydrogène [1,3,5,14,24,25].

3.1. Etape de déminéralisation

Cette étape consiste à éliminer la matière minérale liée à la chitine, principalement les carbonates de calcium, qui constituent le composé inorganique principal de l'exosquelette des crustacés. La solubilisation de la matière minérale s'effectue habituellement avec une solution d'acide diluée, généralement du HCl. Les carbonates de calcium réagissent avec l'acide pour former du chlorure de calcium, de l'eau et du CO_2, comme décrit par la réaction suivante :

$$2\,HCl_{(aq)} + CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaCl_{2(aq)} + H_2O_{(1)} + CO_{2(g)}$$

Lors de la réaction de digestion, une grande quantité de mousse est produite durant la déminéralisation résultant du dégagement du gaz carbonique. L'émission du CO_2 est plus ou moins un indicateur important de la teneur en matières minérales [1,12,26]. Après la digestion, le mélange doit être lavé et filtré jusqu'à l'obtention d'un résidu neutre, puis séché dans l'étuve pendant toute la nuit.

3.2. Etape de déprotéinisation

L'extraction du chitosane comprend également une étape d'élimination des protéines constituant environ 20-30% des carapaces de crustacés. La déprotéinisation peut être effectuée de façon douce ou agressive. Les méthodes douces consistent à utiliser des enzymes qui dégradent les protéines en peptides solubles dans l'eau, ainsi que les méthodes agressives utilisent un traitement alcalin à l'aide d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium ou de potassium à température modérée pour solubiliser une plus grande partie des protéines. Le mélange obtenu est ensuite filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de la solution alcaline, puis séché dans l'étuve pendant toute la nuit. Il a été constaté que les protéines extraites à partir des carapaces de crevettes peuvent être une excellente source d'alimentation animale [27].

3.3. Etape de décoloration

Encore appelée étape de dépigmentation ou de blanchiment, c'est une étape optionnelle qui consiste à solubiliser les pigments liés à la chitine. Après les étapes de déminéralisation et de déprotéinisation, une coloration due à des pigments résiduels, les caroténoïdes et ses dérivés, peut subsister. Ainsi, une étape de décoloration est effectuée en utilisant un agent oxydant qui est le plus souvent un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide chlorhydrique. D'autres

agents de blanchiment peuvent être utilisés tels que l'acétone, l'hypochlorite de sodium NaOCl, le permanganate de potassium $KMnO_4$, l'éthyle-acétate et l'acide oxalique [13,20,21].

Durant le processus de décoloration, le réactif utilisé ne doit pas altérer la structure de la chitine et du chitosane ni avoir un effet sur ses propriétés physico-chimiques, pour cela, la durée du traitement est souvent très courte, de l'ordre de quelques minutes. Cependant, il est très difficile d'obtenir un produit fini pur à cause des fortes interactions entre la chitine, les protéines et les pigments. Le produit ainsi obtenu après cette étape est rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH de la solution issue du rinçage puis séché à l'étuve pendant 24 heures. Après ces trois étapes, le produit obtenu est désigné sous le nom de la chitine purifiée.

3.4. Etape de désacétylation

Cette étape consiste à désacétyler la chitine pour obtenir du chitosane par hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupements amines. La chitine peut être convertie en chitosane par une désacétylation chimique ou par une désacétylation enzymatique [28,29].

La désacétylation chimique se fait généralement par hydrolyse de la chitine en milieu fortement alcalin en utilisant de l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré à une température élevée pour enlever la majorité ou la totalité des groupements acétyles de la chitine. La figure 5 illustre la réaction de transformation de la chitine en chitosane. La désacétylation alcaline de la chitine est un traitement chimique agressif qui peut mener à l'hydrolyse excessive des chaînes du polysaccharide du chitosane.

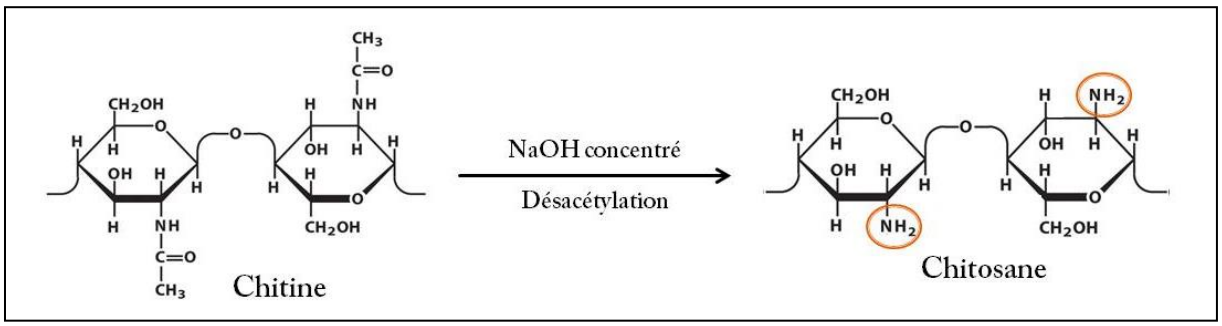


Figure 5. Réaction de désacétylation chimique de la chitine

La désacétylation enzymatique consiste à utiliser l'action du chitinases ou chitosanylases pour convertir la chitine en chitosane, elle peut fournir une alternative très intéressante au traitement chimique, mais elle est très couteuse et très longue [2,30].

4. Extraction chimique et biologique de la chitine et du chitosane

La chitine et le chitosane sont obtenus habituellement par deux types de procédés d'extraction : les méthodes chimiques et les méthodes biologiques. Les méthodes chimiques impliquent l'utilisation d'un traitement acide et alcalin pour dissoudre les carbonates de calcium et les protéines respectivement. Malgré les nombreux inconvénients des méthodes chimiques, le temps d'extraction court de cette méthode en fait le traitement le plus couramment utilisé dans les industries de production du chitosane.

Pour éviter les traitements acides et alcalins, qui sont extrêmement dangereux pour l'environnement, les traitements biologiques offrent une alternative pour extraire la chitine et le chitosane. Des bactéries produisant de l'acide lactique et des protéases provenant des bactéries ont été utilisées pour les étapes de déminéralisation et de déprotéinisation, respectivement. La désacétylation de la chitine est réalisée en utilisant des méthodes enzymatiques par la chitine désacétylase.

Le Tableau 2 présente la différence entre l'extraction chimique et biologique de la chitine et du chitosane.

Tableau 2. Tableau comparative entre l'extraction chimique et biologique du chitosane ([28,29])

Extraction	Traitement	Avantage	Inconvénient
Extraction chimique	- Déminéralisation : avec traitement acide par HCl, HNO_3, H_2SO_4 … - Déprotéinisation : avec traitement alcalin diluée par NaOH or KOH - Décoloration : avec l'acétone ou autres solvants organiques - Désacétylation : avec un traitement alcalin par NaOH ou KOH concentré.	- Temps de traitement court ; - DD% élevé du produit final ; - Utilisé à l'échelle industrielle ; - Élimination complète des sels organiques.	- Nuisible pour l'environnement ; - Minéraux et protéines solubilisés ne peuvent pas être utilisés comme nutriments pour homme et animaux.
Extraction biologique	- Déminéralisation : par l'acide lactique, traitement produit par des bactéries - Déprotéinisation : par protéases sécrété dans le milieu de fermentation - Décoloration : avec l'acétone ou autres solvants organiques - Désacétylation : chitine désacétylase produit par des bactéries.	- Haute qualité du produit final ; - Procédé amie de l'environnement ; - Minéraux et protéines récupérés peuvent être utilisés comme nutriments pour homme et animaux.	▪ Temps de traitement long (plusieurs jours) ; ▪ Limité à l'échelle de laboratoire.

Dans ce cadre, plusieurs publications scientifiques ont décrit des études détaillées concernant l'extraction de la chitine et du chitosane provenant de différentes sources par ces deux méthodes d'extraction.

C. Yong et al. ont étudié l'extraction de la chitine et du chitosane à partir des larves de *Zophobas Morio,* la déminéralisation a été réalisée en utilisant une solution d'acide chlorhydrique de 1,0 M pendant 30 min à une température de 35 °C. Quant à la déprotéinisation, elle a été effectuée en utilisant différentes concentrations de NaOH (0,5 M, 1,0 M et 2,0 M) à 80 °C pendant 20h. La chitine extraite a été désacétylée avec 50% de NaOH à 90 °C pendant 30h. Le degré de désacétylation du chitosane ainsi obtenu est de l'ordre de 74,14% [31].

H. Srinivasan et al. ont décrit la préparation de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crevettes, *Penaeus Monodon*, en utilisant 1,0 M de solution de HCl et 3,0 M de solution de NaOH pendant 75 min à température ambiante, dans les étapes de la déminéralisation et de la déprotéinisation respectivement. La désacétylation de la chitine a été effectuée en utilisant 50% de solution d'hydroxyde de sodium à 90 °C pendant 50 minutes [25].

N.H. Marei et al. ont étudié l'isolement de la chitine et du chitosane de différents insectes locaux en Egypte, la déminéralisation a été réalisée en utilisant 1,0 M de solution de HCl et un traitement alcalin à 1,0 M de l'hydroxyde de sodium à 100 °C pendant 8h a été utilisé pour éliminer les protéines. La chitine a été traitée avec 50% de NaOH à 100 °C pendant 8h [32]. Les chitosanes obtenus ont un degré de désacétylation compris entre 74 et 98 %.

J. Ma et al. ont étudié la préparation du chitosane à partir du résidu *Catharsius Molossus* en utilisant 1,3 M de solution de HCl à 80 °C pendant 30 min et 4,0 M de solution de NaOH à 90 °C pendant 6h dans les étapes de déminéralisation et de déprotéinisation respectivement. La chitine extraite a été trempée dans une solution de 18 M de NaOH à température ambiante pendant 24h, puis l'échantillon a été chauffé à 90 °C pendant 7h et la solution alcaline a été renouvelée respectivement à 3 heures, 5 heures et 7 heures [33]. Le chitosane obtenu a un degré de désacétylation de 94,9%.

Y. Wang et al. ont décrit l'extraction de la chitine à partir des carapaces de krill antarctique, *Euphausia Superba,* ces dernières ont été traitées avec 1,7 M de solution de HCl à température ambiante pendant 6h puis avec 2,5 M de solution de NaOH à 75 °C pendant 1h. Les pigments obtenus ont été éliminés en utilisant 1% de permanganate de potassium [34].

M.D. Teli et al. ont décrit l'extraction du chitosane à partir des carapaces des crevettes. La poudre des carapaces a été trempée dans une solution de NaOH de 1,0 M pendant 24h, puis lavée et séchée. Ensuite, la poudre a été déminéralisée en utilisant une solution de HCl de 1,0 M et dépigmentée en utilisant le permanganate de potassium et l'acide oxalique. La chitine obtenue a été désacétylée par NaOH à 50%. Cette étape a été répétée plusieurs fois pour obtenir un degré de désacétylation élevé de l'ordre de 89,06% [35].

A. Kucukgulmez et al. ont décrit l'extraction de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de *Metapenaeus Stebbingi*. Les étapes de déminéralisation et de déprotéinisation ont été effectuées en utilisant une solution de HCl de 1,7 M à 25 °C pendant 6h et une solution de NaOH de 2,5 M à 65 °C pendant 6h, respectivement. Le chitosane a été préparé par traitement alcalin de la chitine extraite en utilisant 50% de NaOH à 120 °C, le degré de désacétylation obtenu est de l'ordre de 92,19% [36].

B. E. Abdelmalek et al. ont étudié l'extraction de la β-chitine et du chitosane à partir du calmar gladius en utilisant une solution de HCl de 1,5 M pendant 2h jusqu'à 8h à 50 °C pendant la déminéralisation. La déprotéinisation enzymatique a été adoptée dans cette étude, les protéines ont été digérées avec Alcalase pendant un temps d'incubation de 3h à 50 °C. Ensuite, la chitine extraite a été traitée avec 50% de NaOH à 120 °C pendant 4h [15]. Le degré de désacétylation du chitosane obtenu est 71%.

F. Sedaghat et al. ont décrit l'extraction du chitosane à partir des déchets de crevettes *Penaeus Merguiensis* en utilisant une méthode biologique. La déminéralisation et la déprotéinisation des carapaces des crevettes ont été réalisées en utilisant la fermentation lactique, par la bactérie *Pseudomonas Aeruginosa*, pendant 4 et 6 jours. La désacétylation chimique a été réalisée par traitement de la chitine extraite avec 50% d'hydroxyde de sodium et a permis d'atteindre un degré de désacétylation de 88% [30].

M. Y. Arancibia et al. ont étudié l'extraction de la chitine et du chitosane à partir des déchets de crevettes *Litopenaeus Vannamei*. La déminéralisation a été réalisée avec de l'acide lactique pendant 36h à 21 °C. Pour l'élimination des protéines, une hydrolyse enzymatique avec du Viscozyme et de l'Alcalase a été réalisée. La chitine ainsi obtenue a été soumise à un traitement de désacétylation avec 40% d'une solution de NaOH pendant 4 heures à 110 °C [24].

I. Younes et al. ont étudié la préparation de la chitine et du chitosane à partir des carapaces des crevettes en utilisant une déprotéinisation enzymatique. La déminéralisation a été faite avec une solution d'acide diluée, HCl à 1,5 M, à 50 °C pendant 6h ainsi que la déprotéinisation a été réalisée par des protéases en utilisant deux enzymes commerciales (Bromelain et Alcalase) à 60 °C avec un temps d'incubation de 6h. Ensuite, la chitine purifiée a été traitée avec une solution de NaOH de 12,5 M à 140 °C pendant 4 heures [37]. Le degré de désacétylation du chitosane extraite est de l'ordre de 96%.

Les caractéristiques du chitosane extrait diffèrent selon la méthode d'extraction et la source à partir de laquelle la chitine est isolée. Comme indiqué ci-dessus, divers procédés d'extraction ont été proposés et développés par de nombreux chercheurs. Il a été constaté que les méthodes chimiques impliquent l'utilisation d'acides et de bases fortes à haute température. Dans ces procédés, l'utilisation d'une température élevée tend à augmenter le degré de désacétylation, réduire le temps d'extraction et par la suite améliorer la solubilité. Cependant, une dégradation thermique du chitosane peut se produire et les chaînes moléculaires peuvent se dégrader rapidement, diminuant ainsi le poids moléculaire.

D'autre part, la viscosité du chitosane est fortement affectée par les conditions du traitement primaire appliquées lors de l'extraction du chitosane, telles que, la concentration du HCl lors de la déminéralisation, la température et le temps de réaction. Par conséquent, il semble difficile de produire du chitosane de haute qualité avec un degré de désacétylation supérieur à 90% sans dégradation de la chaîne du biopolymère, étant donné qu'un certain nombre de facteurs affectent les caractéristiques physico-chimiques du chitosane.

En outre, l'utilisation d'agents chimiques à forte concentration pour des temps de réaction longs peut provoquer la sur-hydrolyse du polymère. Ces conditions peuvent produire des quantités importantes de déchets liquides et polluer agressivement l'environnement. Ainsi, les composés chimiques peuvent être très nocifs pour la santé humaine. Cependant, l'optimisation de l'extraction de la chitine et du chitosane, par les méthodes chimiques, est nécessaire pour produire du chitosane de haute pureté, réduire les coûts du traitement et économiser de l'énergie.

Pour surmonter ces problèmes, des procédés d'extraction prometteurs utilisant des méthodes enzymatiques ont récemment attiré de grands intérêts. Ces méthodes enzymatiques empêchent la désacétylation irrégulière du chitosane et la réduction du poids moléculaire provoquées par le traitement acide et alcalin. Fréquemment, l'extraction enzymatique est utilisée dans l'étape

de déprotéinisation comme rapporté par B.E. Abdelmalek et al. et I. Younes et al. [15,37], et occasionnellement dans les étapes de déminéralisation et de déprotéinisation consécutivement, comme décrit par F. Sedaghat et al. et M. Y. Arancibia et al. [24,30].

Comme il a été mentionné par F. Sedaghat et al., la fermentation microbienne peut être considérée comme une méthode favorable pour la préparation de la chitine. Néanmoins, plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité de la fermentation, notamment la concentration en glucose et en carbone, le pH initial, le pH du milieu de culture, la quantité d'inoculation, la température, etc., ce qui rend cette méthode plus complexe que les méthodes chimiques [30]. Cependant, cette méthode reste inefficace pour éliminer les protéines par rapport aux méthodes chimiques mentionnées par I. Younes et al.[37].

Par ailleurs, le chitosane a été préparé en utilisant des méthodes chimiques et enzymatiques conventionnelles, en combinaison avec la technique des ultrasons afin d'améliorer les propriétés du chitosane [38]. Dans ce cadre, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude de l'effet des ultrasons sur le poids moléculaire et le degré de désacétylation du chitosane. Il a été confirmé que l'extraction assistée par ultrasons du chitosane réduit significativement le poids moléculaire de ce polymère [39,40].

Les valeurs de degré de désacétylation des différents chitosanes obtenus selon les différents procédés d'extraction sont regroupées dans le Tableau 3.

Les méthodes d'extraction chimique et biologique de la chitine et du chitosane, présentent toutes les deux des avantages et des inconvénients. Le développement de nouvelles approches d'extraction efficaces et respectueuses de l'environnement est donc nécessaire pour la production du chitosane de qualité supérieure avec un degré de désacétylation élevé allant jusqu'à 100%, mais sans dégradation remarquable de la chaîne moléculaire.

Tableau 3. Comparaison du degré de désacétylation des différents chitosanes obtenus à partir de différentes sources en utilisant différents procédés d'extraction

Source du chitosane	Traitement	DD%	Réf.
Larvae *(Zophobas Morio)*	1 M HCl, ratio 1:20, 35°C water bath for 30 min 2 M NaOH, ratio 1:20, 80°C water bath for 20 h 50% NaOH, ratio 1:20, 90°C water bath for 30 h	74,14	[31]
Shrimp shells (*Penaeus Monodon)*	1 M HCl, ratio 1:30, 75 min at room temperature 3 M NaOH, ratio 1:30, 75 min at room temperature 50% NaOH, ratio 1:50, 90°C for 50 min	-	[25]
Shrimp wastes Locust wastes Beetles wastes Honey bees wastes	1 M HCl, ratio 1:15, at ambient temperature 1 M NaOH, ratio 1:15, at 100°C for 8 h 50% NaOH, ratio 1:15, at 100°C for 8 h	74 98 96 95	[32]
Catharsius molossus residue	1.3 M HCl, at 80°C for 30 min, kept 12 h at room temperature. 4 M NaOH, at 90°C for 6 h Chitin was soaked in 18 M NaOH, at room temperature for 24 h. Then heated at 90°C for 7 h and the alkali solution was respectively replaced at 3, 5, 7 h	94,9	[33]
Fish Scales (Labeo rohit)	1% HCl, 36 h at room temperature 0.5 N NaOH, 18 h at room temperature 50% NaOH, 80°C in oil bath for 2 h	-	[41]
Antarctic krill (*Euphausia superba*)	1.7 M HCl, 6 h at ambient temperature 2.5 M NaOH at 75°C for 1 h	11,28	[34]
Shrimp shells	Shrimp shells powder was soaked in 1 M NaOH for 24 h 1 M HCl, 1 M NaOH 50% NaOH, treatment repeated to get higher DD in chitosan	89,06	[35]
Metapenaeus stebbingi shells	2.5 N NaOH, at 65 °C for 6 h 1.7 N HCl, at 25 °C for 6 h 50% NaOH, at 120 °C	92,19	[36]
Squid gladius (*Loligo vulgaris*)	1.5 M HCl, ratio 1:10, at 50°C for 8 h, Enzyme/substrate ratio 10U/mg, 3h at pH 8 at 50°C using Alcalase 50% NaOH, at 120°C for 4 h	71	[15]
Shrimp shells (*Penaeus Merguiensis*)	Wastes were incubated at 30°C and 100 rpm in 20% glucose, 20% inoculation for 6 days fermentation. Deacetylation with 50% NaOH in autoclave.	88	[30]
Shrimp shells (*Metapenaeus monoceros*)	1.5 M HCl, ratio 1:10, at 50°C for 6h, enzyme/substrate 7,75 U/mg, 60°C for 6h using A21 proteases 12.5 M NaOH, ratio 1:10, at 140°C for 4h	96	[37]
Cephalothoraxes (*Macrobachium rosenbergii*)	Ultrasound-assisted deacetylation of α-chitin in 40% NaOH, ratio 1:44, alternation of irradiation and non-irradiation periods with total time 45min and 30min respectively	77,9	[16]
Squid pens (*Doryteuthis spp*.)	Ultrasound-assisted deacetylation USAD of β-chitin in 40% NaOH with ratio 1:10, for 50 min at 60°C. The USAD was repeated twice	95,7	[22]
Cuttlefish pens (*Sepia spp*.)	1.0M HCl, ratio 1:40, at ambient temperature for 3h 1.0M NaOH, ratio 1:20, at 70 °C for 24h 45% NaOH, ratio 1:15, at 600W for 15 min (chitin was steeping in strong NaOH at room temperature for 24h before heating)	93	[26]
Shrimp shells	2% HCl, ratio 1:10, at 30°C for 12 h 4% NaOH, ratio 1:10, at 90°C for 12 h 50% NaOH, ratio 1:10, at 1400W for 10 min, particle size 40 mesh	83,05	[10]
Shrimp shells	3.0 M HCl, ratio 1:10, 8 min at 500W, 10% NaOH, ratio 1:10, 8 min at 160-350W, 50% NaOH, ratio 1:20, 8 min at 350 W	82,8	[42]

5. Extraction assistée par microondes de la chitine et du chitosane

La chitine et le chitosane ont été produits pendant longtemps par des procédés d'extraction conventionnels, chimique ou biologique, en utilisant un chauffage conventionnel. Ces méthodes sont relativement longues et nécessitent des heures voire des jours [43], et consomment trop d'énergie. Pour ces raisons, de nombreux chercheurs ont étudié une grande variété de techniques d'extraction telles que les méthodes de synthèse électrochimique, photochimique, sono-chimique, enzymatique et hyperfréquence ou radiofréquence, pour trouver des procédés d'extraction alternatifs efficaces, rapides, moins coûteux et respectueux de l'environnement [44–46].

L'irradiation par microondes a été largement utilisée durant ces dernières décennies comme un outil puissant pour une synthèse rapide et efficace [44], elle devient une technique incontournable pour la synthèse accélérée de composés organiques et inorganiques [47], elle peut être efficacement appliquée à tout type de chimie [48].

Cette nouvelle technique a remplacé le chauffage conventionnel en utilisant le chauffage tridimensionnel de la masse réactionnelle [49], elle permet d'effectuer des transformations chimiques en quelques minutes, au lieu de plusieurs heures ou même plusieurs jours [48,50].
L'irradiation par microondes active directement la plupart des molécules qui possèdent un moment dipolaire ou une conductivité ionique, conduisant à une augmentation rapide de la température. L'accélération des réactions chimiques par irradiation microondes résulte des interactions entre le matériau et le champ électromagnétique, conduisant à des effets thermiques et non thermiques [44,48,51].

Au cours de ces dernières années, le chauffage sous irradiation des microondes a reçu beaucoup d'attention, il a été utilisé par plusieurs chercheurs comme alternatif aux techniques de chauffage conventionnel, plusieurs études ont montré que cette technique est plus rapide et efficace pour plusieurs réactions chimiques [10,45,52].

La technique d'irradiation par microondes a été utilisée par Mahdy Samar et al. à la fin du processus d'extraction du chitosane, en particulier dans l'étape de la désacétylation de la chitine [10]. De même, Sagheer et al. ont utilisé la technique d'irradiation par microondes pour convertir la chitine en chitosane [26]. Selon Luo et al., le chitosane quaternisé a été synthétisé avec succès en 50 min seulement sous irradiation microondes [43].

Lertwattanaseri et al. ont démontré que la chitine a été modifiée avec succès en chitosane par la réaction de désacétylation en solution alcaline à 60% à l'aide de la technique des microondes sous le gaz inerte N_2 pendant 3h [53].

L'irradiation par microondes a été utilisée par F. Sedaghat et al. dans l'étape finale de l'extraction du chitosane, en particulier pendant la désacétylation. Le chitosane a été obtenu avec succès par désacétylation chimique de la chitine avec 50% d'hydroxyde de sodium en utilisant le chauffage assisté par microondes [54].

Jusqu'à présent, la technique d'irradiation par microondes a été utilisée dans la dernière étape de l'extraction du chitosane, c'est-à-dire dans la conversion de la chitine en chitosane, sans étudier l'effet des paramètres influençant l'efficacité de la désacétylation.

Les résultats précédents montent que la technique d'extraction assistée par microondes a attiré beaucoup d'attention et devenue une méthode de choix pour les réactions de synthèses chimiques. Comparée à l'extraction conventionnelle, l'extraction assistée par microondes a permis de réduire considérablement le temps de réaction, d'augmenter le rendement et d'obtenir un produit pur en réduisant les réactions secondaires indésirables.

Cette nouvelle technique n'a pas seulement servi à la synthèse organique, mais aussi dans divers domaines tels que la science des matériaux, la synthèse des polymères, la nanotechnologie et les processus biochimiques [45]. Généralement, cette technique peut être très utile pour extraire du chitosane avec de bonnes propriétés fonctionnelles, il s'agit d'une méthode rapide, efficace et s'inscrit dans le concept de la chimie verte [10,55].

6. Principales caractéristiques et propriétés du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire possédant un poids moléculaire élevé et une certaine solubilité dans les acides dilués. Le chitosane se comporte comme un biopolymère polycationique de forte densité de charge, en raison de la protonation de ses groupements amines en solution acide diluée, ce qui lui confère des propriétés plus intéressantes que la chitine.

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

6.1.1. Degré de désacétylation

La chitine et le chitosane sont principalement caractérisés par leurs degrés de désacétylation (DD%) qui représentent la proportion d'unité amine-D-glucosamine par rapport au nombre total

d'unités glycosidiques, il s'agit du pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyl [8,56]. Ce paramètre influence toutes les propriétés physico-chimiques du chitosane à savoir le poids moléculaire, la viscosité et la solubilité, ainsi que ses propriétés biologiques telles que l'activité antibactérienne, antifongique, antioxydante, la biodégradabilité, la biocompatibilité et l'activité biostimulante et anticholestemiante [57,58].

La détermination du degré de désacétylation est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et du chitosane. Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer ce paramètre, elles sont généralement classées en trois catégories :

- Méthodes spectroscopiques : infrarouge à transformée de Fourier, résonance magnétique nucléaire et ultraviolet-visible…
- Méthodes conventionnelles : titrage conductimétrique et potentiomètrique…
- Autres méthodes : analyse élémentaire, analyse thermique par calorimétrie différentielle…

Ces méthodes ont été étudiées et comparées pour évaluer leurs performances et limitations ainsi que leurs avantages et inconvénients. L'utilisation de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier IRTF et la résonance magnétique nucléaire RMN offre un certain nombre d'avantages. Ce sont les méthodes les plus utilisées pour une détermination rapide et précise du degré de désacétylation, vu qu'elles ne nécessitent pas beaucoup de préparation avant l'analyse et qu'elles fournissent des informations importantes sur la structure chimique du polymère [1,59].

6.1.2. Viscosité et poids moléculaire

La viscosité est un paramètre important qui caractérise le chitosane, il peut être défini comme l'ensemble des phénomènes de résistance à l'écoulement se produisant dans la masse d'une matière, pour un écoulement uniforme et sans turbulence.

La viscosité du chitosane dépend essentiellement de son degré d'acétylation (DA%), sa concentration, son poids moléculaire ainsi que de la température. En effet, plus qu'il est désacétylé plus qu'il y a des groupements amines libres, plus que le chitosane est soluble et plus sa viscosité est importante. La viscosité du chitosane augmente en fonction de sa concentration, de son poids moléculaire et diminue lorsque la température augmente.

Le poids moléculaire dépend de la masse et du nombre de monomère constituant le polymère. Il peut être déterminé par la relation de Mark-Houwink et Sakurada [60] :

$$[\eta] = K.\,[M]^{a} \quad (1)$$

Avec :

[η] : viscosité intrinsèque (Pa.s);

M : masse molaire (g/mol) ;

K et a : constantes dépendantes du système solvant, soluté et température.

6.1.3. Structure cristalline du chitosane et indice de cristallinité

Le chitosane est un biopolymère semi-cristallin qui se cristallise dans un système orthorhombique sous deux formes. Le type I du chitosane correspondant à un faible degré de désacétylation, il s'agit des sels du chitosane, il est caractérisé par une forme plus désordonné que le type II. Celui-ci possède un degré de désacétylation élevé (forme amine libre) [61].

L'indice de cristallinité de la chitine et du chitosane est déterminé en divisant la surface des pics cristallins par le total de l'aire du diffractogramme [62] , selon l'équation de Focher et al. [63]:

$$I_{CR} = [(I_{110} - I_{am}) / I_{110}] \times 100 \quad (2)$$

Où I_{110} est l'intensité maximale du pic de diffraction (110) à $2\theta = 20°$ et I_{am} est celle diffusé par la phase amorphe de l'échantillon à $2\theta = 16°$.

6.2. Solubilité de la chitine et du chitosane

La chitine possède un fort réseau de liaison hydrogène intra et intermoléculaire, qui fournit la propriété insoluble de ce biopolymère dans les solvants organiques et inorganiques communs [16]. Le dérivé le plus important de la chitine est le chitosane obtenu par désacétylation partielle de la chitine en milieu alcalin [64], ce biopolymère est composé de motifs N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine [65]. La présence de plusieurs groupements fonctionnels dans ce biopolymère, tels que les groupements hydroxyle et amine, fournit la flexibilité de substituer ou de modifier la structure moléculaire de ce biopolymère [66].

Chaque unité de D-glucosamine contient un groupement amine libre, ces groupements peuvent prendre une charge positive qui donne des propriétés importantes au chitosane, telles que la solubilité et la propriété antimicrobienne. Ces groupements forment un bon ligand chélateur capable de se lier à une variété d'ions métalliques et peuvent éliminer les anions colorants par attraction électrostatique. De plus, ces groupements amines peuvent être protonés, ce qui assure la solubilité du chitosane dans les solutions acides diluées [67–69].

La chitine est insoluble dans tous les solvants usuels tels que l'eau, les solutions acides et alcalines, les solvants organiques, etc. Mais elle est soluble dans les acides inorganiques hautement concentrés tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique. En outre, la solubilité de la chitine a été vérifiée dans de nombreux autres solvants tels que les acides dichloro et trichloro acétique, le mélange de N, N-diméthylacétamide DMA et de chlorure de lithium LiCl, le thiocyanate de lithium, l'hexafluoroisopropyl alcool, l'hexafluoracétone et la N-méthyl-2-pyrrolidone, etc. Bien que la dissolution de la chitine soit possible par ces solvants, beaucoup d'entre eux sont toxiques, corrosifs, nocifs ou difficilement dégradables [70–75].

Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques, par contre, il est soluble dans la plupart des solutions acides diluées telles que l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide formique, l'acide lactique, etc., en dessous de son pKa (pH = 6,5), et dans certains autres solvants tels que le diméthylsulfoxyde, l'acide β-toluène sulfonique et l'acide 10-camphorsulfonique [75–77].

De nombreux facteurs affectant la solubilité du chitosane sont décrits dans la littérature, principalement le degré de désacétylation, le pH de la solution, le poids moléculaire, la force ionique, la température, etc. [76].

Les modifications chimiques de la structure moléculaire de la chitine et du chitosane peuvent améliorer leur solubilité dans l'eau. Par exemple, la chitine greffée au polystyrène est soluble dans le diméthylsulfoxyde DMSO, le monométhyle chitosane est soluble dans l'eau, le chitosane O-alkylé est soluble dans le chloroforme, l'éthanol, l'eau et l'acide acétique, etc. [9,76].

La phosphorylation, la quaternisation et la carboxyméthylation du chitosane sont des méthodes de modification chimique qui améliorent significativement la solubilité de ce biopolymère dans différents solvants aux conditions ambiantes. Comme indiqué dans la littérature, le chitosane N-méthylène phosphonique est soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique. L'hybride chitosane-dendrimère, le N, N-dicarboxyméthyl chitosane, le N, O-carboxyméthyl chitosane et le chlorure de N - [(2-hydroxy-3-triméthylammonium) propyl] chitosane sont également solubles dans l'eau [76].

7. Domaines d'application du chitosane

Grâce à ses nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes, le chitosane peut être utilisé dans de nombreuses applications potentielles, y compris la biotechnologie, l'industrie alimentaire et la médecine. Il est largement utilisé dans les industries chimiques, dans la fabrication des membranes et dans le traitement des eaux usées en raison de la nature polycationique de ce biopolymère [66,67,78,79].

En outre, il a reçu une attention considérable pour ses applications commerciales dans l'agriculture, la cosmétique, la protection alimentaire, la fabrication du papier et l'ingénierie tissulaire [79–81], en plus, il a été montré qu'il peut être utiliser comme un excellent biomatériau pour la fabrication des pansements [82].

Les applications du chitosane sont nombreuses et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques. Il est entre autres biocompatible, biodégradable et non toxique. Ainsi, son coût de fabrication est peu élevé et contribue en plus à la valorisation des coproduits marins. A titre d'exemple, quelques propriétés utilisées dans les différents champs d'application du chitosane sont données dans le tableau 4.

Tableau 4. Principales applications du chitosane

Domaine d'application	Principales utilisations
Alimentaire	Agents de conservation, additifs (liant, émulsifiant), préservatifs (antioxydant, antifongique, antibactérien), emballages comestibles...
Santé	Fils de suture, pansements, bandages, encapsulation et relargage de médicaments, anticoagulants, accélérateur de cicatrisation, produits diététiques...
Agriculture	Stimulateur de la croissance des plantes, films biodégradables, fertilisants, enrobage de semence, clarification et stabilisation des vins...
Cosmétique	Agents hydratant, lotions, ingrédients pour formulation des dentifrices et des shampoings…
Industrie	Membranes filtrantes (films, fibres creuses, tubes), additifs pour pâtes et papiers…
Traitement des eaux	Agents floculant-coagulants, bactéricides, agents de désodorisation, adsorbants pour colorants et métaux lourds…

Ce biopolymère est devenu d'un très grand intérêt en tant que nouveau biomatériau fonctionnel de haut potentiel dans divers domaines [9]

II. Chimie assistée par microondes

Les nouvelles techniques d'extraction et de synthèse chimique telles que l'extraction par les fluides supercritiques ou la synthèse assistée par microondes sont désormais mises à contribution afin de pouvoir obtenir des extraits de qualité, avec un bon rendement et dans des délais plus courts par rapport à ceux des autres techniques traditionnelles.

La chimie assistée par microondes est une technique de plus en plus utilisée, plusieurs méthodes ont été développées et les travaux sur ce type d'extraction ne cessent de croître. Cette technique est à la fois simple à mettre en œuvre, rapide, efficace et sélective, ces critères constituent les caractéristiques principales d'une bonne technique d'extraction, en plus elle présente de nombreux intérêts mais aussi oblige à prendre quelques précautions [48].

Les premiers travaux utilisant la technique d'irradiation des microondes pour extraire des composés organiques ont été publiés en 1986 par Ganzler et al. [83] et Chen et al. [84]. L'extraction assistée par microondes regroupe deux procédés : l'extraction par solvant assistée par microondes, breveté par Paré et al. [85], et l'hydrodistillation par microondes sous vide, breveté par Archimex [86]. Depuis les premiers brevets parus au début des années 1990, plusieurs méthodes d'extraction assistée par microondes ont été développées.

La technique des microondes combinées à des techniques d'extraction classique ont apporté une solution de choix et ont permis de remédier aux problèmes du temps d'extraction souvent trop longs. Avec l'économie considérable de temps et d'énergie, la synthèse assistée par microondes peut être considérée comme faisant partie de la chimie verte. Surtout dans le cas des réactions de synthèse en phase sèche, c'est-à-dire en l'absence des solvants organiques habituels, qui sont toujours chers, toxiques et polluants [48,87,88].

1. Généralités sur les microondes

Les microondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde intermédiaire entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion, comme le montre la figure 6. Le terme de microonde provient du fait que ces ondes ont une longueur d'onde assez courte. Il s'agit donc des longueurs d'ondes allant approximativement de 1 mètre à 1 millimètre ce qui correspond à une bande de fréquence s'étendant de 300 MHz à 300 GHz [87,89].

La fréquence la plus utilisée est de l'ordre de 2,45 GHz correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours microondes domestiques ayant une puissance qui peut atteindre 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm [87,90].

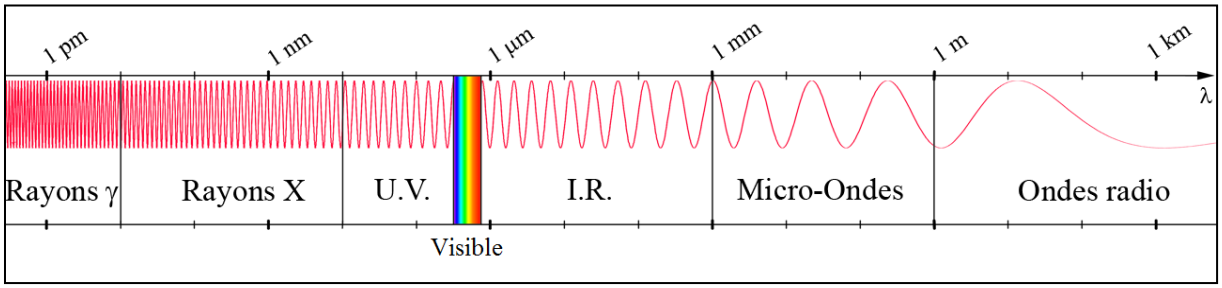


Figure 6. Spectre électromagnétique

L'existence des ondes électromagnétiques comme les microondes a été prédite en 1884 par James Clerk Maxwell à partir de ses fameuses équations de Maxwell [91]. Ces ondes électromagnétiques ont été mises en évidence pour la première fois par le physicien allemand Heinrich Rudolf Hertz en 1888 en construisant un appareil émettant des ondes radio [92].

2. Interaction microonde-matière

Dans le but de bien comprendre le comportement et les mécanismes d'action des microondes sur un matériau, il est nécessaire de considérer tout d'abord les concepts fondamentaux et l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière, en particulier les substances polaires [93].

Une onde électromagnétique peut être assimilée à un flux de particules sans masse appelées photons, elle résulte d'un champ magnétique et d'un champ électrique se propageant dans l'espace et variant dans le temps. La propagation de cette onde obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell [91].

Lorsqu'un matériau est irradié par une onde électromagnétique, plusieurs comportements sont possibles [44,93] :

- L'onde électromagnétique est transmise sans perte d'énergie, si le matériau est transparent,
- Une fraction de l'énergie de l'onde est absorbée, si le matériau est absorbant,
- L'onde est réfléchie, si le matériau est opaque.

L'origine de ces comportements est généralement liée à la nature de la matière qui est constituée de charges mobiles et de charges fixes pouvant s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ou

magnétique. Les matériaux dipolaires sont sensibles au champ électrique et réagissent en effectuant des mouvements, translation ou rotation, limités par les forces de liaison du milieu. Ces mécanismes finissent par un échauffement du matériau [87,93,94].

3. Principe du chauffage par microondes

Contrairement aux techniques traditionnelles de chauffage par convection ou conduction, l'utilisation des microondes implique une interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Il ne s'agit pas donc d'un transfert thermique, mais cette technique de chauffage par microondes résulte de la conversion de l'énergie d'une onde électromagnétique en chaleur au sein du matériau à chauffer [87,94,95].

Le mécanisme du chauffage par microondes repose sur le fait que les molécules polaires, telle que l'eau, ont des extrémités positives et négatives, c'est ce qu'on appelle des dipôles. Ces dipôles se trouvent généralement orientés au hasard, mais sous l'effet d'un champ électrique, les molécules s'orientent dans différentes direction en fonction du champ électrique, c'est la rotation dipolaire, figure 7. L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est ensuite transformée partiellement en chaleur. L'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est freiné par les forces d'interactions e²ntre les molécules. Ces forces vont s'opposer à la libre rotation des molécules et produire une sorte de friction, ce qui entraine par la suite un dégagement de chaleur [87,90,96,97].

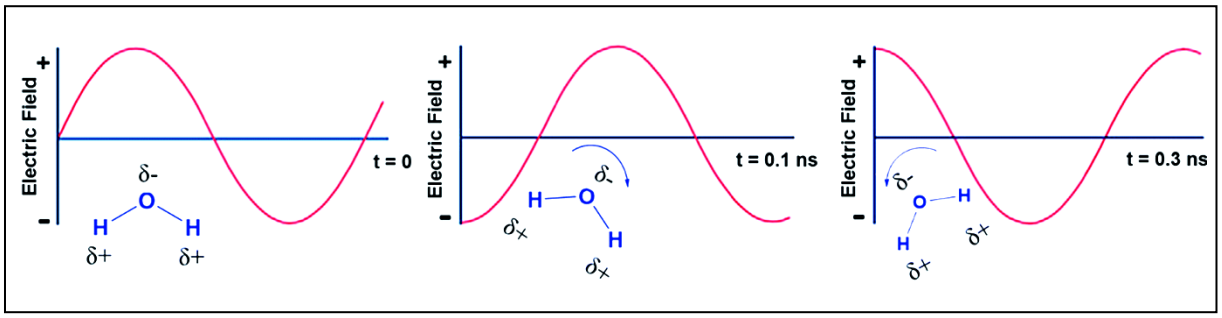


Figure 7. Mécanismes de chauffage par microondes, cas de la molécule d'eau

Lors du chauffage par microondes, le transfert de la chaleur est complètement inversé par rapport au chauffage classique. Le transfert de chaleur conventionnel se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du matériau, alors que lors du chauffage sous microondes, le volume traité devient lui-même une source de chaleur. On parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du matériau [89,96].

Dans une réaction chimique, les microondes vont activer directement les molécules qui possèdent un moment dipolaire. Le transfert d'énergie entre les microondes et les molécules est extrêmement rapide ce qui empêche les molécules du solvant de se relaxer complètement et d'atteindre l'équilibre thermique. Cela entraine un état d'hors-équilibre qui se traduit par un dégagement de la chaleur.

La synthèse assistée par microondes a trouvé ses premières applications en chimie organique, où certaines réactions se sont révélées 1000 fois plus rapides avec un chauffage par microondes qu'avec un chauffage à reflux. Actuellement, cette technique est utilisée dans des domaines très divers, non seulement dans la synthèse organique mais aussi dans la préparation des matériaux avancées et des nanomatériaux fonctionnels [96–98].

L'intérêt de cette technique réside dans le fait que la synthèse assistée par microondes entraîne une diminution remarquable du temps de réaction, ainsi qu'une amélioration importante des rendements et de la sélectivité de certains procédés de fabrication [87].

4. Four à microondes : composants et fonctionnement

Les fours à microondes ont été principalement utilisés dans des applications domestiques, éventuellement dans la cuisine pour le chauffage rapide d'aliments, par agitation des molécules d'eau qu'ils contiennent sous l'effet d'un rayonnement microonde. Mais depuis la fin des années 1990, les fours à microondes ont été largement utilisés dans les laboratoires de chimie pour activer et initier les réactions chimiques. La figure 8 illustre le schéma d'un four à microondes.

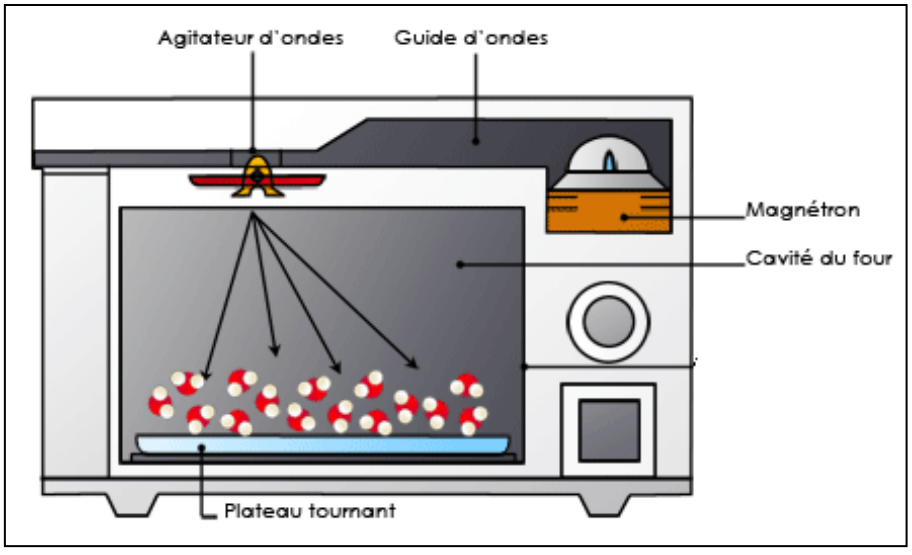


Figure 8. Schéma explicatif d'un four à microondes [99]

Le four à microondes comprend principalement : un générateur de microondes, un guide d'ondes et un brasseur d'ondes [44,94].

Les microondes peuvent être produites par de nombreux moyens (Magnétron, Klystron, Gyrotron) mais le magnétron est le plus utilisé dans le domaine des fours microondes. En effet, l'utilisation du magnétron est plus simple et son coût d'achat et d'utilisation est bien plus faible que celui des autres dispositifs. Le magnétron est un tube sous vide sans grille d'arrêt à géométrie cylindrique servant d'oscillateur. Il est principalement composé de deux électrodes : une cathode centrale, généralement en tungstène thorié, chauffée par un filament, et une anode massique et concentrique, généralement en cuivre, dans laquelle sont creusées plusieurs cavités résonnantes, dans l'une de ces cavités, une antenne permet de transmettre les microondes à un circuit extérieur.

Deux aimants permanents à chaque extrémité du tube, produisant un champ magnétique continu et perpendiculaire à l'axe anode/cathode, ce champ magnétique donnera aux électrons un mouvement circulaire autour de la cathode. Le croisement entre le champ magnétique et le champ électrique crée un champ électromagnétique. Les microondes sont ainsi créées suite au mouvement des électrons qui viennent frapper contre la cavité résonnante.

Le guide d'ondes a pour rôle d'attirer les microondes par une antenne et les émettre dans un guide d'ondes qui va tout simplement les orienter vers l'intérieur du four.

Le brasseur d'onde a pour rôle de répartir les microondes à l'intérieur de la cavité du four. Il s'agit d'une sorte d'hélice munie de pales ou encore une sorte de ventilateur métallique qui, en tournant doucement, réfléchit les microondes. Il permet ainsi d'homogénéiser le chauffage à l'intérieur du four et d'assurer une dispersion uniforme des microondes dans la cavité du four. Le brasseur d'onde peut être remplacé dans certain four à microondes par une plaque tournante.

Les microondes produites passent à travers un guide d'ondes qui les apporte jusqu'à un agitateur d'ondes positionné dans le haut du four, celui-ci les diffuse au sein de la cavité du four. Elles vont ensuite pénétrer à l'intérieur des objets et c'est à ce moment-là que le chauffage a lieu. Le métal des parois réfléchit les microondes, pour permettre à l'objet d'être chauffé de tous les côtés, notamment à l'aide de la plaque tournante.

III. Pollution et effets sur l'environnement et sur la santé humaine

La pollution est un aspect de la dégradation de l'environnement par l'introduction, d'une façon directe ou indirecte, dans l'eau, l'air ou le sol des substances extérieures n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraine un déséquilibre de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. Il existe plusieurs types de pollution : pollution de l'eau, pollution de l'air et pollution du sol.

Pollution de l'eau : La pollution de l'eau correspond à toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants. Cette pollution est due principalement aux activités humaines qui entraînent la dégradation de la qualité de l'eau.

Pollution de l'air : La pollution de l'air ou encore la pollution atmosphérique est un phénomène qui correspond à l'émission de polluants, sous forme de gaz ou de particules fines, dans l'atmosphère.

Pollution du sol : La pollution du sol est un phénomène perturbateur pour de nombreux écosystèmes, elle menace véritablement la qualité de vie des êtres humains, des animaux et des plantes, car ces derniers rentrent en contact avec des substances toxiques, métaux lourds, matières organiques, pesticides…, à travers l'alimentation ou les eaux souterraines.

1. Pollution due aux métaux lourds

Les métaux lourds sont généralement définis comme tout élément métallique naturel dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm^3,ce qui est le cas pour la plupart des métaux de transition [100]. Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Ces éléments sont présents naturellement en très faibles quantités que ce soit dans l'eau, le sol ou l'air. Ils correspondent aux métaux ou éléments métalliques qui sont présents dans la croûte terrestre à des concentrations inférieures à 0,1 %. L'ensemble de ces éléments constitue seulement 0,6 % du total, tandis que les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P, Mn) représentent 99,4 %.

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : L'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le

manganèse, le nickel, le plomb et le zinc. L'utilisation de ces métaux lourds est strictement réglementée et même interdite dans certaines applications industrielles. De même, leur rejet dans l'environnement après utilisation doit être évité ou contrôlé.

1.1. Toxicité des métaux lourds et impact sur la santé et l'environnement

En plus de leurs persistances dans l'environnement, les métaux lourds présentent une forte toxicité, même à faibles concentrations, vis-à-vis des organismes vivants. Cette toxicité est essentiellement due à leur non dégradabilité et à leurs capacités de se concentrer le long de la chaîne trophique et de s'accumuler dans certains organes des organismes vivants [101,102].
La toxicité des métaux lourds ne dépend pas seulement de la concentration totale de l'élément mais aussi de sa forme chimique, sa réactivité et sa mobilité avec les autres composants de l'écosystème.

La quantité des métaux lourds absorbée par le corps humain influe directement sur sa santé. Elle peut présenter soit une toxicité aiguë soit une toxicité due à un effet cumulatif. Ces métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et les mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, etc. [103,104]

Les êtres humains sont exposés aux métaux lourds soit par inhalation des polluants aériens, soit par consommation des eaux contaminées ou par l'exposition à des sols contaminés par des déchets ménagers et industriels [103].

L'intoxication par certains métaux lourds, tels que le mercure et le plomb peuvent aussi provoquer des problèmes d'auto-immunités. Cela peut conduire à des affections articulaires, des problèmes rénaux, nerveux, circulatoires etc. [104] .

L'accumulation et la persistance des métaux lourds dans l'environnement peuvent se répercuter sur la bonne croissance des organismes vivants (animaux, microorganismes). Ils ont un impact direct ou indirect sur environnement.

Dans le milieu aquatique, les métaux lourds provoquent un retard du développement des embryons, et causent des malformations et une mauvaise croissance chez les poissons, les mollusques et les crustacés. La contamination de la faune par ces éléments entraîne des problèmes sérieux de santé et conduit à un risque de bioaccumulation des métaux toxiques dans

les organes de certaines espèces aquatiques. Ils peuvent ainsi atteindre des taux élevés dans certaines espèces consommés par l'homme [105–109].

Les métaux lourds ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson [101,105,109].

Concernant les sols, l'utilisation des engrais, des pesticides et d'autres produits chimiques agricoles riches en métaux lourds peut se répercuter sur la croissance de certaines plantes, ainsi que sur la qualité des produits agroalimentaires, puisque ces sols sont contaminés et par la suite impropres aux cultures destinées à la consommation humaine [100,110–112]. Les principaux effets des ions métalliques étudiés, sur la santé et l'environnement sont mentionnés dans le Tableau.5.

Tableau.5. Principaux effets des ions métalliques étudiés sur la santé et l'environnement

Métaux	Effets sur la santé	Effets sur l'environnement
Argent	▪ Peut causer des anomalies cardiaques ; ▪ Peut endommager le cerveau et le système nerveux.	▪ Les composés d'argent sont surtout toxiques aux espèces aquatiques.
Cuivre	▪ Peut causer des irritations au nez, à la bouche et aux yeux ; ▪ Peut provoquer des maux de tête, d'estomac, des vomissements et des diarrhées ; ▪ A des fortes concentrations, il peut endommager le foie et les reins.	▪ Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés ; ▪ Diminue l'activité des microorganismes et des vers de terre.
Nickel	▪ Entraine l'allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture ; ▪ Les composés du nickel sont cancérigènes pour le nez et le poumon.	▪ Peut endommager les plantes ; ▪ Peut diminuer le taux de croissance des algues.
Plomb	▪ Perturbe le système nerveux et les reins; ▪ Perturbe la biosynthèse de l'hémoglobine et entraine l'anémie ; ▪ Augmente la pression artérielle ; ▪ Cause des dommages au cerveau ; ▪ Diminue la capacité d'apprentissage des enfants.	▪ Peut inhiber l'activité microbienne dans la décomposition de la matière organique ; ▪ Le plomb est toxique pour les plantes, les animaux et les microorganismes.

1.2. Normes et réglementation

Face à la réglementation de plus en plus stricte, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents, généralement riches en métaux lourds, avant de les réintroduire dans le milieu naturel.

Les métaux lourds sont aujourd'hui les polluants prioritaires et deviennent l'un des problèmes environnementaux les plus graves. L'établissement des seuils limites et normes concernant les métaux lourds présente un intérêt particulier du fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. La toxicité de ces éléments a conduit les autorités publiques à réglementer les rejets industriels en fixant des teneurs limites.

Les ressources naturelles en eau au Maroc sont parmi les ressources les plus faibles au monde, le potentiel des ressources en eaux naturelles est évalué à 22 milliards m^3/an, communément admis comme seuil critique indiquant l'apparition de crise latente d'eau. A cette limitation de réserve en eau s'ajoute le problème de la dégradation de la qualité de l'eau suite à l'augmentation de la pollution [113].

En vue de contrôler et de maîtriser ces problèmes, le Maroc a mis en place un arsenal législatif et réglementaire constituée de la loi n° 10-95 sur l'eau et ses textes d'application qui prévoient certaines dispositions réglementaires des rejets liquides. Ainsi pour lutter contre la pollution et préserver par la suite les ressources en eau, la loi n°10-95 sur l'eau a instauré deux instruments [113] :

- Instrument autorisation de déversement qui fixe les valeurs limites de rejet
- Instrument financier en application du principe pollueur/ payeur

Les valeurs limites de rejets VLR sont des valeurs limites de certains paramètres indicateurs de la pollution dont le non-respect entraine une dégradation de la qualité de l'eau. Ces valeurs peuvent êtres générales ou spécifiques à certaines activités domestiques ou industrielles.

Avec le développement socio-économique du Maroc, la législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. Le Maroc est doté d'une réglementation sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le Tableau 6 précise les limites réglementaires de certains métaux lourds.

Tableau 6. Valeurs limites générales de rejet applicables aux rejets des eaux usées, et valeurs limites spécifiques de rejet de la branche galvanisation à chaud relevant de l'activité du traitement de surface [113,114]

Eléments	Valeur limite générale du rejet (mg/l)			Valeurs limites spécifiques du rejet (mg/l) (galvanisation à chaud / traitement de surface)		
	Valeur	B.O	Date d'effet	Valeur	B.O	Date d'effet
Antimoine	0,3	N°6199 **28/10/ 2013**	Janvier 2018	-	N° 5836 **06/05/2010**	Août 2011
Argent	0,1			-		
Arsenic	0,1			-		
Baryum	1			-		
Cadmium	0,25			1		
Cobalt	0,5			-		
Cuivre total	2			4		
Mercure total	0,05			-		
Plomb total	1			1		
Chrome total	2			6		
Chrome VI	0,2			-		
Etain total	2,5			-		
Manganèse	2			-		
Nickel total	5			5		
Sélénium	0,1			-		
Zinc total	5			10		
Fer	5			20		

Face à ce problème sérieux de pollution, des pratiques environnementales doivent être implantées dans les entreprises qui engendrent des rejets contaminés en métaux lourds visant la prévention de la pollution de l'environnement et de la nappe phréatique.

2. Pollution industrielle

La pollution industrielle désigne la part de la pollution de l'environnement directement induite par les activités industrielles quand elle introduit des polluants toxiques, chimiques ou organiques, biologiques et physiques, affectant de manière plus ou moins importante le fonctionnement et l'équilibre de l'écosystème. Ces polluants sont généralement les métaux lourds, les toxines organiques, les matières azotées, les huiles et les graisses, les matières phosphorées, les matières organiques et les matières en suspension.

2.1. Sources de la pollution industrielle au Maroc

D'après le Secrétariat d'Etat auprès du Ministère de l'Energie, des Mines et du Développement Durable, les filières industrielles les plus polluantes au Maroc sont principalement :

- Les industries de transformation ;
- Les mines et carrières ;
- Le secteur artisanal (tannerie et dinanderie) ;

- Le bâtiment et les travaux publics ;
- L'industrie de l'énergie, du stockage et de la distribution des hydrocarbures (raffinerie Samir).

Les industries marocaines de transformation sont organisées en cinq secteurs : chimie et parachimie, agroalimentaire, textile et cuir, mécanique et métallurgie et finalement électricité et électronique. Concernant l'activité artisanale, elle est considérée comme le secteur d'activité le plus polluant, elle comprend les tanneries, les dinanderies, les poteries et les zelliges et finalement les textiles et la confection.

Les industries chimiques et para-chimiques, notamment celles qui transforment les phosphates, sont les sources les plus importantes des rejets liquides. Les industries du cuir et du textile rejettent des quantités d'eau relativement faibles mais très riches en polluants toxiques, surtout les tanneries par les rejets de chrome et de sulfure, et les dinanderies par les rejets de cuivre, argent et nickel.

2.2. Dinanderie : Généralités, procédés de fabrication et rejets

2.2.1. L'art de la dinanderie

La dinanderie est la technique qui consiste à mettre en forme les métaux en feuille et à la refermer sur elle-même à l'aide d'un marteau pour former différents pièces (vase, plat, verseuse). Le dinandier est l'artisan qui façonne et fabrique des objets décoratifs et utilitaires par martelage des feuilles en cuivre rouge et jaune, en étain, en maillechort, en argent ou encore en bronze. Actuellement, la dinanderie apparaît beaucoup plus dans le domaine décoratif où elle permet la réalisation de fontaines, baignoires, miroirs, vasques, luminaires et divers petits objets.

2.2.2. Traitement des surfaces par dépôt électrolytique

Le traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour effet de modifier l'aspect de la surface d'un matériau ainsi que ses propriétés physiques et chimiques, afin de lui conférer de nouvelles propriétés comme la résistance à la corrosion, la résistance à l'usure, l'augmentation de la dureté, et de l'adapter à des conditions d'utilisation données.

Les traitements de surface par dépôt électrolytique sont basés sur le principe de l'électrolyse, ce dernier se réalise dans une cuve contenant un électrolyte dans lequel sont plongées deux électrodes reliées à un générateur de courant continu. Le dépôt électrolytique se réalise à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des additifs visant à améliorer la qualité du produit, comme la dureté et la brillance. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité du courant circulant dans la cellule d'électrolyse où la pièce à revêtir constitue la cathode ainsi que l'anode peut être un matériau inerte ou encore un barreau du métal à déposer.

Le dépôt électrolytique est le procédé du traitement de surface utilisé par les dinanderies, il consiste à déposer une couche d'un métal sur un article artisanal et de lui conférer un aspect visuel agréable tout en améliorant ses propriétés. Dans les dinanderies, après la fabrication de la pièce, la surface de cette dernière subit différents traitements pour la finition des objets.

- Le dégraissage puis le rinçage : c'est une étape de préparation de la surface aux différents dépôts et revêtements. Dès leur réception, les pièces sont traitées par une solution électrolytique pendant quelque minutes afin d'enlever toute trace des matières grasses, puis rincées dans un cascade de bac d'eau pour éliminer toutes sortes d'impuretés.
- Le cuivrage : c'est l'opération du revêtement de la surface de la pièce par le cuivre. Les pièces à traiter sont immergées dans un bain électrolytique, généralement le sulfate de cuivre, à faible intensité de courant électrique. L'anode est constituée d'une plaque de cuivre ainsi que la pièce à revêtir représente la cathode.
- Le nickelage : c'est l'opération du revêtement de la surface de la pièce par le nickel. Les pièces à traiter sont immergées dans un bain électrolytique généralement des sels de nickel (sulfate ou chlorure) sous un courant électrique. L'anode est constituée de nickel ainsi que la pièce à revêtir joue le rôle de la cathode.
- L'argenture : c'est une opération qui consiste à déposer une couche mince d'argent sur la surface des pièces à revêtir. Les pièces à traiter sont immergées dans un bain électrolytique de sels d'argent à faible intensité de courant électrique. L'anode est constituée d'une plaque d'argent ainsi que la cathode est constituée par la pièce à argenter.

2.2.3. Rejets de la dinanderie

Par les différents produits chimiques qu'elles utilisent dans son procédé de traitement de surface, les dinanderies génèrent un certain volume de rejets dont la composition chimique peut présenter un degré de toxicité relativement dangereux à la fois pour l'homme et pour

l'environnement. Les rejets de la dinanderie sont classés en deux grands types : les effluents liquides et les déchets solides.

Les effluents liquides les plus pollués sont les eaux issues des opérations de rinçage, effectuées après chaque traitement de surface, les contaminants sont principalement constitués de métaux lourds (Cu, Ni, Ag et très rarement l'or Au) et des cyanures.

Concernant les déchets solides, ils sont constitués des chutes de la matière première, feuilles des métaux, y compris les copeaux de toutes les opérations mécaniques, ainsi que les sciures de bois utilisées pour le séchage des pièces lors du polissage et du traitement de surface, la sciure de bois est contaminée par les métaux lourds issus des eaux de rinçage et les huiles et les hydrocarbures provenant du polissage.

IV. Techniques d'élimination des ions métalliques toxiques

Les effluents liquides issus des activités industrielles contiennent le plus souvent des polluants organiques et inorganiques et surtout des ions métalliques toxiques. La plupart du temps, ces ions toxiques, nuisibles à l'homme et à l'environnement, sont éliminés soit par les méthodes physico-chimiques, pour les concentrations les plus élevées, soit par les échangeurs d'ions sélectifs pour les concentrations les plus faibles. Les métaux lourds sont le plus souvent éliminés par adsorption en utilisant des matériaux naturels. A cet effet, une étude approfondie des aspects théoriques du processus d'adsorption est nécessaire.

1. Aspects théoriques du processus d'adsorption

1.1. Généralités sur l'adsorption

La technique de séparation par adsorption constitue actuellement une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est généralement utilisée pour récupérer des molécules indésirables d'un fluide dispersées dans un solvant. Ce processus est largement utilisé pour la séparation et la purification des liquides dans différents domaines.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide appelés adsorbats se fixent sur une surface d'un solide appelé adsorbant, selon divers processus grâce aux interactions physiques et chimiques. Elle est aussi définie comme étant un processus résultant d'une accumulation nette des molécules d'un fluide à l'interface d'un solide. Le terme adsorption ne précise pas la nature de la réaction entre les solutés et le solide. C'est un

phénomène qui regroupe plusieurs mécanismes tels que la complexation à la surface du solide, l'échange ionique et la diffusion [115,116].

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces mises en jeu entre l'adsorbat et la surface du solide, une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de distinguer deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [116,117].

L'adsorption est de type physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes du solide et les molécules du fluide. Il s'agit d'un processus mettant en jeu des forces non spécifiques de type Van Der Waals ; qu'elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés [116,118,119]. Ce phénomène est complètement réversible et favorisé à des faibles températures. Aucune altération chimique des molécules adsorbées n'est observée.

La chimisorption est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique qui peuvent être des liaisons covalentes ou ioniques très fortes, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [115,116].

La chimisorption est caractérisée par une énergie d'adsorption plus élevée (> 40 KJ/mol), elle est favorisée par des températures élevées qui génèrent de fortes énergies d'adsorption rendant le processus irréversible. Ce type d'adsorption est beaucoup moins rapide que la physisorption. Le Tableau 7 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

Tableau 7. Distinction entre l'adsorption chimique et physique

Propriété	Chimisorption	Physisorption
Types de liaison	Liaison chimique	Liaison de Van Der Waals
Désorption	Difficile	Facile
Cinétique	Réaction lente, irréversible	Réaction rapide, réversible
Energie d'activation	Energie d'activation élevée	Energie d'activation faible
Couches formées	Uniquement monocouche	Mono ou multicouches
Température du processus	Plus élevée	Relativement basse

Plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour favoriser le phénomène d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'un métal ou d'une molécule à piéger est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. En plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse facilement atteindre le site d'adsorption [115]. Ce phénomène est fortement influencé par la structure de la molécule à éliminer : surface, solubilité, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarité [120].

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption entre les différents constituants du mélange et réduire par la suite la capacité unitaire d'adsorption. A cet effet, ce phénomène d'adsorption dépend principalement des caractéristiques de l'adsorbat et de l'adsorbant ainsi que les paramètres physicochimiques suivants [120–122] :

- La nature chimique des molécules de l'adsorbat, leurs concentrations et leurs poids moléculaires ;
- La solubilité, la température et le pH du milieu ;
- La surface spécifique, la porosité et la taille de particules adsorbantes ;
- La nature de charges électrostatiques des molécules du soluté (adsorbat) et des sites actifs du solide adsorbant ;
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- Le rapport solide / liquide et la vitesse d'agitation.

1.2. Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption des métaux lourds sur des matériaux naturels sont très nombreux. Les principaux mécanismes de rétention de ces éléments par une surface réactive sont : l'échange d'ions, la complexation et la précipitation. Ces processus peuvent intervenir simultanément, rendant alors la description du phénomène très difficile [123].

Malgré le grand nombre de publications faisant référence à l'adsorption des ions métalliques sur le chitosane, la plupart d'entre elles ne mettent pas le point sur le mécanisme de fixation mis en jeu pour l'élimination de ces ions [124]. Cependant, il est admis que les groupements amines sont les principaux sites actifs envers les ions métalliques. Ces sites actifs peuvent réagir avec les ions métalliques à travers différents mécanismes, en fonction des conditions expérimentales principalement le pH du milieu réactionnel [125].

En effet, le chitosane est soluble uniquement en milieu acide par protonation des groupements amines selon l'équilibre suivant :



La protonation de ces groupements est principalement contrôlée par le pKa du chitosane, qui est de l'ordre de 6,3 [126]. Cette propriété est très intéressante pour comprendre et expliquer le mécanisme de rétention des ions métalliques sur le chitosane. Il a été rapporté que pour un pKa proche de 6,3 ; la majorité des groupements amines sont protonés et font du chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée [76].

Lorsque le pH est inférieur au pKa, le chitosane se dissout par protonation des groupements amines ce qui introduit une compétition entre les protons et les cations métalliques limitant ainsi la performance d'adsorption des ions. Les solutions acides confèrent au chitosane un caractère cationique, et par conséquent le potentiel d'attirer des ions métalliques par attraction électrostatique [127].

Par contre, quand le pH se rapproche du pKa du chitosane, les groupements amines ne seront plus protonés et le doublet électronique libre de l'azote est susceptible de se lier aux cations métalliques à des pH proches de la neutralité par des mécanismes de chélation [125,127].

Très peu d'études ont été publiées sur les mécanismes de fixation impliqués dans l'adsorption des ions métalliques sur le chitosane et les études déjà réalisées sont restreintes à l'élimination du cuivre par ce biopolymère. Pour interpréter le mécanisme de fixation sur le chitosane, deux hypothèses ont été proposées, fixation par pontage ou fixation par pendant [5,67,124,128–130] :

La fixation par pontage : encore appelée " bridge model ", suppose que l'ion métallique est lié avec deux groupements amines d'une même chaîne ou de chaînes opposées. La sphère d'hydratation étant complétée par la contribution de deux groupements hydroxyles du chitosane ou encore de la sphère d'hydratation.

La fixation par le pendant : encore appelée "pendant model", qui considère que l'ion métallique est lié à un groupement amine tel un pendentif, le reste de la sphère de coordination étant complétée par la contribution de deux groupements hydroxyles du chitosane. La figure 9 illustre la structure du complexe cuivre avec le chitosane selon les deux modèles [128].

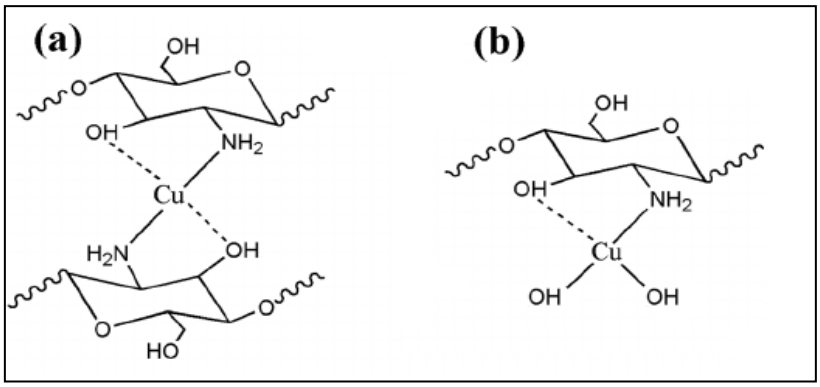


Figure 9. Structure des complexes de cuivre avec le chitosane selon les deux modèles, Bridge Model (a) et pendant model (b)

2. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation existant à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes, les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et modèle de Brunauer, Emmett et Teller BET. Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches, par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches [117,131].

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité d'adsorption maximale d'un matériau ainsi que la constante d'adsorption qui caractérise les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption sont déterminées expérimentalement en mettant en contact l'adsorbant et les ions métalliques ou les molécules à éliminer. En faisant varier la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs données expérimentales qui peuvent ensuite être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations à une température donnée.

2.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption se produit sur des sites d'adsorption déterminés et identiques sous certaines conditions de validité, tous les sites de surface ont la même réactivité. On considère alors que les molécules adsorbées s'organisent en monocouche et que toutes ces molécules n'interagissent pas entre elles. C'est le modèle le plus

utilisé pour modéliser les résultats trouvés au cours de l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse [115,116,132].

Généralement la théorie du Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [132] :

- L'existence des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- La molécule adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Une seule molécule peut s'adsorber par site ;
- Chacun de ces sites à la même affinité pour le soluté en solution ;
- L'interaction entre les molécules adsorbées est négligée ;
- Les sites d'adsorption sont énergiquement équivalents ;
- L'adsorption se fait en monocouche et la réaction est réversible.

L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante [132] :

$$\boldsymbol{q_e = \frac{b \times q_m \times C_e}{1 + b.C_e}} \quad (\mathbf{3})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne la relation suivante :

$$\boldsymbol{\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m}.C_e + \frac{1}{(K_L.q_m)}} \quad (\mathbf{4})$$

On obtient l'équation d'une droite de pente 1/ q_m et d'ordonnée à l'origine 1/ (K_L .q_m), avec :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L) ;

C_0: concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g) ;

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L, défini par Weber et al. [133] comme suit :

$$\boldsymbol{R_L = \frac{1}{(1 + K_L.C_0)}} \quad (\mathbf{5})$$

Si R_L >1 l'adsorption est défavorable ;

Si 0 < R_L <1 l'adsorption est favorable ;

Si R_L = 1 l'isotherme d'adsorption est linéaire ;

Si R_L = 0 l'adsorption est irréversible.

2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle semi empirique permettant de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes où les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées [116,134].

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = K_f . C_e^{1/n} \quad (6)$$

Avec :

q_e : quantité du métal adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mg/L) ;

1/n, K_F : constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption.

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Si le modèle de Freundlich est vérifié, nous obtenons une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine égale à log K_F.

3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption exprime l'évolution du phénomène d'adsorption des contaminants sur la surface adsorbante en fonction du temps. Autrement dit, elle décrit la vitesse de réaction qui permet la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est un paramètre crucial qui est pris en compte pour l'évaluation des performances de l'adsorbant choisi. En effet, un bon adsorbant ne devrait pas seulement avoir une capacité d'adsorption élevée, mais aussi une vitesse d'adsorption logiquement rapide.

Ce processus d'adsorption atteint son équilibre relativement rapidement, mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures. La prédiction de la cinétique d'adsorption est donc nécessaire pour la conception industrielle des colonnes d'adsorption, les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre et ceux issus du modèle de diffusion intra-particule.

3.1. Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre est très utilisé pour prédire la cinétique d'adsorption des polluants sur plusieurs types d'adsorbant. Pour ce modèle, Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par l'équation suivante [135] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Avec :

k_1 est la constante d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1}) ;

q_e et q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t respectivement (mg/g).

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

L'application de ce modèle permet de déterminer la quantité adsorbée à l'équilibre et la constante de vitesse du premier ordre.

La capacité d'adsorption instantanée est donnée par l'équation :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (10)$$

Avec :

q_t: quantité de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à un temps t (mg/g) ;

C_0: concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

C_t: concentrations de l'adsorbat à l'instant t (mg/L) ;

V: volume de l'adsorbat (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

3.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est décrit par l'équation suivante [136] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Avec :

k_2 est la constante d'adsorption du pseudo-second ordre (g/mg.min) ;

q_e et q_t sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t respectivement (mg/g).

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\frac{\boldsymbol{t}}{\boldsymbol{q_t}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{k_2} \times \boldsymbol{q_e}} + \frac{\boldsymbol{t}}{\boldsymbol{q_e}} \qquad (\mathbf{12})$$

Chapitre II :

METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane

1. Extraction de la chitine

La chitine a été obtenue après déminéralisation des carapaces de crevettes en utilisant une solution relativement diluée d'acide HCl, pendant un temps suffisant pour éliminer les carbonates de calcium $CaCO_3$, puis une déprotéinisation par un traitement alcalin en utilisant une solution de NaOH de concentration diluée, pendant un temps suffisant pour dissoudre les protéines liées à la chitine. Après ces deux étapes, et dans le but d'éliminer les pigments associés à la chitine, une étape de décoloration a été effectuée en trompant la chitine ainsi obtenue dans une solution d'acétone pendant 10 min. Le mélange obtenu a été filtré, lavé soigneusement puis séché dans une étuve à 80 °C pendant une nuit.

La chitine est insoluble dans les acides et les bases dilués, dans l'eau, l'acétone et d'autres solvants organiques usuels. Cette propriété a permis de faire une estimation de la teneur en chitine. La calcination de la chitine permet d'évaluer la quantité de minéraux restant et d'en déduire par différence la quantité de chitine.

2. Extraction du chitosane

La chitine obtenue a été désacétylée par un traitement alcalin en utilisant une solution concentrée de NaOH, pendant un temps suffisant pour transformer la chitine en chitosane, le mélange ainsi obtenu a été filtré, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité puis séché dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. La désacétylation de la chitine a été évaluée par la détermination du degré de désacétylation du produit obtenu.

Généralement, le processus d'extraction de la chitine et du chitosane s'effectue selon l'organigramme présenté dans la figure 10. Deux méthodes d'extraction ont été utilisées :

Une extraction classique en utilisant un système de chauffage conventionnel, il s'agit du chauffage à reflux ;

Une extraction assistée par microondes, dans laquelle le chauffage conventionnel a été remplacé par un chauffage sous irradiation microondes. En outre, une étude approfondie de cette nouvelle méthode a été faite et l'effet des paramètres affectant l'efficacité de l'extraction a été étudié, il s'agit principalement de la concentration de la solution acide et alcaline, du temps de réaction et de la puissance d'irradiation.

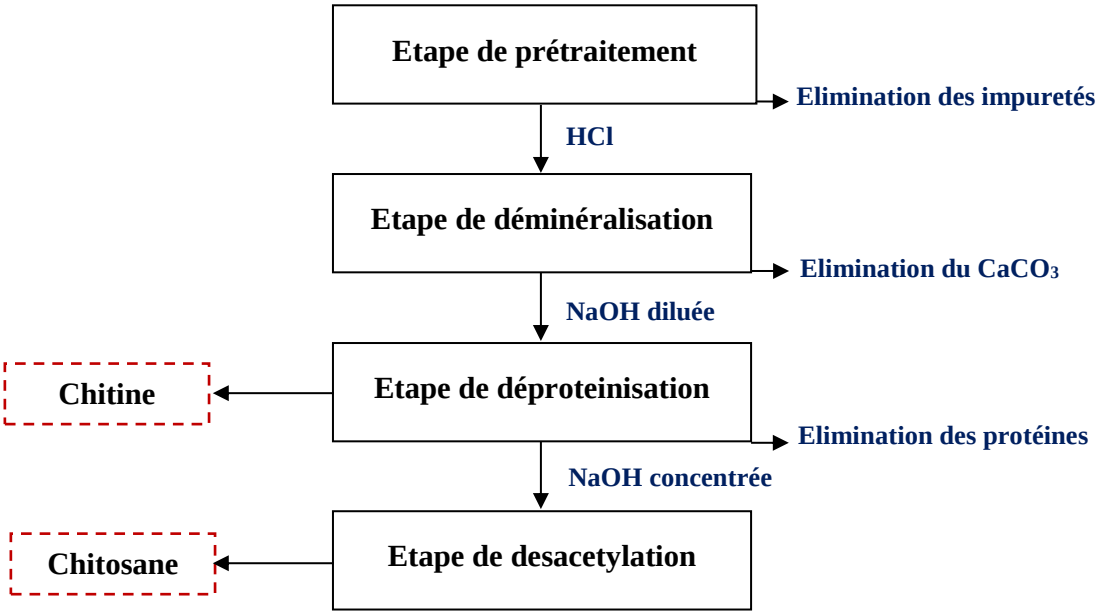


Figure 10. Les étapes du processus d'extraction de la chitine et du chitosane

L'extraction assistée par microondes a été réalisée dans un four à microondes domestique, équipé d'une plaque tournante et d'une plage de puissance de 90-650 W. La figure 11 représente un schéma explicatif de l'extraction assistée par microondes de la chitine et du chitosane.

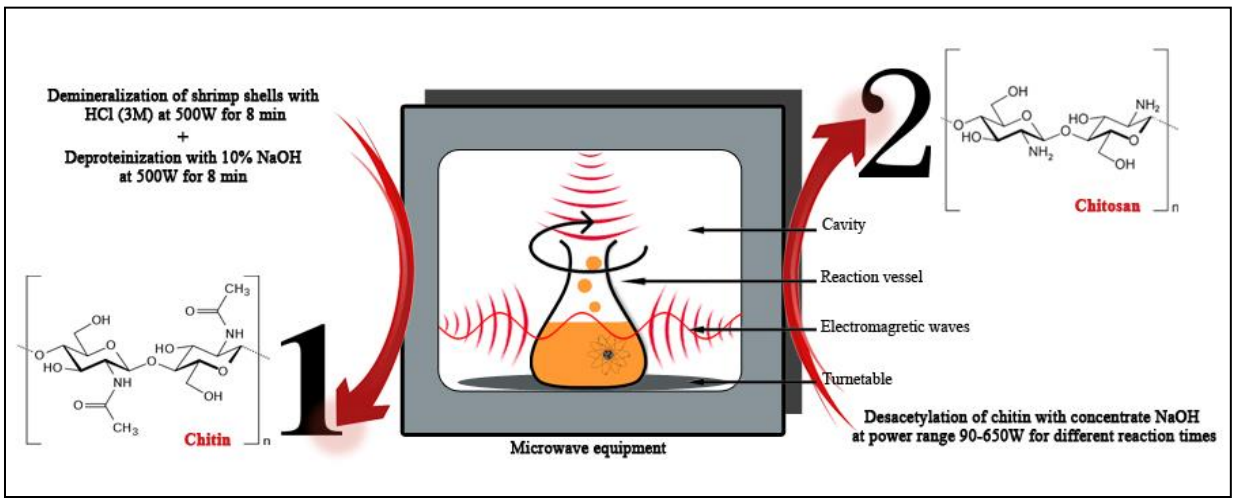


Figure 11. Schéma explicatif de l'extraction assistée par microondes de la chitine et du chitosane

3. Détermination du degré de désacétylation DD %

Dans cette étude, le degré de désacétylation a été déterminé par les méthodes spectroscopiques, il s'agit de la spectroscopie infrarouge et/ou la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.

3.1. Détermination du degré de désacétylation par spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge a été largement utilisée pour déterminer le degré de désacétylation du chitosane, plusieurs bandes d'adsorption ont été utilisées par différents chercheurs.

Selon Baxter et al. [137], le degré de désacétylation du chitosane a été calculé en utilisant l'aire de la bande d'absorption à 1655 cm^{-1} correspondant au groupement amide I et celle de la bande à 3450 cm^{-1} correspondant au groupement OH. Le degré de désacétylation a été calculé en appliquant l'équation suivante :

$$\mathbf{DD\ \% = 100 - [(A_{1655}/A_{3450})\ x\ 115]} \qquad \mathbf{(13)}$$

Les bandes d'absorption à 1320 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} ont été largement choisies pour mesurer le degré d'acétylation DA, sachant que :

$$\mathbf{DD\ \% = 100 - DA\ \%} \qquad \mathbf{(14)}$$

Selon Brugnerotto et al. [138], le degré d'acétylation a été déterminé en utilisant les bandes d'adsorptions à 1420 cm^{-1} comme bande de référence et la bande d'amide III à 1320 cm^{-1} selon l'équation suivante :

$$\mathbf{A_{1320}/A_{1420} = 0{,}3822 + 0{,}03133\ DA} \qquad \mathbf{(15)}$$

Selon l'étude de Czechowska-Biskup et ses collaborateurs, le degré de désacétylation obtenu à partir du rapport A_{1320} / A_{1420} était en accord avec le degré de désacétylation déterminé à partir des spectres RMN ^{1}H et ^{13}C[139]. De ce fait, le degré de désacétylation du chitosane, dans cette étude, a été estimé par l'équation de Brugnerotto.

3.2. Détermination du degré de désacétylation par spectroscopie RMN ^{1}H

Le chitosane extrait a été analysé par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en utilisant un spectromètre Bruker (300 MHz).

Les échantillons de chitosane ont été préparés en dissolvant 10 mg du chitosane dans 1 mL de solution de CD_3COOD / D_2O à 2 % (v/v), le mélange a été agité jusqu'à la dissolution complète du chitosane. Après dissolution, environ 1 mL de la solution dissoute a été transféré dans un tube à RMN et l'analyse a été effectuée à 70 °C.

Le degré de désacétylation est calculé en utilisant les intégrales du pic de (H1-D, δ ≈ 5,2) et du pic des trois protons du groupement acétyle (H-Ac, δ ≈ 2,4) selon l'équation de Lavertu et al. [140] :

$$DD\% = \left(\frac{H1D}{H1D + \frac{HAc}{3}} \right) \times 100 \quad (\mathbf{16})$$

II. Etude de l'adsorption des ions métalliques

Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode discontinu. En effet, l'étude cinétique d'adsorption des ions métalliques sur le chitosane a été réalisée en prenant une série de suspensions de masse 0,1 g du chitosane dans 10 mL de solution de concentration 350 mg/L en ion métallique et pour des temps de contact allant de 5 à 240 minutes, tout en maintenant l'agitation magnétique constante. A des temps prédéterminés, chaque suspension est filtrée en utilisant un papier filtre de diamètre des pores de 0,45 µm et le filtrat sera analysé par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES afin de déterminer la concentration résiduelle en ion métallique étudié.

D'autres essais ont été effectués dans le but d'étudier l'effet des paramètres influençant la capacité et le taux d'adsorption, tels que le pH (allant de 3 à 7), la dose du chitosane (allant de 0,05 à 1 g), le degré de désacétylation (allant de 50 à 85 %) ainsi que la concentration initiale en ions métalliques (100, 350 et 500 mg/L).

Les solutions synthétiques, d'argent, de cuivre, de nickel et de plomb ont été préparées à partir des nitrate d'argent, sulfate de cuivre, nitrate de nickel et nitrate de plomb respectivement.

III. Techniques de caractérisation et d'analyse de la chitine et du chitosane

1. Spectroscopie infrarouge IRTF

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse vibrationnelle qui se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier des matériaux de nature organique ou minérale. Sous l'effet du rayonnement infrarouge, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Le principe de la technique consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge, qui en traversant l'échantillon, les molécules subissent des mouvements de vibration internes d'élongation et de déformation. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux du rayonnement est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement infrarouge et on enregistrera une diminution de l'intensité transmise. Ces vibrations sont à l'origine des bandes d'absorption caractéristiques des groupements chimiques qui constituent la molécule, suivant les types de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans la molécule, un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon est obtenu.

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est composé d'une source du rayonnement infrarouge, d'un interféromètre de Michelson, d'un compartiment à échantillon et d'un détecteur. La figure 12 illustre le schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

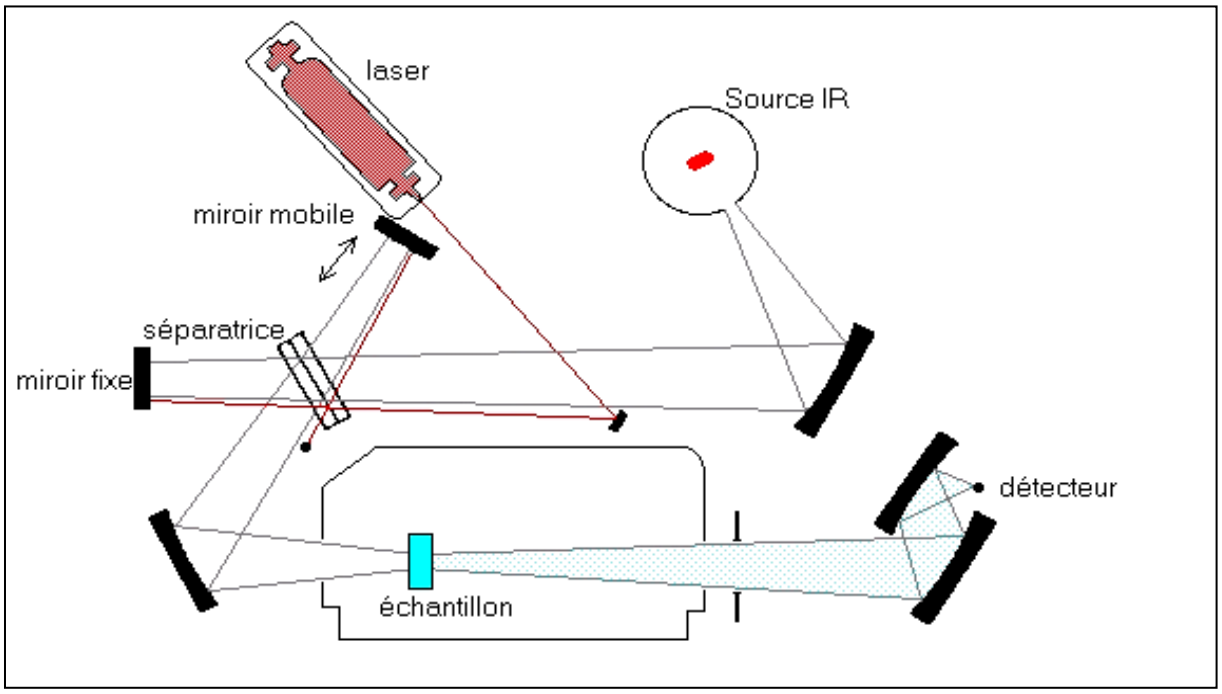


Figure 12. Schéma du principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier [141]

Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où des absorptions sélectives interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de base de la caractérisation des matériaux, c'est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle permet la détermination des phases minérales cristallines des matériaux, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts.

Cette technique s'applique à plusieurs types de matériaux, tels que les roches, les minéraux, les alliages, les céramiques, etc., présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels.

La diffraction des rayons X est une technique puissante d'analyse des solides cristallisés, elle permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais avec des arrangements atomiques différents, c'est le cas des carbonates de calcium comme l'aragonite et la calcite, ils ont la même formule chimique mais des diagrammes de diffraction différents. La calcite se cristallise dans un système trigonal alors que l'aragonite se cristallise dans un système orthorhombique.

Les rayons X sont produits dans des tubes sous vide par un filament de tungstène parcouru par un courant électrique. Ils sont accélérés par une différence de potentiel entre le filament et l'anticathode qui est reliée à la terre. Les rayons X produits sortent du tube à travers des fenêtres en béryllium, choisi pour sa perméabilité aux rayons X et pour son étanchéité au vide. Les trois constituants principaux d'un tube à rayons X sont :

- Une cathode utilisée comme source d'électrons et constituée par un filament de tungstène
- Une anticathode en métal pur recevant les électrons émis par le filament
- Un dispositif de focalisation des électrons constitué par un cylindre porté au même potentiel que la cathode, dans lequel est logé le filament.

Le principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayon X, comme le monte la figure 13, consiste à bombarder le matériau à caractériser par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle de longueur d'onde connue produit par une anticathode de cuivre, le faisceau de rayons X incident est diffracté par le matériau à certains angles de diffraction spécifiques, suivant la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (17)$$

Où d est la distance inter-réticulaire ou distance entre deux plans cristallographiques, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ est la longueur d'onde des rayons X.

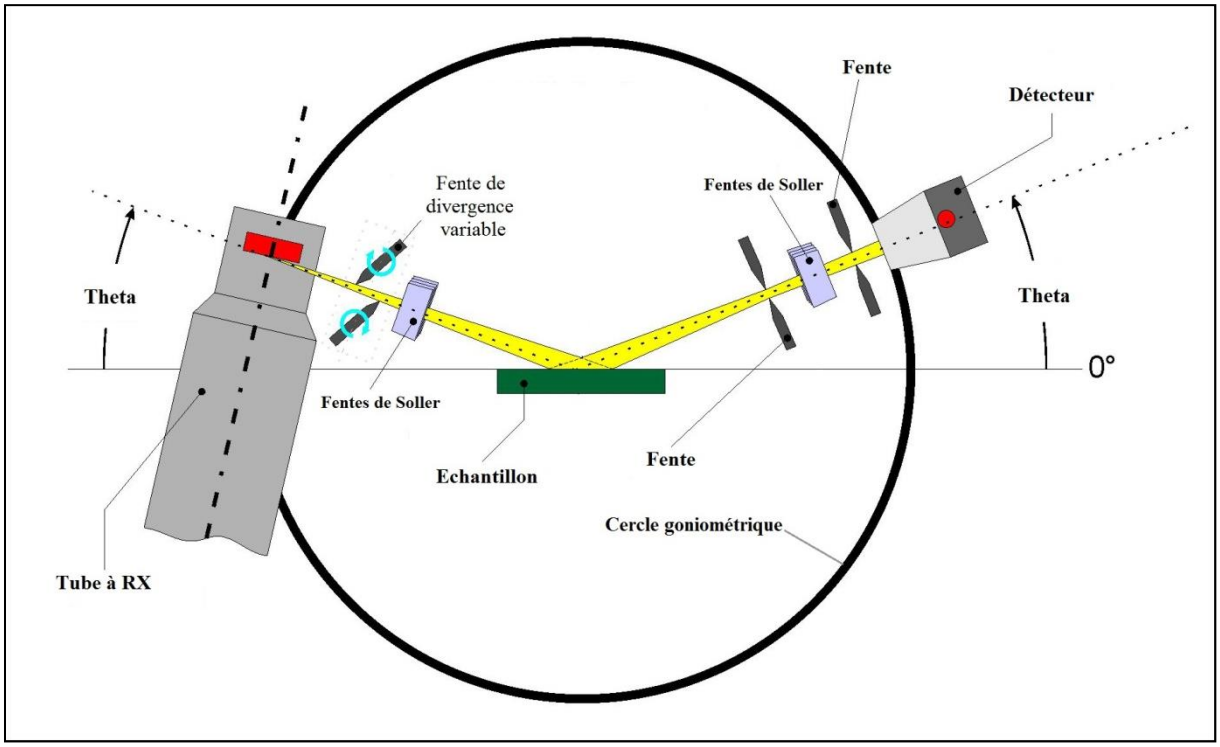


Figure 13. Schéma explicatif d'un diffractomètre à rayons X [142]

Un compteur goniométrique mesure l'intensité du rayon X diffracté sur le matériau, et l'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et les intensités des pics de diffraction obtenus. La procédure d'identification consiste à comparer les pics obtenus avec ceux contenus dans une base de données, suivie par une étape de validation au vu de la composition chimique.

La caractérisation d'un matériau par diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement du diffractogramme de l'échantillon puis sur l'analyse de ses pics, qui permet de caractériser les cristallites présentes à partir de la position, la largeur et l'intensité des pics.

3. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire RMN

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse de la matière, fondée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est utilisée pour étudier la structure des molécules, l'interaction entre les différentes molécules, la cinétique ou dynamique des molécules ainsi que la composition des mélanges biologiques. L'échantillon à

analyser, placé dans un champ magnétique très intense, acquiert une aimantation nucléaire qui est détectée par sa mise en résonance avec un champ électromagnétique.

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{31}P, ...). La réponse de l'échantillon dépend surtout de l'environnement électronique des noyaux atomiques et de l'intensité du champ magnétique appliqué.

Lors de la caractérisation par RMN, l'échantillon est placé dans un champ magnétique intense, et les molécules de cet échantillon sont soumises à un champ magnétique appliqué qui provoque une perturbation des atomes considérés, le signal émis par les noyaux atomiques est mesuré lors du retour à l'état d'équilibre, sous forme d'un courant induit dans une bobine. L'application de ce champ de radiofréquence choisie est de courte durée. Un schéma simplifié du principe d'un spectromètre RMN est présenté dans la figure 14.

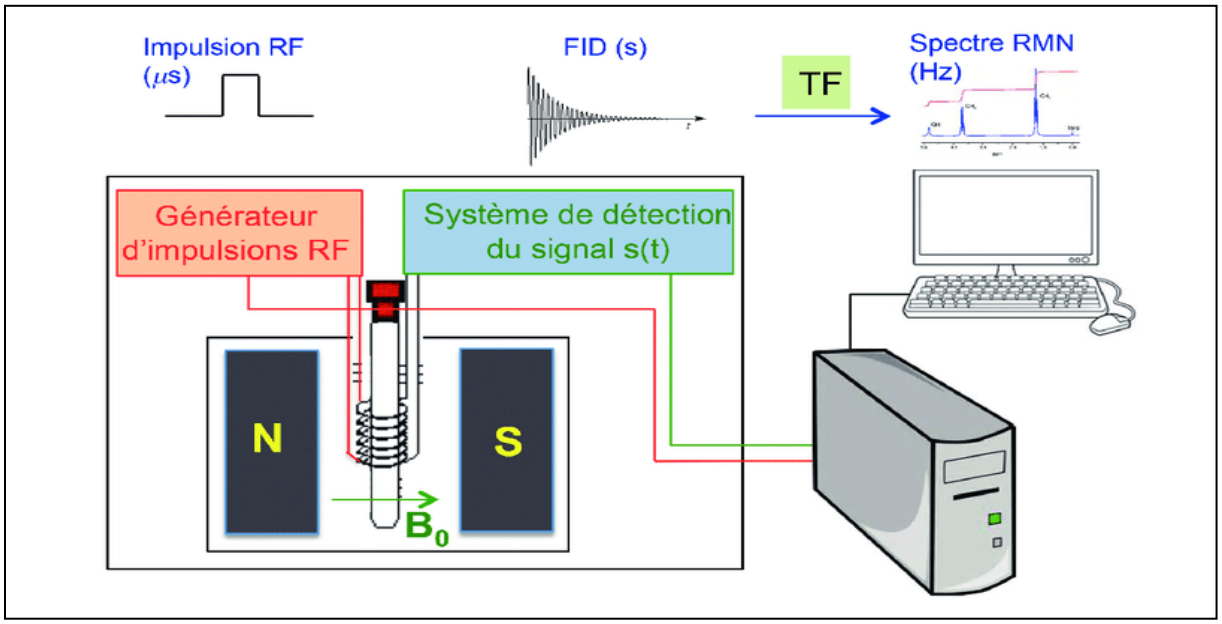


Figure 14. Schéma simplifié du principe d'un spectromètre RMN [143]

Les signaux RMN sont envoyés à un ordinateur où ils sont analysés et transformés, par un traitement mathématique, en un spectre RMN. Ce spectre permet d'avoir accès à l'environnement chimique des atomes, les informations obtenues offrent la possibilité de l'analyse structurale ainsi que l'étude des interactions impliquant des macromolécules étudiées.

Chaque signal RMN est caractérisé par plusieurs grandeurs qui sont caractéristiques de chaque noyau considéré. Ces paramètres donnent des informations sur le proton et son environnement. La détermination de la structure d'une molécule repose sur les critères suivants :

- Le déplacement chimique exprimé en ppm ou parfois en Hertz, c'est la position du signal sur l'axe des fréquences
- L'intensité du signal. Les protons chimiquement identiques ont la même fréquence de résonance et ont de ce fait le même déplacement chimique, l'intensité du signal considéré sera directement proportionnel au nombre de protons impliqués dans ce signal
- La constante de couplage, dont la grandeur est exprimée en Hertz, est fondamentale dans la détermination structurale des molécules, elle prend en considération deux éléments : le nombre de noyaux voisins et l'angle qui existe entre les deux noyaux considérés.

4. Microscope électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse permettant de visualiser la surface des structures massives et d'observer la topographie des surfaces, elle fournit des informations sur la surface d'un échantillon et un excellent contraste des matériaux. Le microscope électronique à balayage est largement utilisé dans des domaines d'applications tels que les nanotechnologies, l'analyse des matériaux, les sciences de la vie, l'assurance qualité, etc.

C'est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un matériau. Elle utilise un faisceau d'électrons accélérés sous une différence de potentiel donnée, qui balaie, point par point, la surface de l'échantillon à analyser, pour produire une image agrandie de la matière.

Le principe du microscope électronique à balayage est fondé sur le balayage de la surface de l'échantillon à analyser par un faisceau d'électrons primaires et la détection des électrons secondaires produits après bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont captés grâce à un champ électrique positif de manière à diriger les électrons vers un scintillateur convertissant ces derniers en photons qui sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit.

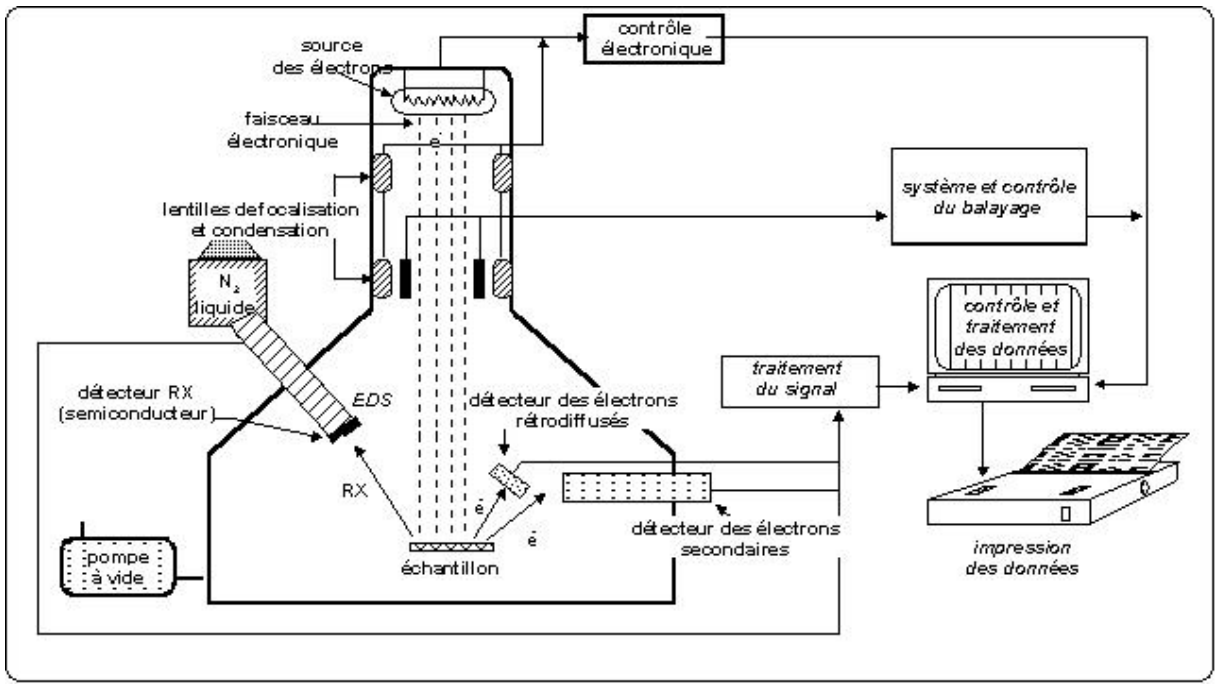


Figure 15. Schéma explicatif du fonctionnement d'un MEB [144]

Comme le montre la figure 15, le microscope électronique à balayage est constitué principalement des éléments suivants :

- Canon à électron qui produit un faisceau d'électrons, primaires, par effet thermoélectrique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température
- Lentilles magnétiques et des diaphragmes qui focalisent les électrons, sur la surface de l'échantillon, de manière à obtenir un faisceau très fin et focalisé
- Bobines de balayage permettant de balayer la surface du matériau à analyser avec le faisceau d'électrons primaires
- Pompe à vide permettant de faire le vide dans l'enceinte où se trouve l'échantillon à analyser
- Détecteurs permettant de détecter les électrons secondaires, c'est un système scintillateur-photomultiplicateur, qui détecte les électrons et permet de visualiser les images.

La spectrométrie à dispersion d'énergie ou EDS, couplée au microscope électronique à balayage, est une technique d'analyse permettant la détermination de la composition chimique de la surface du matériau examiné. Elle consiste à analyser les rayons X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de la surface de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments chimiques en présence. La capture et le traitement des rayons X permettent une

analyse en énergie des raies conduisant à l'identification des atomes présents dans la surface examinée. L'interprétation de ces spectres est facilitée par une base de données qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit.

5. L'analyse thermique ATG et DSC

L'analyse thermique consiste à suivre et à mesurer l'évolution d'une propriété physique d'un matériau lorsqu'il est soumis à une variation programmée de température en fonction du temps sous une atmosphère contrôlée. De nombreux domaines de l'analyse sont ainsi couverts : la calorimétrie, la thermogravimétrie, la dilatométrie...

L'analyse thermogravimétrique, ou ATG, permet de mesurer le changement de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être soit une perte de masse due à une déshydratation ou décomposition, ou un gain de masse dû à une fixation de gaz. L'ATG a pour objectif principal la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et du temps. Le suivi du changement de masse de l'échantillon enregistré en fonction de la température conduit à un diagramme thermique exploitable quantitativement, constituant une empreinte caractéristique du matériau.

La thermogravimétrie peut donc être appliquée à tout type d'échantillon, elle peut être utilisée pour évaluer le contenu volatile, les caractéristiques de dégradation, la stabilité thermique et la cinétique des réactions chimiques, etc.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage, ou DSC, est une technique d'analyse thermique servant à étudier les transitions thermiques d'un matériau, elle permet de déterminer la variation du flux thermique émis ou reçu par un matériau lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.
L'analyse est basée sur la mesure des flux thermiques mesurés par des thermocouples reliés à un système informatique de traitement du signal. La courbe ainsi obtenue permettra par la suite de mettre en évidence des phénomènes endothermiques ou exothermiques permettant respectivement soit de consommer de la chaleur soit de produire de la chaleur.

La DSC peut être utilisée dans différents domaines d'application : mesure de la pureté d'un produit, mesure de la capacité thermique, étude de la stabilité thermique des matériaux, étude des solides non cristallins (verres et caoutchouc), étude des réactions chimiques telles que les

réactions d'oxydation, de réduction, de réticulation, etc. La DSC permet de déterminer plusieurs informations telles que la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion, la température de cristallisation et les enthalpies de réaction.

6. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES

La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif est une méthode d'analyse élémentaire permettant de doser, simultanément, la quasi-totalité des éléments chimiques. Cette technique permet l'analyse d'élément tant à l'état de traces qu'à des concentrations élevées, elle est très utilisée dans différents domaines d'applications mais surtout dans l'analyse environnementale.

Le principe de la spectrométrie par ICP est similaire à celui de tout spectromètre d'émission atomique. La principale différence se situe au niveau de la source d'excitation. Les sources classiques, généralement la flamme, sont ici remplacées par un plasma de gaz rare (argon ou hélium) entretenu par l'interaction d'un champ haute fréquence et du gaz ionisé. Cette technique constitue une source d'énergie développée, performante et parfaitement adaptée aux exigences d'une bonne méthode d'analyse.

Un spectromètre ICP-AES est composé généralement d'un système d'introduction de l'échantillon, d'un système d'atomisation et d'excitation, d'un système optique permettant l'acquisition des spectres d'émission et finalement d'un système de détection.
Les échantillons solides doivent être obligatoirement mis en solution, généralement par une digestion acide.

Une fois mis en solution, l'échantillon est ensuite nébulisé et vaporisé au cœur d'un plasma induit de gaz rare, qui peut atteindre des températures de l'ordre de 8000 K, c'est là où il se produit l´excitation. A une température aussi élevée, toute substance à analyser subit une succession d'étape de désolvatation, d'atomisation, d'ionisation et d'excitation thermique.

A l'état excité, les atomes ne sont plus stables et lorsqu'ils retournent à l'état fondamental la plus stable, ils émettent un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est caractéristique de chaque élément. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités sont mesurées par un détecteur et ensuite comparés à celle émise par le même élément contenu dans une série d'étalons de concentration connue et analysé dans les mêmes conditions.

7. Diffusion dynamique de la lumière DLS

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering), est une technique puissante d'analyse spectroscopique permettant de caractériser les espèces macromoléculaires et l'analyse des nanoparticules. Il est possible de déterminer de nombreuses informations sur les particules diffusantes, telles que la masse moléculaire, le diamètre hydrodynamique et la taille des particules en suspension, la distribution des tailles des particules dissoutes dans un solvant, la concentration, le second coefficient du viriel A_2, etc.

Le principe de cette technique est basé sur la diffusion de la lumière par des particules soumises à des mouvements thermiques aléatoires. Lors de l'analyse par diffusion dynamique de la lumière, un faisceau de lumière d'un laser est dirigé vers une cellule contenant l'échantillon à analyser, les fluctuations de la lumière rétrodiffusées sont ensuite mesurées et enregistrées.

Le principe de la diffusion dynamique de la lumière est illustré par la figure 16. Ces fluctuations résultent du mouvement brownien des molécules et permettent d'estimer le coefficient de diffusion des particules en solution. La diffusion de lumière varie avec le temps et peut être reliée au coefficient de diffusion des particules dans un milieu donné.

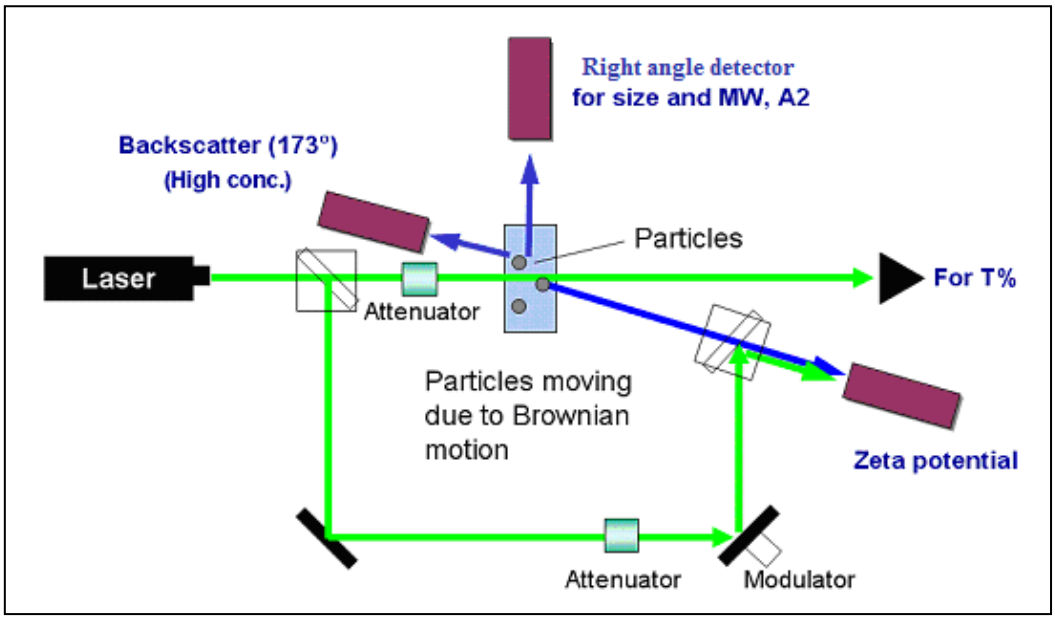


Figure 16. Principe de la diffusion dynamique de la lumière DLS [145]

Cette technique est utilisée pour réaliser trois types de mesures : la taille des particules, le potentiel zêta et le poids moléculaire, ce dernier est déterminé en traçant la courbe de Debye en fonction de la concentration, selon l'équation de Rayleigh suivante :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2C \quad (18)$$

Avec :

K : Constante optique

C : Concentration

R_θ : Ratio Rayleigh

M : Poids moléculaire

A_2 : Second coefficient du viriel

Chapitre III :

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Extraction et caractérisation de la chitine et du chitosane

1. Introduction

Le chitosane est une substance biodégradable d'origine naturelle obtenue par désacétylation de la chitine. L'extraction de ce biopolymère comprend trois étapes successives : la déminéralisation, la déprotéinisation et la désacétylation. Les procédés industriels de production de la chitine et du chitosane reposent essentiellement sur des méthodes chimiques. Cependant, une progression du marché de ces deux biomatériaux incite les industriels à développer de nouvelles méthodes de production plus rapide, rentable, efficace et respectueuse de l'environnement. Aujourd'hui, différentes alternatives sont de plus en plus considérées pour la production d'un chitosane de bonne qualité.

Dans ce contexte et dans l'objectif de valoriser des rejets maritimes, cette étude portera sur l'optimisation des différents paramètres expérimentaux, tels que la concentration de la solution acide et alcaline, le temps de réaction et la puissance d'irradiation sur le processus de transformation des carapaces de crevettes en chitosane.

Les propriétés structurales et morphologiques de la chitine et du chitosane extraits par les techniques de chauffage conventionnel et l'irradiation par microcodes ont été examinées par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, analyse thermique et diffusion dynamique de la lumières.

2. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane

Avant de procéder à l'extraction de la chitine et du chitosane par les deux méthodes d'extraction, les carapaces de crevettes appartenant à l'espèce *Parapenaeus Longirostris*, communément appelée crevette rose, ont été soigneusement lavées avec de l'eau bouillante pour éliminer toutes odeurs et autres impuretés, rincées avec de l'eau distillée, séchées à 80 °C dans une étuve pendant une nuit et finalement broyées et tamisées (< 200 µm).

Dans le but de déterminer la concentration en calcium présent dans les carapaces de crevettes, un gramme d'échantillon est mis en solution par une digestion acide à l'aide d'une solution de HNO_3 65 %, HCl 37 % et H_2O_2 35 %. La solution obtenue, après filtration, a été analysée par spectrométrie ICP-AES. Pour évaluer le taux en cendres des carapaces de crevettes, une quantité de matière, préalablement séchée à 105 °C, a été introduite dans un four à la

température de 600 °C pendant 6h. Après calcination, le taux de cendres est déterminé en appliquant l'équation suivante :

$$\% \text{ cendres} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1}\right) \times 100 \quad (19)$$

Avec : m_1 et m_2 sont les masses des carapaces de crevettes sèches et du résidu après calcination respectivement.

La teneur en protéines a été estimée selon la méthode spectrophotométrique de Warburg et Christian en utilisant un spectrophotomètre JASCO V-730 [146,147].

La chitine est insoluble dans les acides et les bases dilués, dans l'eau, l'acétone et d'autres solvants organiques usuels. Cette propriété a permis de faire une estimation de la teneur en chitine, après les étapes de déminéralisation et déprotéinisation. Le Tableau 8 regroupe la composition chimique des carapaces de crevettes étudiées.

Tableau 8. Composition chimique des carapaces de crevettes

Taux de cendre %	**30,6**
Taux de protéine %	**29**
Teneur en chitine %	**23**
Teneur en calcium ppm	**498**

En se basant sur les études antérieures, nous constatons que ces résultats préliminaires sont en bon accord avec ceux signalés dans la bibliographie [13-15].

2.1. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane

Généralement, la technique d'extraction conventionnelle est la technique utilisant le chauffage à reflux durant les trois étapes de processus d'extraction :

- La première étape de déminéralisation, correspondant à l'élimination des carbonates de calcium $CaCO_3$, elle a été menée en attaquant la matière première par une solution de HCl 3 M à la température de 75 °C pendant 2 heures.
- La deuxième étape de déproteinisation a été réalisée en utilisant une solution diluée de NaOH 10 % à la température de 80 °C pendant 2 heures, pour dissoudre et éliminer les protéines. Le produit issu de ces deux étapes est appelé chitine.
- La troisième étape de désacétylation consiste à traiter chimiquement le produit ainsi obtenu (chitine), par une solution alcaline concentrée de NaOH 50 % à la température de 100 °C

pendant 2h30min. Cette étape a pour objectif l'élimination des groupements acétyles. Le mélange ainsi obtenu a été filtré, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché dans une étuve pendant une nuit à 80 °C. Le produit final obtenu nommé chitosane CH.

Par ailleurs, nous rappelons que la chitine obtenue par le premier protocole, a été traité par la technique d'irradiation par microondes, dont le but de tester la faisabilité et l'efficacité en termes de qualité du chitosane.

Pour ce faire, la chitine obtenue a été traitée par l'irradiation par microondes avec la puissance 500 W dans une solution de NaOH 50 % à différent temps de contact. Les produits obtenus ont été analysés par spectroscopie infrarouge afin de déterminer leurs degrés de désacétylations en appliquant l'équation de Brugnerotto et al. [138]. Les spectres infrarouges enregistrés sont présentés dans la figure 17.

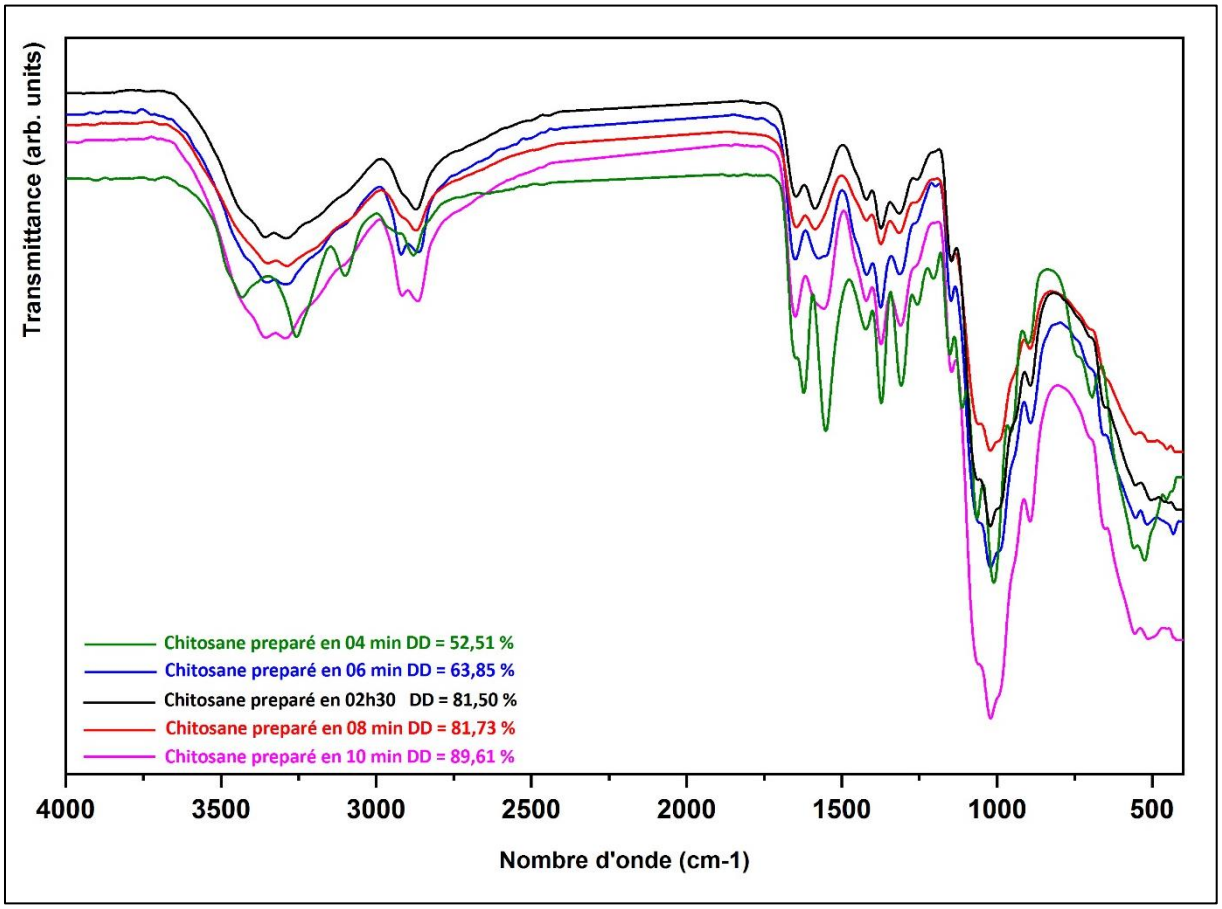


Figure 17. Spectre infrarouge des chitosanes obtenus après désacétylation assistée par microondes à différents temps d'irradiation

En se basant sur ces résultats préliminaires obtenus en termes de degré de désacétylation (DD%), il s'est avéré que la technique d'irradiation par microondes permet de transformer efficacement la chitine en chitosane. En effet, les valeurs de DD% obtenus par l'irradiation, à des temps relativement courts (en quelques minutes) sont de même ordre que celle obtenue par la méthode conventionnelle réalisée durant un temps prolongé (2 heures 30 min). Pour cette raison, notre choix s'est porté sur l'utilisation de la technique d'irradiation par microondes.

2.2. Technique d'irradiation par microondes

L'extraction du chitosane par la technique d'irradiation par microondes a été réalisée en trois étapes : déminéralisation, déprotéinisation et désacétylation.

2.2.1. Déminéralisation

Les carapaces de crevettes prétraitées précédemment ont été déminéralisées en utilisant une solution de HCl avec un rapport solide : solvant de 1:10 (masse/volume). L'échantillon est irradié dans un four à microondes d'une puissance comprise entre 90-650 W. Au cours de cette étape, l'influence du temps de la réaction et de la concentration de HCl sur l'élimination des carbonates de calcium a été étudiée.

Pour étudier l'influence du temps d'irradiation sur le taux d'élimination des carbonates de calcium, contenus dans la matière première, nous avons opté pour les différents temps : 2, 4, 6, 8 et 10 minutes, tout en variant la puissance d'irradiation : 90, 160, 350, 500 et 650 W. Le mélange obtenu, par l'ajout de la solution de HCl 3M à une masse appropriée de la poudre de carapaces, est porté au chauffage dans un four à microondes.

A des temps imparti, le mélange a été filtré, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché à 80 °C dans une étuve pendant une nuit. La détermination de la concentration résiduelle en calcium a été effectuée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES. Les résultats obtenus en termes du pourcentage d'élimination en fonction du temps sont illustrés sur la figure 18.

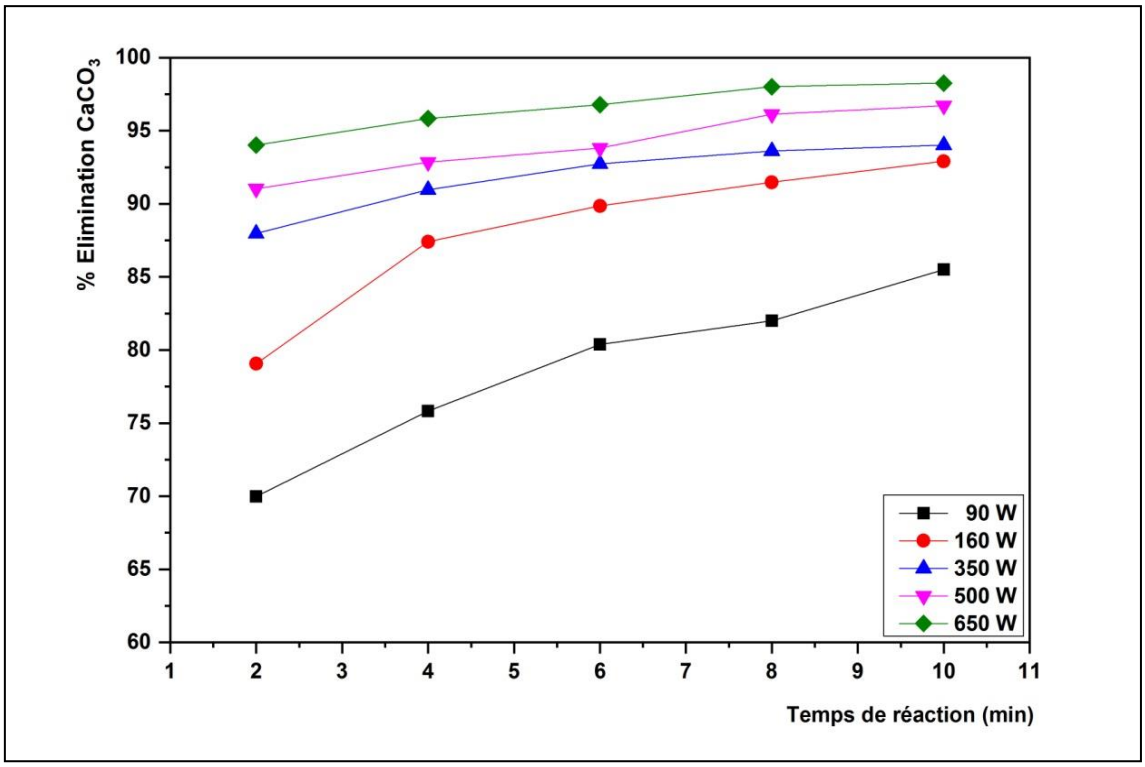


Figure 18. Effet du temps de la réaction sur le taux d'élimination des carbonates de calcium

Nous constatons que l'allure des courbes traduisant l'évolution de taux d'élimination des carbonates, en fonction du temps, est similaire pour les différentes puissances d'irradiation. En effet, au cours des premières minutes, une légère augmentation de taux d'élimination est observée suivi d'une stabilisation de ce paramètre. On note également que l'augmentation de la puissance d'irradiation entraine une faible différence au niveau de taux de déminéralisation ; pour le temps de 8 minutes, le taux d'élimination passe de 90 à 98 % en variant la puissance d'irradiation de 160 à 650 W.

La variation prolongée du taux d'élimination des carbonates, en fonctions du temps pour une puissance d'irradiation donnée, traduit la non spontanéité de la réaction d'attaque des carbonates par l'acide. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les carbonates sont enrobés par des couches des tissues membranaires, ce qui retarde la diffusion de HCl.

Pour l'étude de l'effet de la concentration d'acide HCl sur le pourcentage d'élimination des carbonates de calcium, une gamme de concentration : 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3 M a été choisie. Les essais ont été réalisés pour un temps de 4 min et des puissances d'irradiation variées. Les courbes présentant les résultats obtenus sont illustrées sur la figure 19.

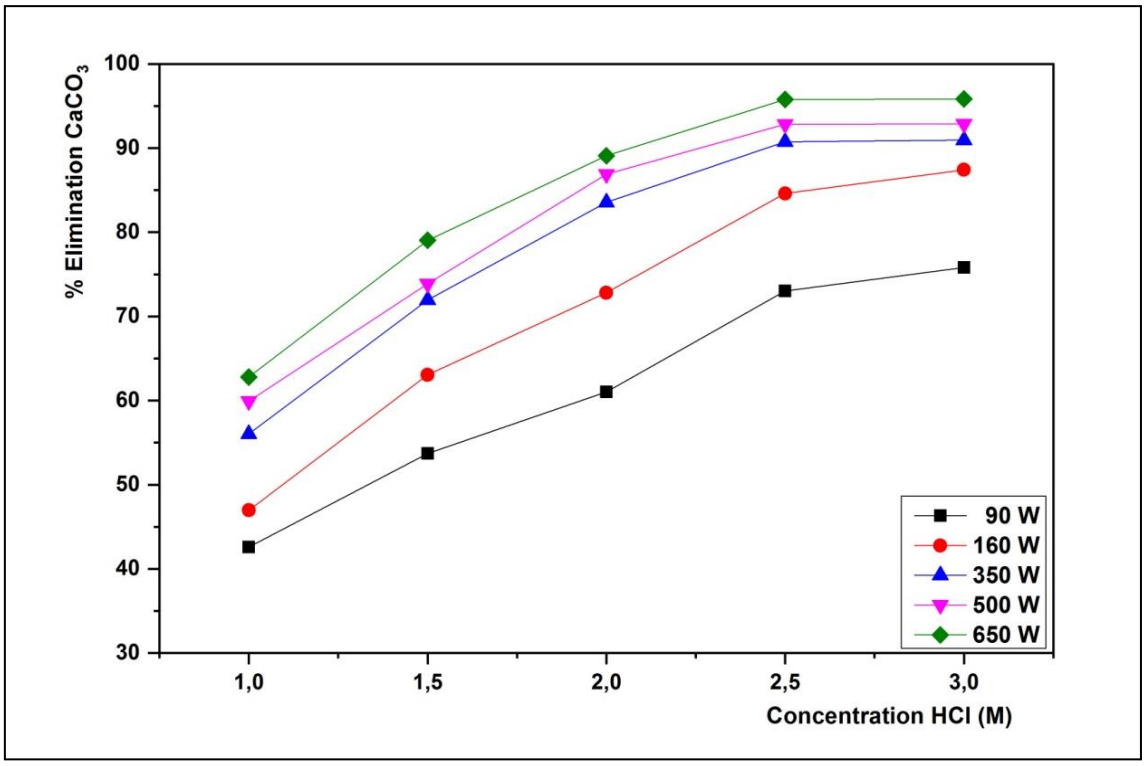


Figure 19. Effet de la concentration de HCl sur le taux d'élimination des carbonates de calcium

Quelques soit la valeur de puissance d'irradiation choisie, nous constatons que le taux d'élimination croit en augmentant la concentration d'acide jusqu'à 2,5 M où le taux d'élimination devient presque constant. D'autre part, pour une concentration donnée, une augmentation de taux d'élimination significative a été observée.

Paradoxalement, des travaux antérieurs ont montré que la première étape de déminéralisation a nécessité des temps prolongés, de l'ordre de quelques heures [34,37,41,148].

2.2.2. Déprotéinisation

Cette étape de déprotéinisation a été effectuée en attaquant les carapaces de crevettes déminéralisées précédemment par une solution alcaline de NaOH diluée. En effet, l'échantillon est chauffé dans un four à microondes d'une puissance comprise entre 90 et 650 W. Le mélange obtenu après chaque expérience a été filtré, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché dans une étuve à 80 °C pendant une nuit.

Le temps de la réaction et de la concentration de NaOH sur l'élimination des protéines sont les paramètres étudiés au cours de cette étape. Il convient de noter que la teneur en protéines résiduelle a été évaluée en appliquant la méthode de Warburg et Christian.

Concernant l'effet du temps sur le taux d'élimination des protéines, pour une concentration en NaOH de 5% et pour des différentes puissances d'irradiation, les résultats sont présentée sur la figure 20.

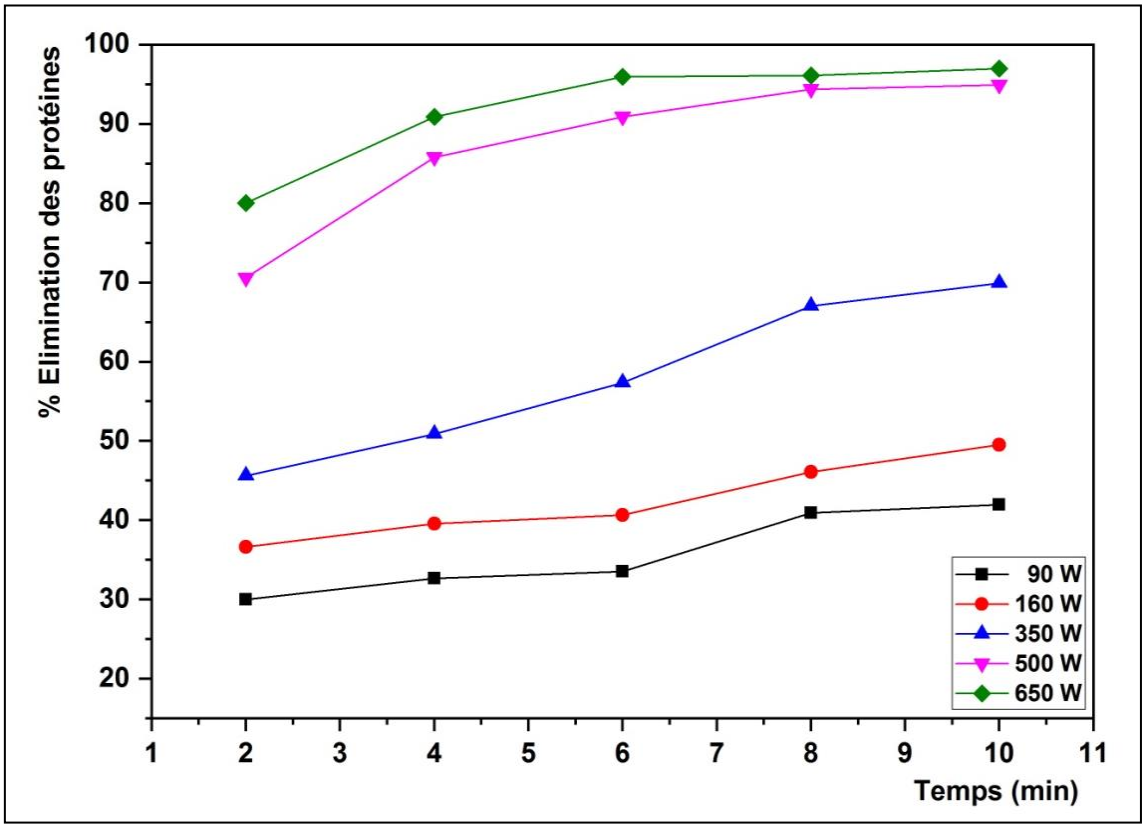


Figure 20. Effet du temps de la réaction sur l'élimination des protéines

Il est clair que le pourcentage d'élimination des protéines croit tout en augmentant le temps de la réaction et de la puissance d'irradiation. On constate que le taux d'élimination maximal des protéines est atteint au bout de 6 min ; il est de l'ordre de 95 % pour des puissances d'irradiation de 500 et 650W.

Quant à l'effet de la concentration de l'hydroxyde de sodium sur le pourcentage d'élimination des protéines a été mené en utilisant différents pourcentages de NaOH (2 ; 4 ; 5 ; 6 et 8 %), pour un temps de réaction de 6 min et pour une gamme de puissance d'irradiation. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 21.

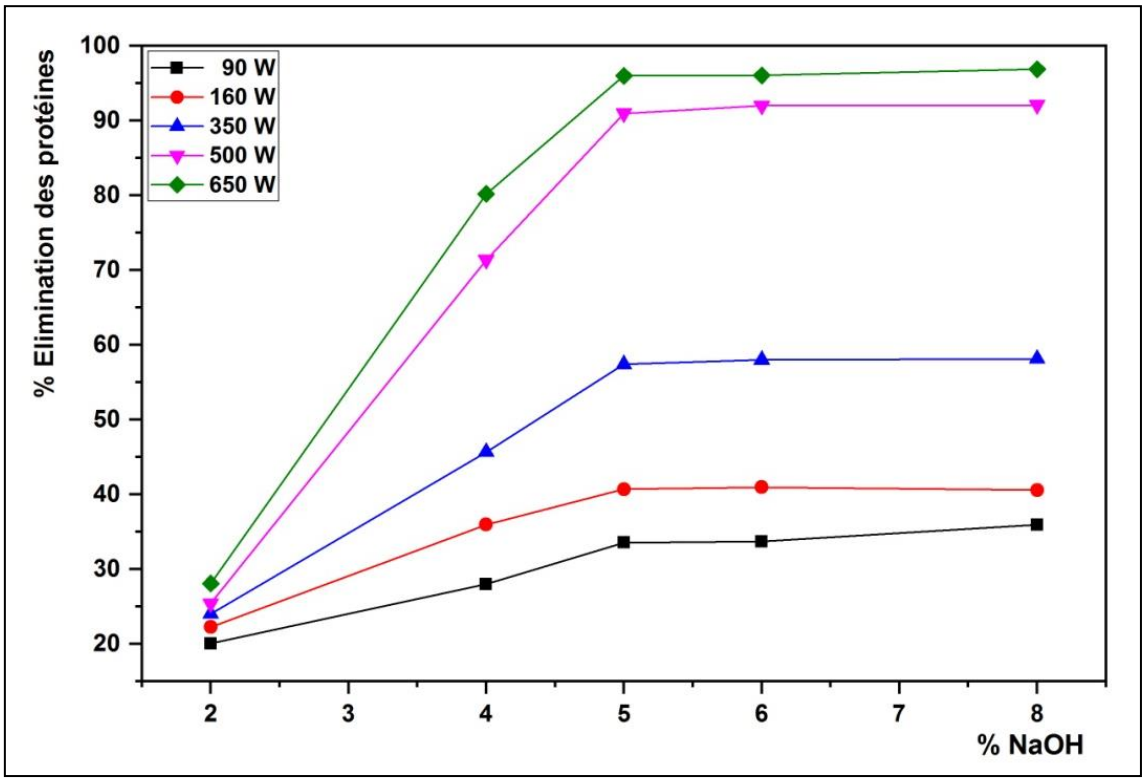


Figure 21. Effet de la concentration de NaOH sur l'élimination des protéines

Pour des pourcentages en NaOH relativement faibles, une augmentation rapide du taux d'élimination des protéines a été observée, notamment pour des puissances de 500 et 600 W qui présentent des taux d'élimination de l'ordre de 90 % à un pourcentage en NaOH de 5%.

2.2.3. Désacétylation

La chitine isolée précédemment a été désacétylée en utilisant une solution concentrée d'hydroxyde de sodium NaOH. Après avoir chauffé l'échantillon dans un four à microondes d'une puissance comprise entre 90 et 650 W, l'étape de la désacétylation a été entreprise en étudiant l'effet du temps de la réaction et de la concentration de la solution alcaline sur le degré de désacétylation.

L'évolution du degré de désacétylation DD%, en fonction du temps de la réaction à un pourcentage de 40 % en NaOH, est illustrée dans la figure 22.

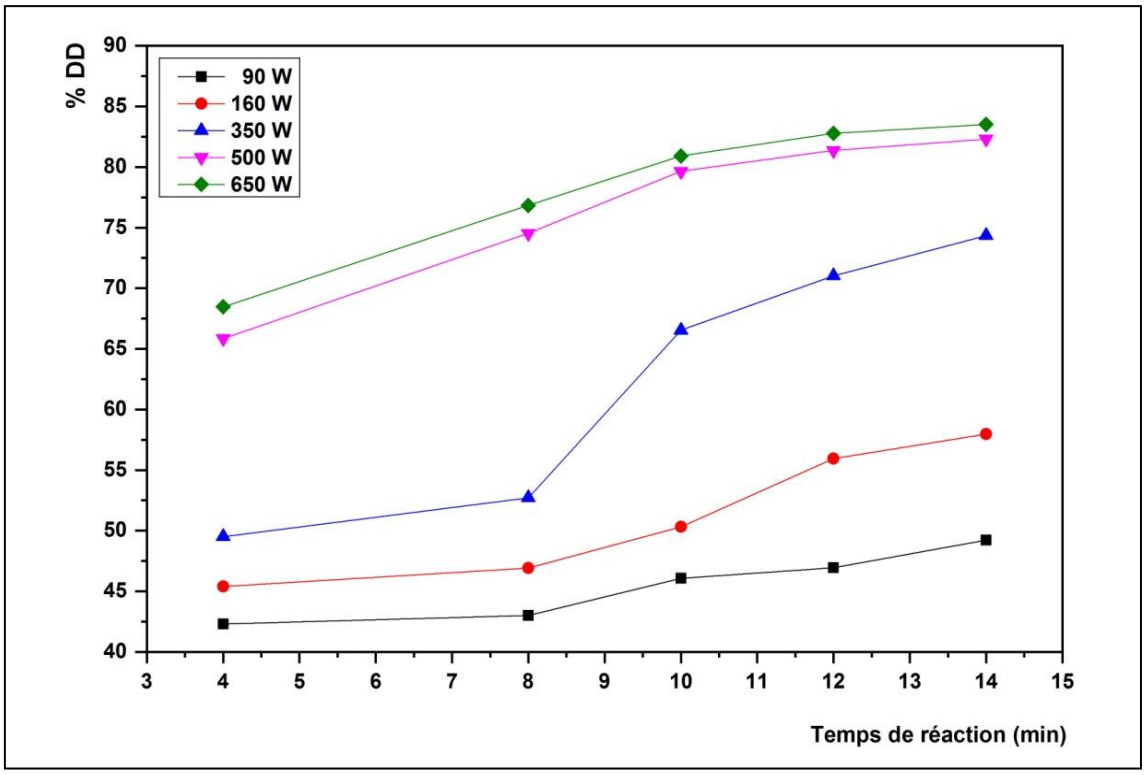


Figure 22. Effet du temps de la réaction sur le DD % du chitosane

Contrairement, aux deux étapes précédentes (déminéralisation et déprotéinisation), le processus de désacétylation nécessite un temps relativement long, de l'ordre de 12 minutes, pour avoir des degrés de désacétylation significatifs et plus particulièrement pour des faibles puissances. Cela suppose que la désacétylation est une étape cinétiquement lente. En augmentant la puissance de chauffe de la réaction, nous constatons une amélioration du taux d'élimination des groupements acétyles, dû probablement à l'activation de la réaction par la chaleur.

D'autre part, l'effet de la concentration alcaline sur le degré de désacétylation du chitosane, à différents pourcentages en NaOH : 20, 30, 40 et 50 %, dans une gamme de puissance comprise entre 90-650 W et pour un temps de 8 min, a été étudié. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 23.

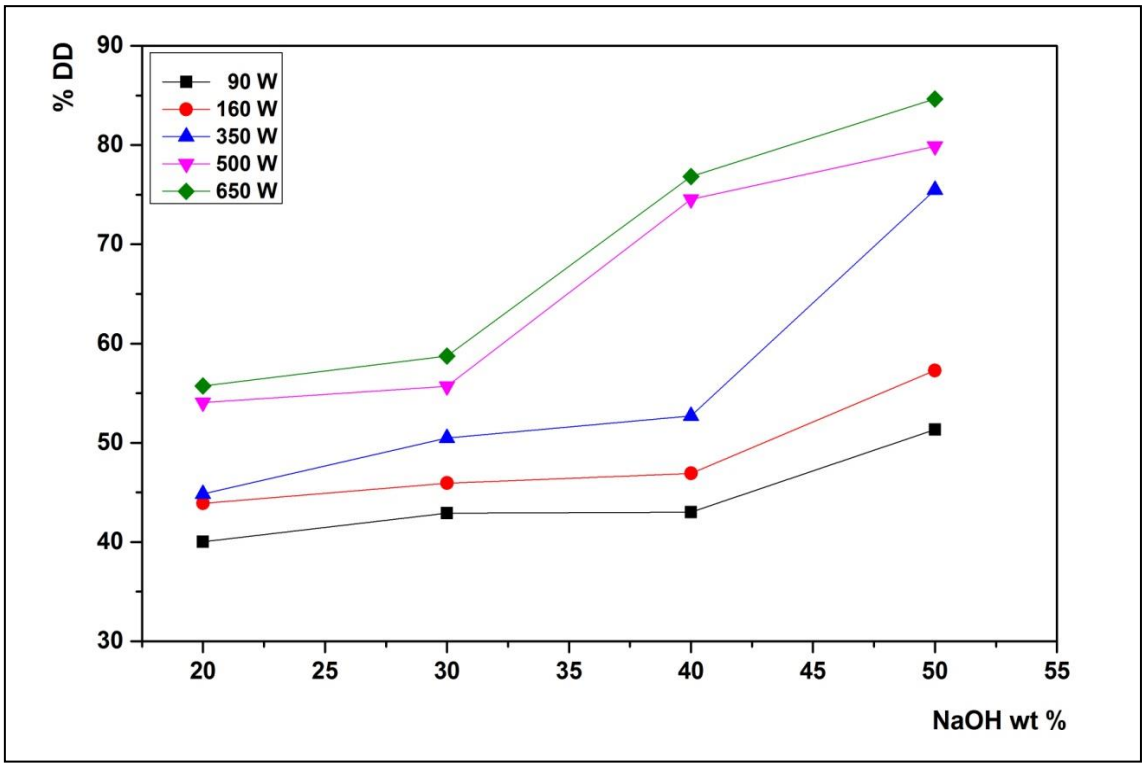


Figure 23. Effet de la concentration de NaOH sur le DD % du chitosane

A l'issu de ces résultats, on constate que les faibles pourcentages en solution alcaline présentent des DD% relativement faible, qui ne dépassent pas 60 %. Il a été également remarqué que, bien qu'en augmentant la concentration en NaOH, le degré de désacétylation ne se stabilise pas, même à la concentration de 50%. Cela suppose que l'obtention des DD% importants, nécessite l'utilisation des solutions alcalines fortement concentrées et des puissances de chauffe élevées.

En comparant les résultats obtenus par cette étude concernant l'influence de certains paramètres (temps, concentration et puissance d'irradiation) sur le processus d'extraction à ceux des travaux antérieurs obtenus par la technique de chauffage conventionnel [15,31,32,37], il s'est avéré que la technique d'irradiation par microondes est très avantageuse et efficace, dans la mesure où elle permet d'obtenir du chitosane à des degrés de désacétylation importants à des temps relativement courts.

En se basant sur l'ensemble des résultats obtenus précédemment et dans le souci d'atténuer les risques éventuels émanant de l'utilisation des solutions alcalines concentrées, surtout au niveau de l'étape de désacétylation, on s'est intéressé à adopter une autre approche. Il s'agit d'initier la désacétylation dans la deuxième étape de l'extraction en utilisant 20 % de NaOH pendant 8 min, suivi d'une étape de désacétylation en utilisant 30 % de NaOH pendant 12 min. Le produit

obtenu est désigné par CTS. Les résultats en termes de DD% de CTS seront comparés à ceux des échantillons obtenus à différents temps (8, 10, 12 et 15 min), à 30 % en NaOH et à la puissance d'irradiation de 500 W. Ces échantillons seront nommés CS8, CS10, CS12 et CS15. La méthode adoptée pour évaluer le DD% est la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN ^{1}H, par l'application de l'équation de Lavertu. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 24.

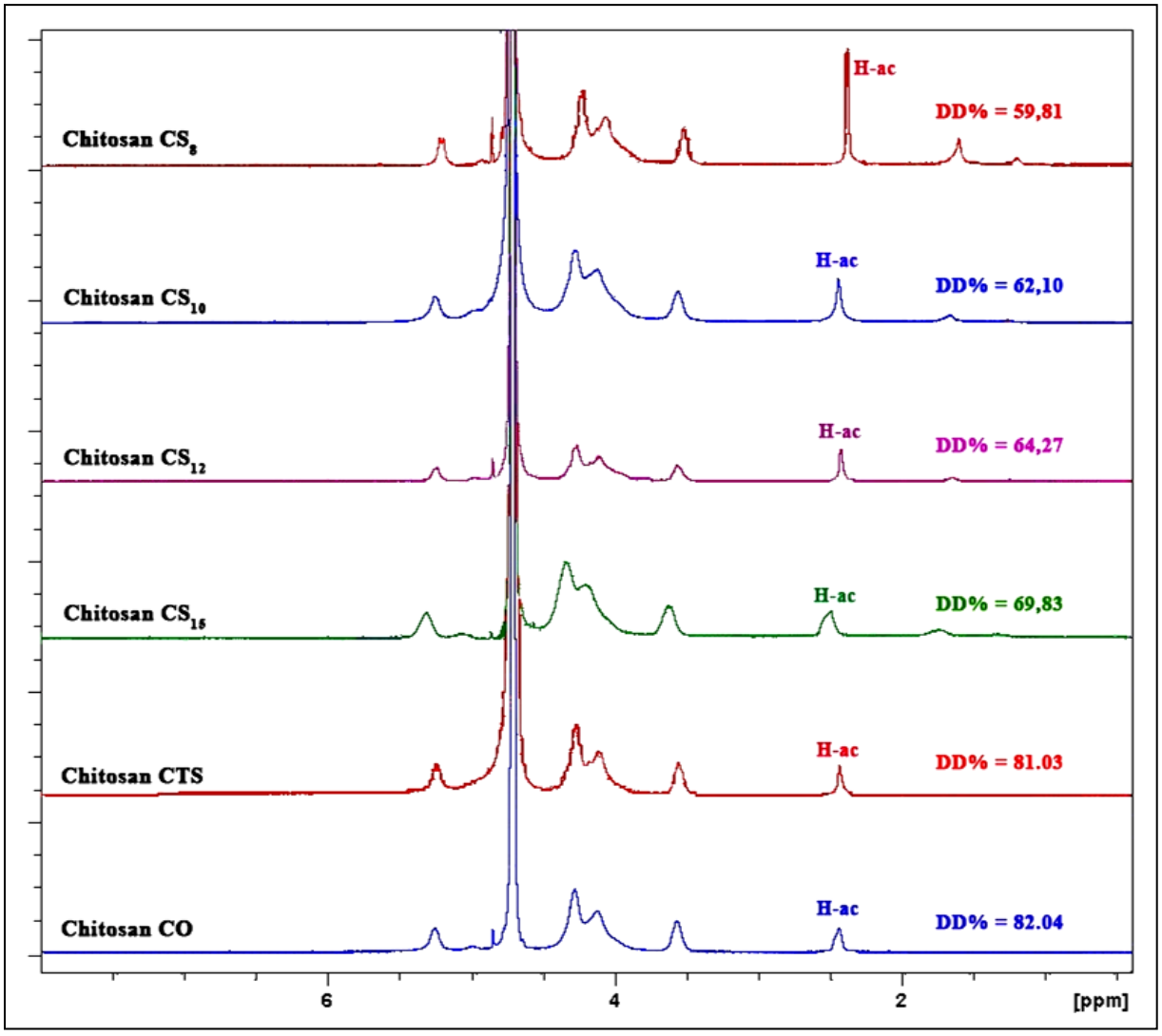


Figure 24. Spectre RMN ^{1}H des différents chitosanes extraits et du chitosane commercial

A la lumière de ces résultats, il est clair que le chitosane CTS présente un DD% important par rapport à ceux des chitosanes obtenus à différents temps. Il en découle que, la désacétylation en étapes successives améliorent les résultats en termes de DD%.

3. Analyse physico-chimiques du chitosane

Les échantillons obtenus par la méthode d'irradiation par microondes dans les conditions optimales et ceux issus de la méthode de chauffage conventionnel sont analysés par différentes techniques physico-chimiques.

3.1. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES

La composition chimique de la matière première (carapaces de crevettes), des chitosanes extraits MH, CH et du chitosane CO a été déterminée par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES (Activa, Jobin Yvon). Le Tableau 9 regroupe les différents résultats obtenus. Nous rappelons que cette technique d'analyse nous a permis également d'évaluer la teneur des carbonates dans les différents échantillons, notamment au niveau de l'étape de déminéralisation.

Il est clair que la matière première est constituée principalement du calcium, sodium, magnésium et potassium. Par comparaison, nous remarquons que la concentration des chitosanes extraits par les deux méthodes est très faible à celle de la matière première. Cette différence est due à la dissolution des carbonates par l'attaque acide HCl au cours de la déminéralisation. En outre, les chitosanes extraits par les deux méthodes, possèdent des concentrations presque identiques à celle du chitosane CO, ce qui confirme l'efficacité de la technique d'irradiation par microondes par rapport à la méthode de chauffage conventionnel qui nécessite un temps relativement long (quelques heures).

Tableau 9. Composition chimique de la matière première, des chitosanes extraits MH, CH et du chitosane CO

Echantillons	Concentration (ppm)								
	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
Matière première	498,1	< LD	0,792	3,118	22,10	30,62	0,065	89,82	1,412
Chitosane MH	4,310	< LD	0,081	0,287	0,266	1,822	0,019	2,013	1,104
Chitosane CH	8,552	< LD	0,059	0,378	0,102	5,419	0,038	1,093	1,166
Chitosane CO	7,973	< LD	0,065	1,912	0,317	5,318	0,139	1,541	0,825

3.2. Diffusion dynamique de la lumière DLS (Dynamic Light Scattering)

Généralement, les propriétés rhéologiques du chitosane dépendent essentiellement de son degré de désacétylation, de sa concentration, de son poids moléculaire et de la température.
Au cours de cette étude, nous nous limitons à évaluer le poids moléculaire des différents chitosanes obtenus par les deux techniques d'extraction, en utilisant la diffusion dynamique de la lumière (DLS) à l'aide de l'appareil zêtasizer Nano ZS (Malvern Instruments), avec un laser He-Ne émettant à 633 nm et un détecteur positionné à un angle θ = 173°.

Les essais expérimentaux ont été menés en préparant des solutions mères, par la dissolution des chitosanes dans de l'acide acétique à 2 %. Les différentes solutions, de concentrations diluées allant de 0,2 à 0,6 g/l, ont été préparées pour tracer les courbes de Debye. Le toluène a été utilisé comme solution de référence lors de cette analyse. Les figures 25, 26 et 27 montrent les courbes de Debye des différents chitosanes obtenus.

En s'appuyant sur les graphes enregistrés et en utilisant l'équation (18), nous déduisons que les chitosanes CO, MH et CH ont des poids moléculaires de l'ordre de 27,3 kDa, 1410 kDa et de 123 kDa respectivement. Il est clair que la technique d'irradiation par microondes conduit à une valeur de poids moléculaire élevée.

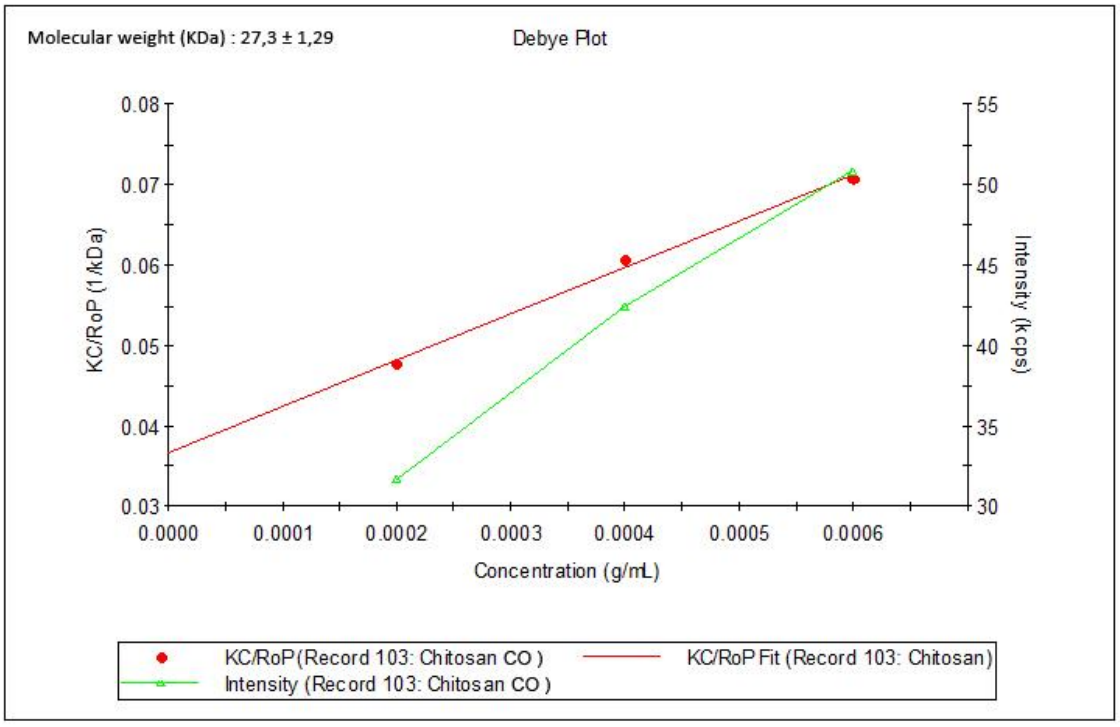


Figure 25. Courbes de Debye du chitosane commercial

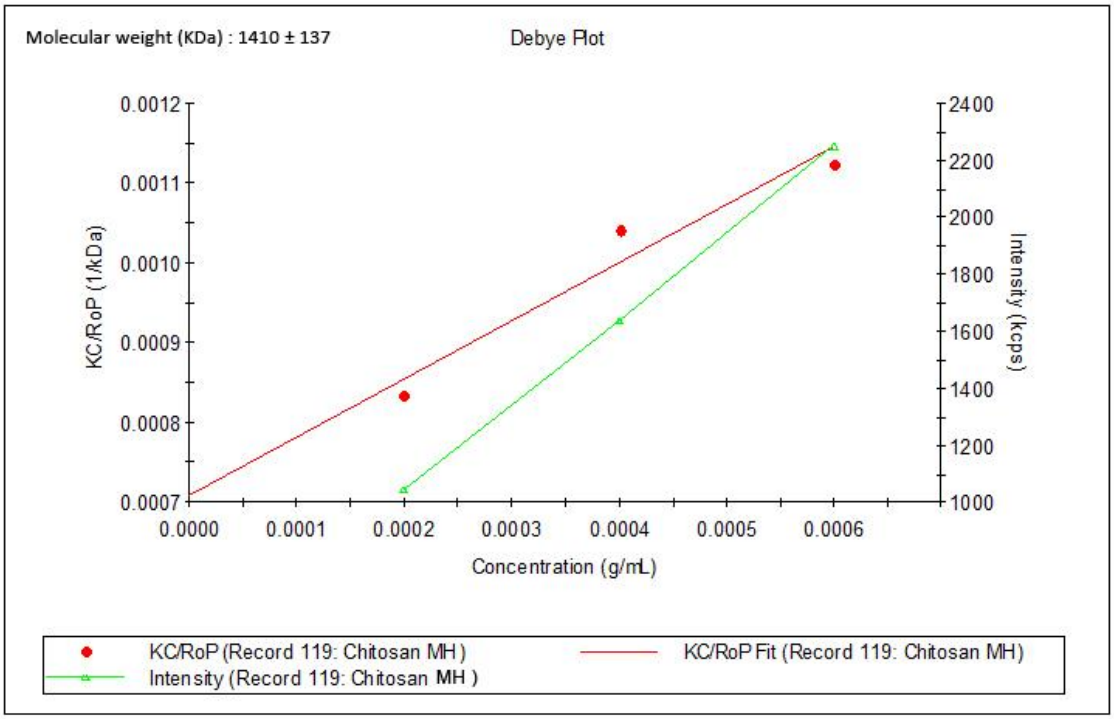


Figure 26. Courbes de Debye du chitosane MH

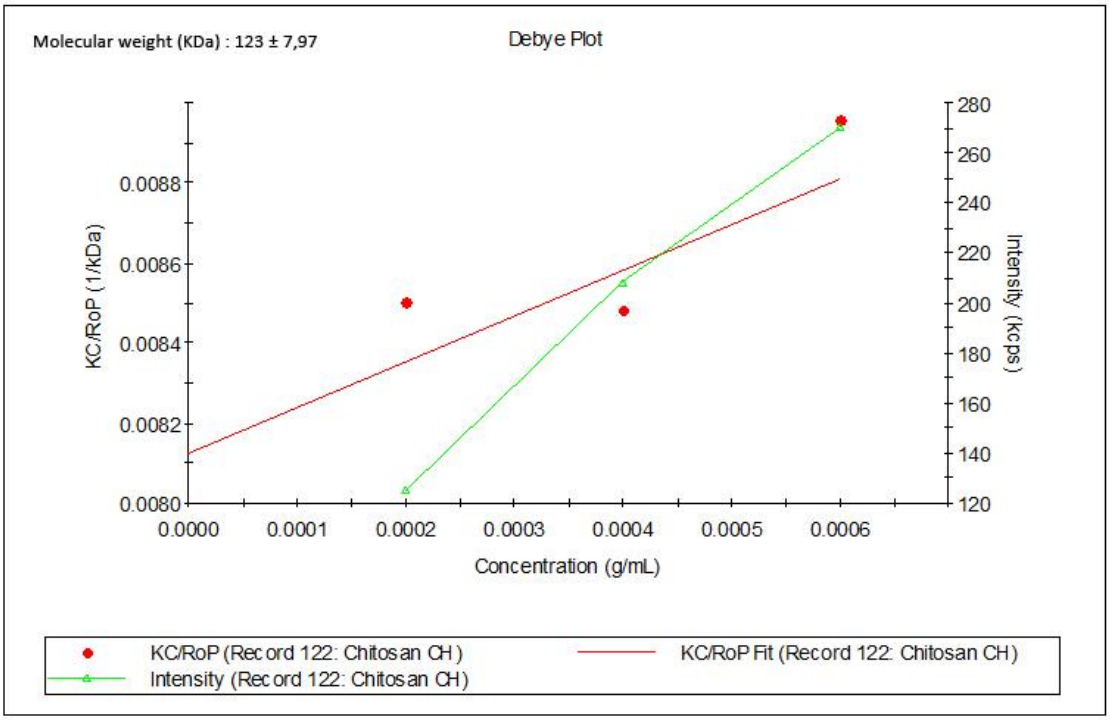


Figure 27. Courbes de Debye du chitosane CH

Cette différence est probablement due aux conditions drastiques utilisées, notamment au cours de la technique par chauffage conventionnel. En effet, un temps prolongé et une température relativement élevée pourraient entrainer une dégradation thermique du biopolymère, conduisant à des fragments de chaînes moléculaires de faible poids moléculaire.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux des travaux antérieurs qui indiquent que le processus d'extraction est souvent accompagné d'une étape de dépolymérisation des chaines macromoléculaires tributaire de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que la température du traitement, le temps de la réaction, la concentration de la base [149–151].

4. Caractérisation structurale de la chitine et du chitosane

Dans cette partie, nous allons présenter l'ensemble des résultats de caractérisation de la chitine et du chitosane extraits par les deux méthodes du chauffage conventionnel et d'irradiation par microondes. Ces résultats seront comparés à ceux du chitosane commercial, considéré comme référence.

4.1. Spectroscopie infrarouge IRTF

Pour mettre en évidence les groupements fonctionnels des échantillons obtenus après déminéralisation, la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée. Les spectres infrarouges des échantillons ont été enregistrés en utilisant un spectromètre IRTF de type Bruker, Vertex 70, dans la gamme de l'infrarouge moyenne (400 à 4000 cm^{-1}) en mode de fonctionnement ATR, à une résolution de 4 cm^{-1}. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 28.

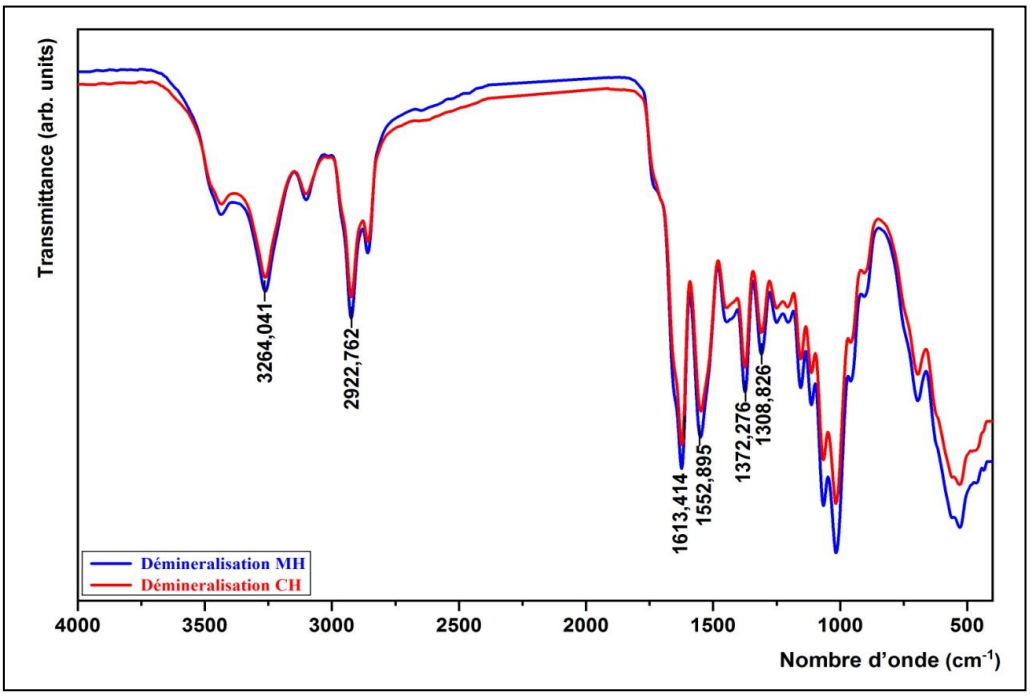


Figure 28. Spectres infrarouges des échantillons déminéralisés

Il est clair que ces deux spectres infrarouges sont bien superposables et présentent les mêmes bandes, notamment celles apparues vers 1613 cm^{-1}, 1552 cm^{-1} et 1308 cm^{-1} caractérisant les groupements amides. On constate également que la bande principale correspondant à la vibration du groupement fonctionnel CO_3^{2-}, vers 1430 cm^{-1}, est nettement faible en intensité, ce qui prouve la décomposition des carbonates par l'attaque acide.

Les spectres infrarouges, correspondant aux échantillons obtenus dans la deuxième étape de déprotéinisation sont enregistrés sur la figure 29. Nous constatons que des bandes caractéristiques de la α-chitine apparaissent vers 1654 et 1621 cm^{-1}, ces bandes sont dues à la formation des liaisons hydrogène entre les groupements C=O et N-H des chaines voisines, d'une part, et entre les groupements C=O et hydroxy-méthyl de la chitine voisine dans la même chaine, d'autres part [21,152].

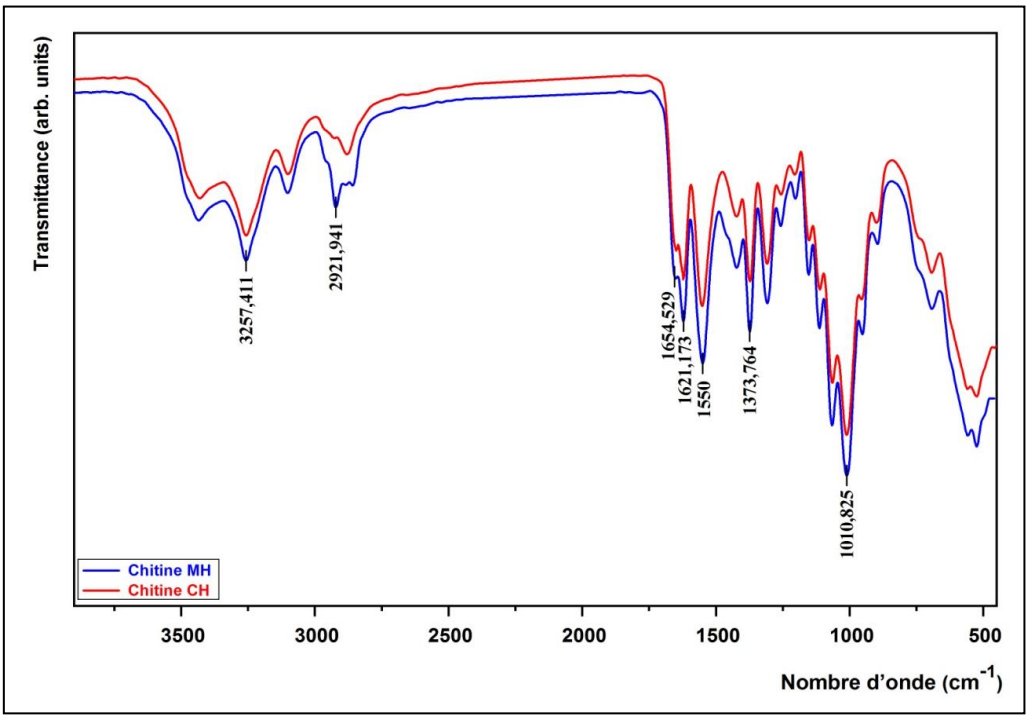


Figure 29. Spectres infrarouges de la chitine extraite par les deux méthodes

La présence de plusieurs liaisons hydrogène inter-chaînes parallèles conduit à la formation de feuillet. Les autres liaisons hydrogènes inter-feuillets provoquent une résistance remarquable au gonflement dans l'eau, c'est cet arrangement de la chitine α qui lui donne sa cristallinité [153,154].

Emanuela Galli et Abdelbasset Lakhdar ont déjà signalé l'importance de la fréquence des régions carbonyles des amides, entre 1600 et 1500 cm^{-1}, car elle permet de distinguer entre la chitine α et β. Ils ont montré que la bande correspondant au groupement amide I est soit divisée en deux bandes à 1656 et 1621 cm^{-1} pour α-chitine, soit sous forme d'une seule bande à 1626 cm^{-1} pour β-chitine [152].

Le tableau 10 regroupe les bandes caractéristiques de la α-chitine extraite et celles de la α-chitine de référence [155]**.**

Tableau 10. Bandes infrarouge caractéristiques de la α-chitine extraite et celles de la α-chitine de référence.

Mode de vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	
	α-Chitine de référence [155]	**α-Chitine extraite**
Elongation du cycle glycosidique	890	895
Elongation CO	1020 - 1065	1010 - 1065
Elongation asymétrique du pont oxygène	1155	1153
Bande amide III et agitation CH_2	1310	1307
Flexion CH et déformation symétrique CH_3	1378	1373
Flexion CH_2 et déformation CH_3	1420	1422
Bande amide II	1555	1550
Bande amide I	1619 ; 1652	1621 ; 1654
Elongation symétrique CH_3 et asymétrique CH_2	2929	2921
Elongation NH	3106 ; 3264	3101 ; 3257
Elongation OH	3447	3434

La figure 30 présente les spectres infrarouges des chitosanes extraits par les deux techniques et du chitosane commercial respectivement.

En se basant sur le dépouillement de ces deux spectres infrarouges, l'extraction du chitosane à partir de la chitine est accompagnée par disparition de la bande, vers 1621 cm^{-1}, bande caractéristique du groupement amide II.

Des bandes d'absorption similaires ont été observées dans les spectres infrarouges du chitosane CH et du chitosane MH. Les bandes aux environs de 1654 cm^{-1}, 1550 cm^{-1} et 1307 cm^{-1} ont été attribuées aux groupements amides I, II et III, respectivement. Tandis que les bandes vers 3474

cm^{-1} et 3434 cm^{-1} indiquent les vibrations des groupements hydroxyles, alors que la bande vers 2873 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation symétrique ou asymétrique de CH.

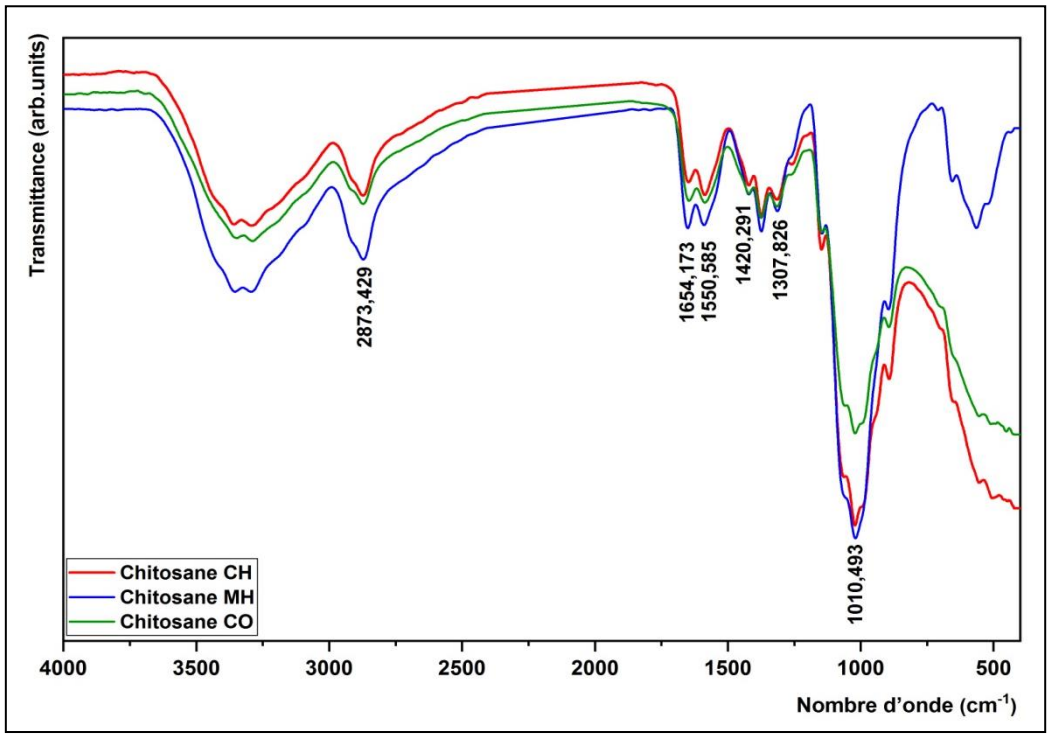


Figure 30. Spectres infrarouges des chitosanes extraits par les deux techniques et du chitosane CO

La bande caractéristique du cycle pyranose est apparue à environ 1153 cm^{-1}, bande d'élongation asymétrique du pont C-O-C, tandis que les bandes d'élongation du C-O du cycle sont observées à 1010 cm^{-1} et 1065 cm^{-1}. Ces résultats confirment les résultats précédemment trouvés par Benavente et al. [156], Takara et al. [157], Mohammed, Williams et Tverezovskaya [158], Ruiz Matute et al. [159] et par Kucukgulmez et al. [36].

La spectroscopie infrarouge a été utilisée, dans le présent travail, comme analyse de routine, pour déterminer le degré de désacétylation DD % des chitosanes extraits. Deux équations ont été utilisées pour le calcul du degré de désacétylation. Il s'agit des équations de Baxter et de Brugnerotto. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 11. Tableau comparatif des DD % des chitosanes extraits et du chitosane commercial

Méthode de calcul	Degré de deacetylation DD %		
	Chitosane CO	Chitosane CH	Chitosane MH
Equation (13)	78,40	75,08	74,79
Equation (15)	85,13	81,50	82,73

Un même degré de désacétylation obtenu par la méthode conventionnelle (81,5 %) a été obtenu en quelques minutes par l'extraction assistée par microondes (82,73 %). Ce qui prouve que, encore une fois, la technique d'irradiation par microondes est plus avantageuse que la technique conventionnelle.

On note aussi que le degré de désacétylation DD % du chitosane commercial, utilisé comme référence, confirme l'exactitude de l'équation (15) utilisée pour le calcul du degré de désacétylation, sachant que le degré de désacétylation du chitosane commercial est de 86%.

4.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

Les échantillons, du chitosane extraits par les deux techniques et du chitosane CO, ont été analysés par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H) en utilisant le spectromètre Bruker 300 MHz.

Les solutions du chitosane ont été préparées en dissolvant 10 mg d'échantillon dans 1 mL de la solution de CD_3COOD/D_2O à 2 %. Les expériences ont été effectuées à 70 °C pour augmenter la solubilité du chitosane. Après dissolution, 1 mL de la solution d'échantillon a été mis dans un tube à RMN de 5 mm de diamètre.

Les spectres RMN du proton des différents chitosanes sont illustrés par les figures 31, 32 et 33. On constate que ces spectres sont similaires et présentent généralement les distributions typiques des pics du chitosane, d'une part, et les mêmes déplacements chimiques que le chitosane de référence, d'autre part. En effet, le déplacement chimique des protons de groupement acétyle est caractérisé par le pic à δ = 2,4 ppm, alors que les protons des unités glucosamine et N-acétyl-glucosamine H2–6 sont apparus entre δ = 3,5 et δ = 4,5 ppm. Quant au pic situé à δ = 5,2 ppm, il est attribué au proton de l'unité glucosamine du chitosane. Le pic relatif au proton de l'unité N-acétyl-glucosamine apparaît vers 4,9 ppm, caractérisé par une intensité élevée, due au chevauchement avec le pic du solvant deutéré.

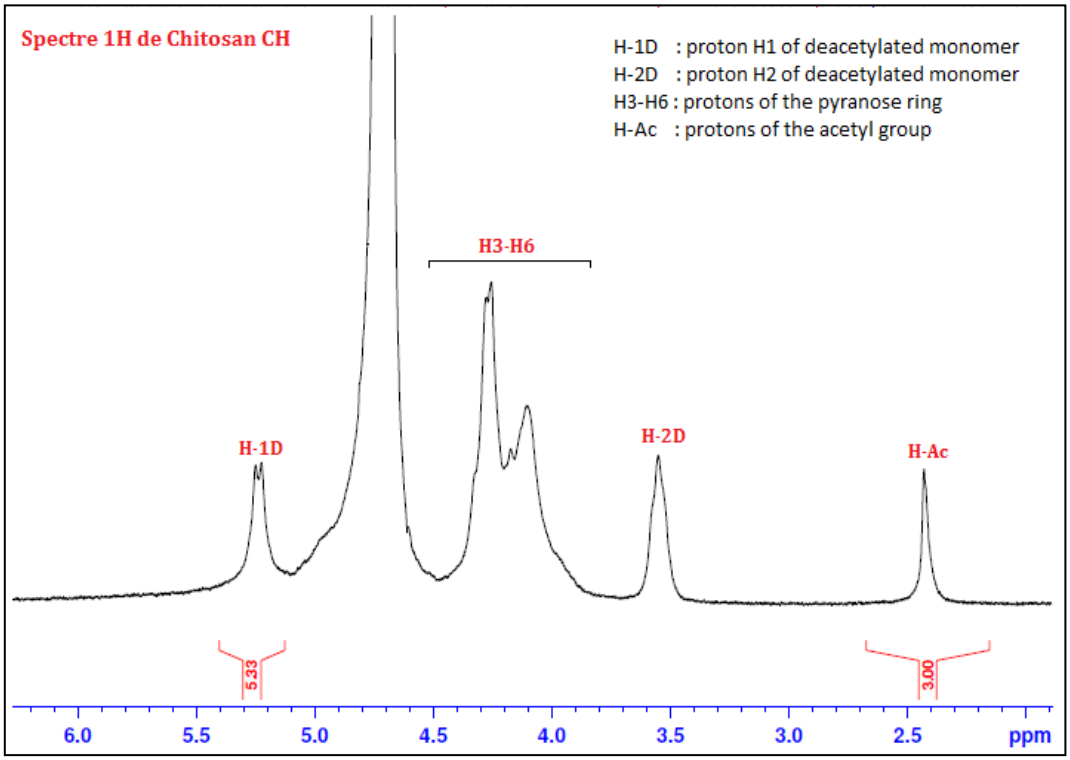


Figure 31. Spectres RMN du proton du chitosane CH

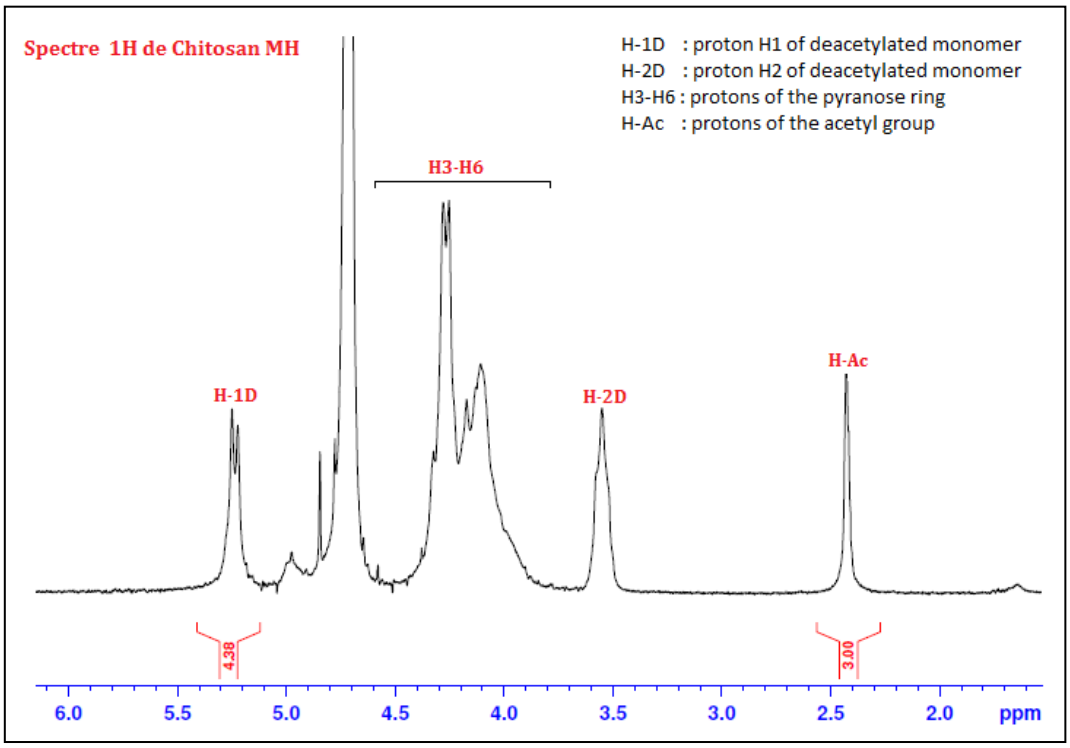


Figure 32. Spectres RMN du proton du chitosane MH

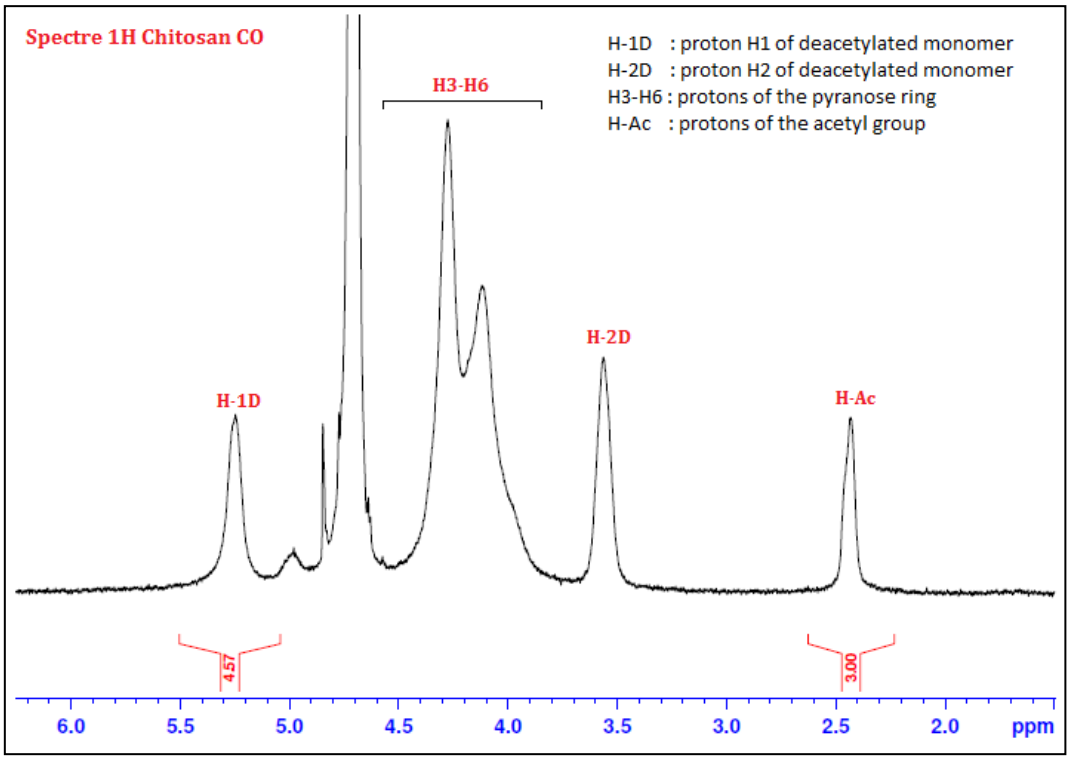


Figure 33. Spectres RMN du proton du chitosane commercial

Pour déterminer le degré de désacétylation des échantillons extraits, nous avons appliqués l'équation (16) de Lavertu et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 12.

D'une façon générale, nous remarquons que les valeurs obtenues de DD% des échantillons extraits par les deux méthodes MH et CH sont de même ordre que celles du chitosane commerciale. Les valeurs de degré de désacétylation corrèlent bien avec celles obtenues par la spectroscopie infrarouge. Cette constatation est en bon accord avec les résultats des travaux antérieurs, signalant que le degré de désacétylation déterminé en appliquant la formule (15) est le plus proche de DD% déterminé par la RMN du proton. Ceci, est dû au fait que les intensités et les positions des bandes apparues à 1320 et 1420 cm^{-1} ne sont pas influencées par l'humidité [138].

Tableau 12. Degré de désacétylation du chitosane CO, MH et CH calculé par RMN ^{1}H

Echantillon	Intégrale du pic H1-D	Intégrale du pic H-Ac	DD %
Chitosane CO	4,57	3,00	82,05
Chitosane MH	4,38	3,00	81,41
Chitosane CH	5,33	3,00	84,02

4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons de la chitine et du chitosane extraits a été réalisée en utilisant un diffractomètre à rayons X (PANaltytical, modèle X'Pert Pro) fonctionnant à une tension de 40 kV et 40 mA avec radiation Cu kα à λ = 1,5406 Å et une plage de balayage comprise entre 5° et 45°. Les diffractogrammes des rayons X de la chitine et du chitosane ainsi que le chitosane commercial sont présentés dans la figure 34.

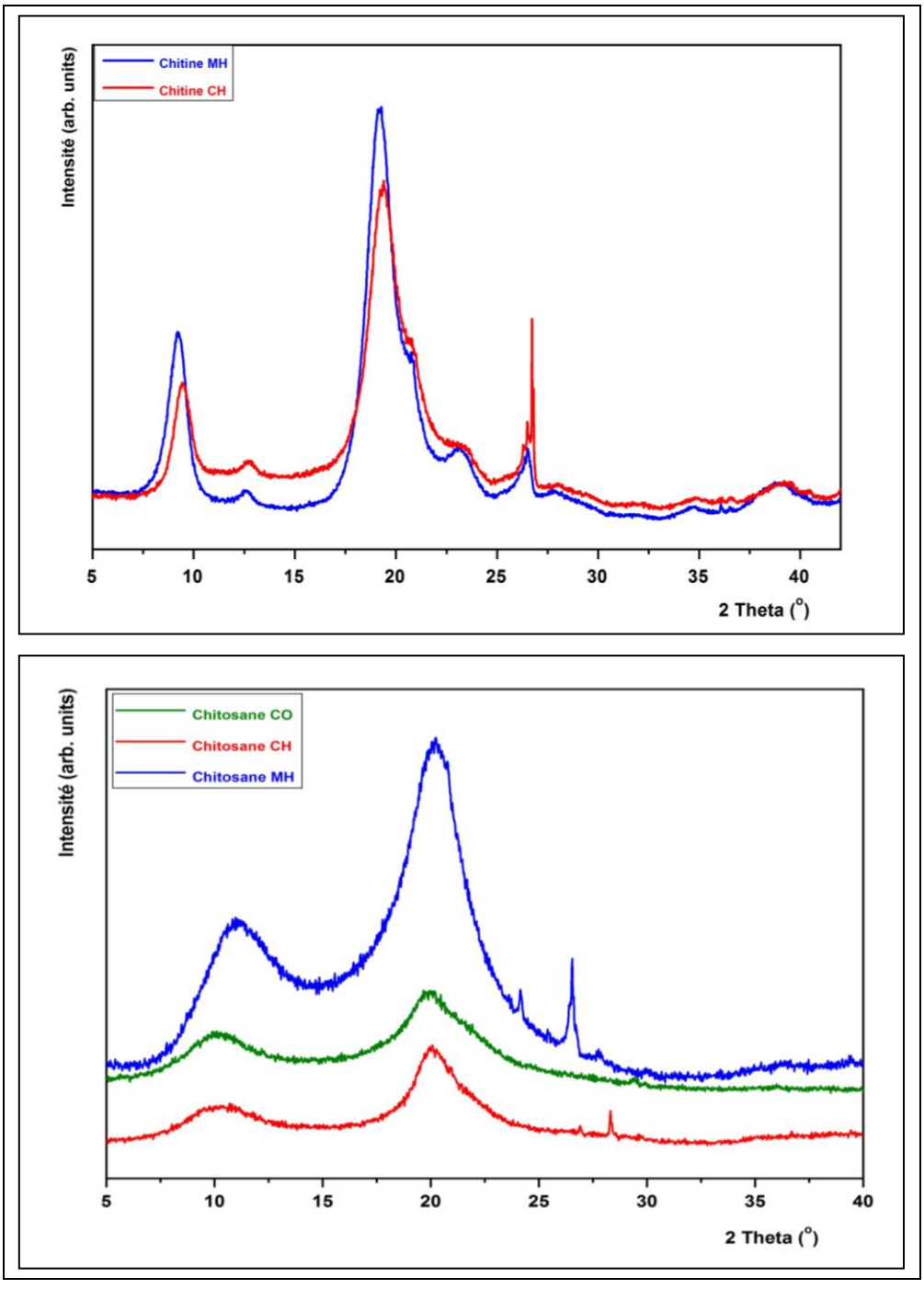


Figure 34. Diffractogrammes de DRX de la chitine et du chitosane extraits par les deux méthodes

La chitine extraite par chauffage conventionnel présente un diffractogramme similaire à celui de la chitine extraite par irradiation microondes. Les chitines obtenues présentent deux pics vers 2θ = 9,19 - 9,44° et 2θ = 19,09 - 19,41°, considérés, selon la bibliographie comme des pics caractéristiques de la chitine [160]. . D'autres pics de diffraction vers 12,6°, 22,8° et 26,3° sont observés, ce sont des pics typiques de la α-chitine [161–163].

Pour les diffractogrammes relatifs aux chitosanes extraits par les deux techniques, nous constatons qu'à l'exception des pics apparus vers 23° ; 26° et 28°, les autres pics sont superposables à ceux du chitosane commercial. L'apparition de ces pics pourrait être expliquée par la présence de la chitine non désacétylée. Généralement, les diffractogrammes obtenus sont en bon accord avec ceux présentés dans des travaux antérieurs [34,36,164]. Ainsi, nous pouvons conclure que la technique d'irradiation par microondes est jugée comme méthode d'extraction non destructive.

Au cours de cette étude, nous avons également évalué la cristallinité des biomatériaux extraits, en appliquant l'équation (2) de Focher et al. [63]. Les résultats obtenus, en termes d'indice de cristallinité, sont regroupés dans les tableaux 13 et 14.

Tableau 13. Indice de cristallinité de la chitine extraite par les deux méthodes

Echantillon	Pics caractéristiques		Indice de cristallinité (%)
	2θ (020)	2θ (110)	
Chitine MH	2θ = 9,1971 °	2θ = 19,0914 °	89,70
Chitine CH	2θ = 9,4478 °	2θ = 19,4161 °	78,35

Tableau 14. Indice de cristallinité du chitosane extrait par les deux méthodes

Echantillons	Pics caractéristiques		Indice de cristallinité (%)
Chitosane CO	2θ = 10,1044 °	2θ = 20,1967 °	50,54
Chitosane MH	2θ = 10,9928 °	2θ = 20,2111 °	56,42
Chitosane CH	2θ = 10,2110 °	2θ =19,9832 °	64,91

En se basant sur les valeurs obtenues, il est clair qu'au niveau de l'étape de l'obtention de la chitine, la méthode MH conduit à des matériaux possédant un indice de cristallinité relativement important par rapport à la méthode CH. Cependant, la transformation de la chitine en chitosane s'accompagne d'une diminution de l'indice de cristallinité due à la réaction de désacétylation qui affecte l'arrangement des chaînes de la chitine.

4.4. Microscopie électronique à balayage

La morphologie de la chitine et du chitosane, extraits par les deux méthodes, conventionnelle et par irradiation microondes, a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB Quanta 200 (FEI) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDS.

Les micrographies obtenues avec différents grossissements pour la chitine sont illustrées dans la figure 35. Généralement, les clichés des chitines obtenues par les méthodes MH et CH, présentent un aspect similaire. En effet, les micrographies présentent une morphologie formée de plusieurs feuilles unies, plus au moins uniformes et de dimension de l'ordre de quelques micromètres.

Dans ce contexte, différents travaux ont été consacrés à l'étude de la structure de la chitine. Il a été ainsi signalé que la α-chitine possède une organisation lamellaire et une structure poreuse [26].

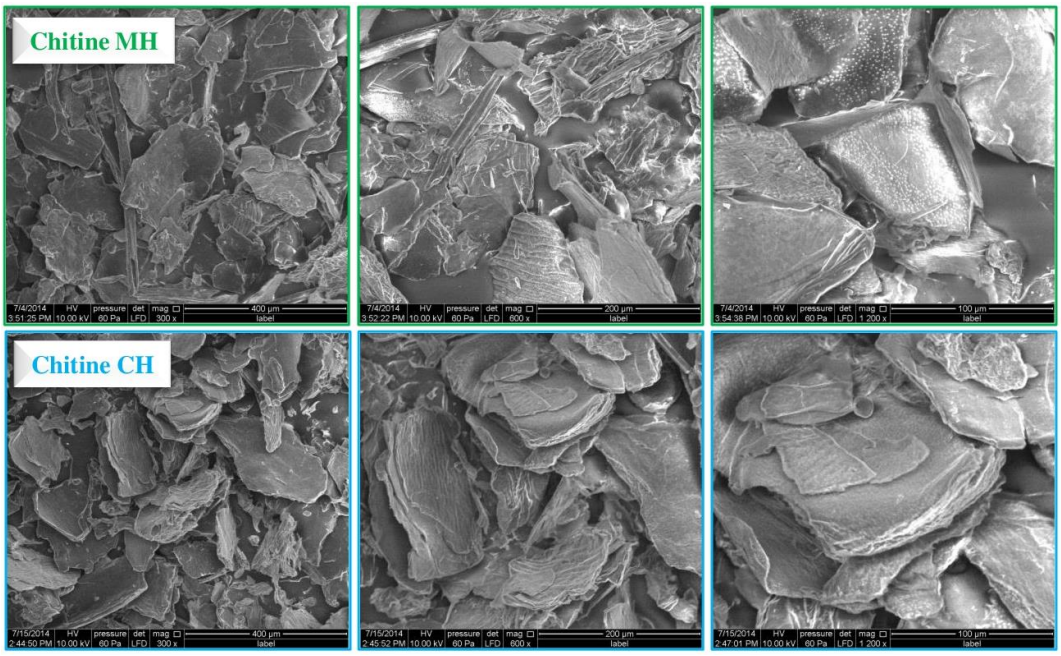
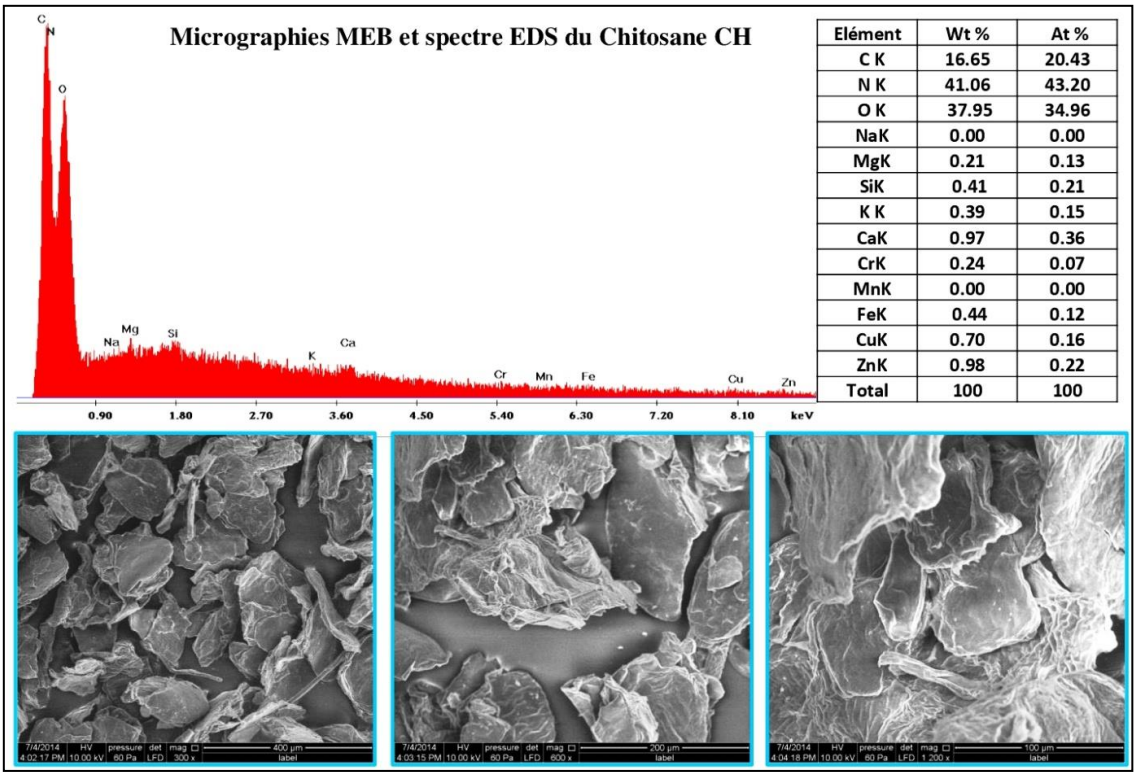


Figure 35 . Micrographies MEB de la chitine extraite par les deux méthodes

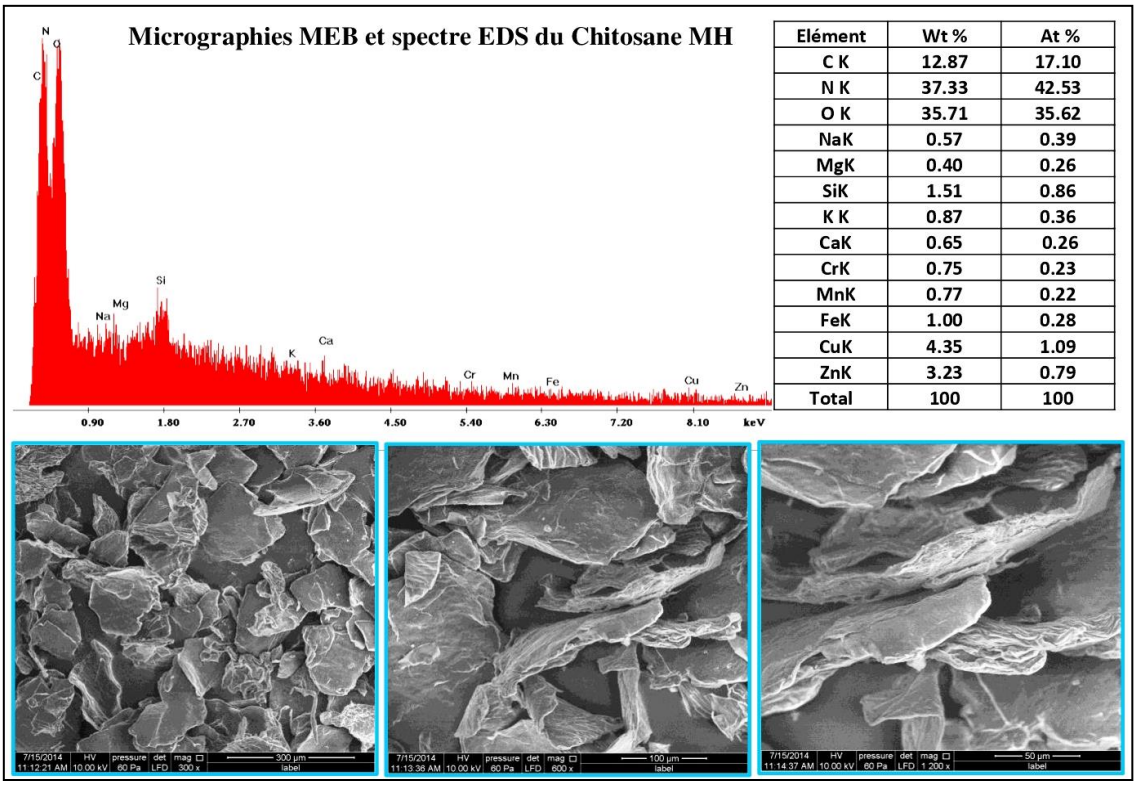
Les micrographies des chitosanes obtenus par les deux méthodes CH et MH ainsi que le chitosane CO sont présentées sur les figures 36, 37 et 38. Contrairement, aux résultats de certains travaux antérieurs qui montrent que les chitosanes présentent une structure microfibrillaire et des couches de paillettes, avec une certaine porosité [36,164], les chitosanes extraits, au cours de cette étude, sont sous forme de couches de flocons et possèdent une morphologie similaire à celle du chitosane commercial.

En outre, les spectres EDS des différents chitosanes montrent clairement la présence des signaux des éléments principaux (C, N et O) constituant la molécule du chitosane. D'autres éléments métalliques ont été estimés en très faibles quantités.



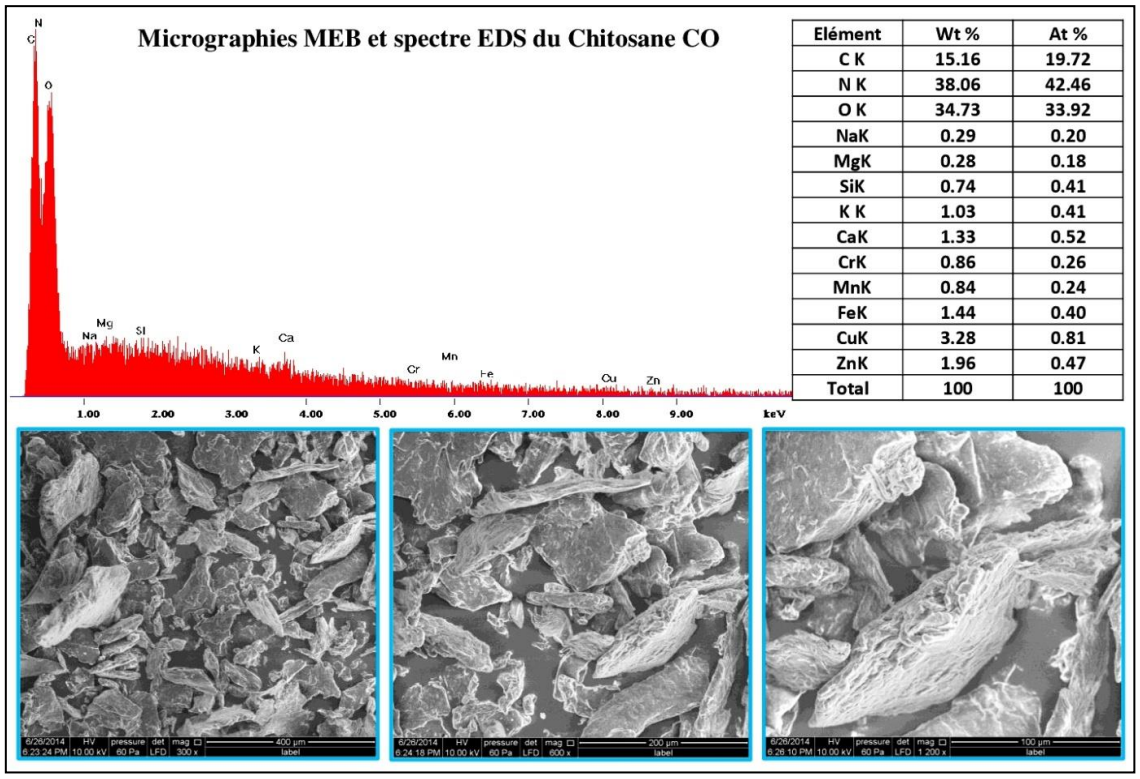
Elément	Wt %	At %
C K	16.65	20.43
N K	41.06	43.20
O K	37.95	34.96
NaK	0.00	0.00
MgK	0.21	0.13
SiK	0.41	0.21
K K	0.39	0.15
CaK	0.97	0.36
CrK	0.24	0.07
MnK	0.00	0.00
FeK	0.44	0.12
CuK	0.70	0.16
ZnK	0.98	0.22
Total	100	100

Figure 36. Micrographies MEB et spectres EDS du chitosane CH



Elément	Wt %	At %
C K	12.87	17.10
N K	37.33	42.53
O K	35.71	35.62
NaK	0.57	0.39
MgK	0.40	0.26
SiK	1.51	0.86
K K	0.87	0.36
CaK	0.65	0.26
CrK	0.75	0.23
MnK	0.77	0.22
FeK	1.00	0.28
CuK	4.35	1.09
ZnK	3.23	0.79
Total	100	100

Figure 37. Micrographies MEB et spectres EDS du chitosane MH



Elément	Wt %	At %
C K	15.16	19.72
N K	38.06	42.46
O K	34.73	33.92
NaK	0.29	0.20
MgK	0.28	0.18
SiK	0.74	0.41
K K	1.03	0.41
CaK	1.33	0.52
CrK	0.86	0.26
MnK	0.84	0.24
FeK	1.44	0.40
CuK	3.28	0.81
ZnK	1.96	0.47
Total	100	100

Figure 38. Micrographies MEB et spectres EDS du chitosane commercial

4.5. Analyse thermique ATG et DSC

L'objectif principal de cette étude réside dans le cadre d'évaluation de la stabilité thermique des biomatériaux extraits par différentes techniques. L'analyse DSC et ATG a été effectuée à l'aide de l'appareil de type SDT Q600 V20.9 Build 20 sous l'atmosphère d'azote à un débit de 100 ml/min, à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et à une gamme de température allant de 25 à 900 °C.

Les figures 39, 40 et 41 présentent les courbes DSC-TGA des chitosanes extraits et du chitosane commercial CO.

Nous constatons que les trois thermogrammes enregistrés présentent des allures quasiment identiques. En effet, dans l'intervalle de température allant de 25 à 110 °C, une perte de masse de l'ordre de 10 % a été enregistrée pour tous les échantillons. Elle est attribuée au départ de l'eau de surface et caractérisée par un faible pic endothermique.

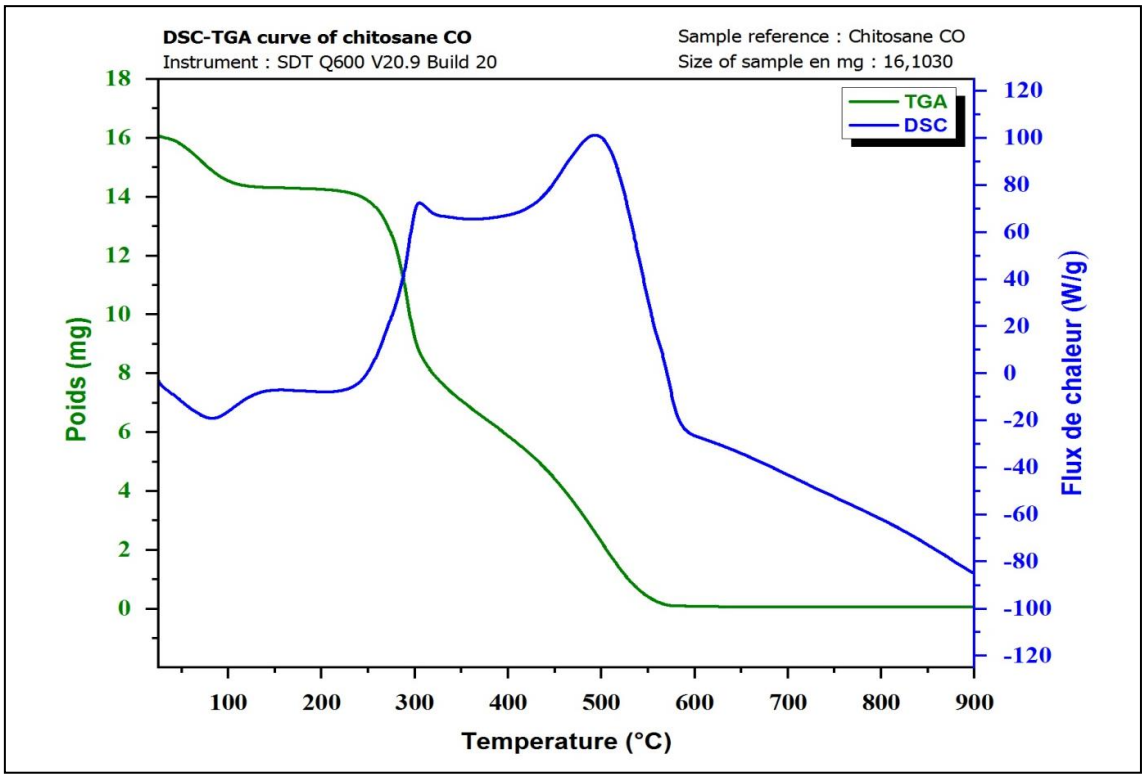


Figure 39. Courbes DSC-ATG du chitosane commercial

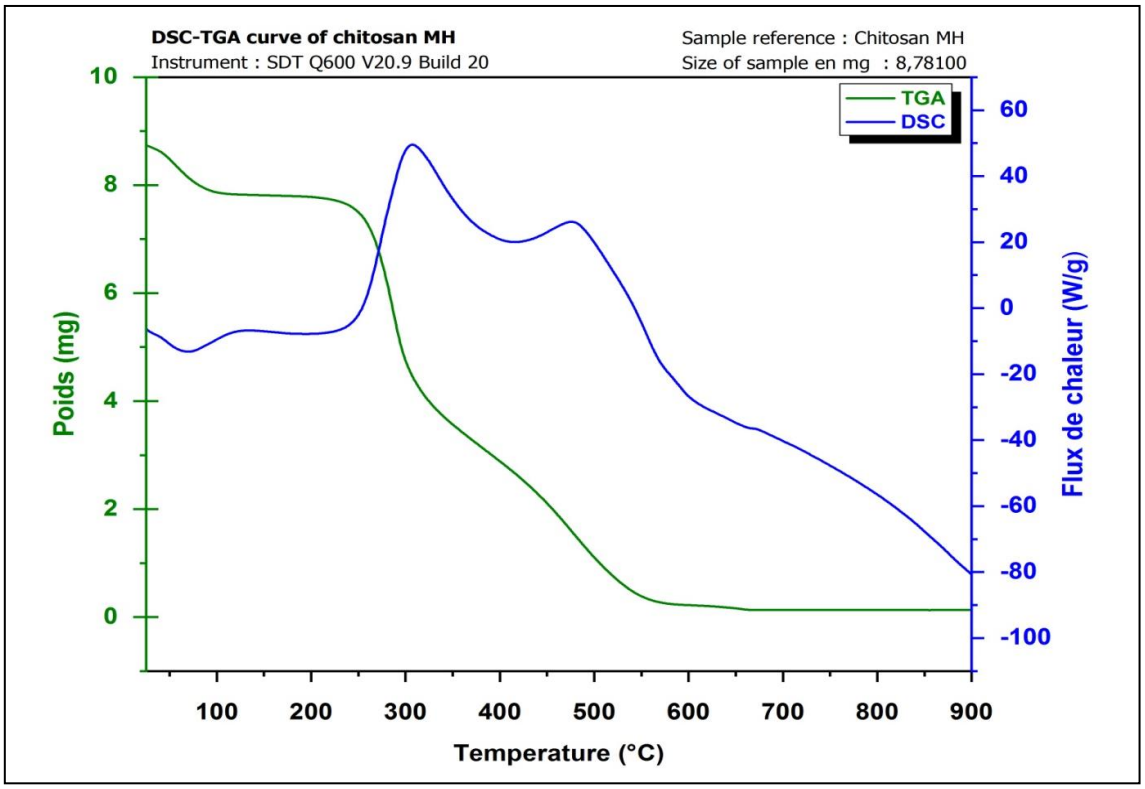


Figure 40. Courbes DSC-ATG du chitosane MH

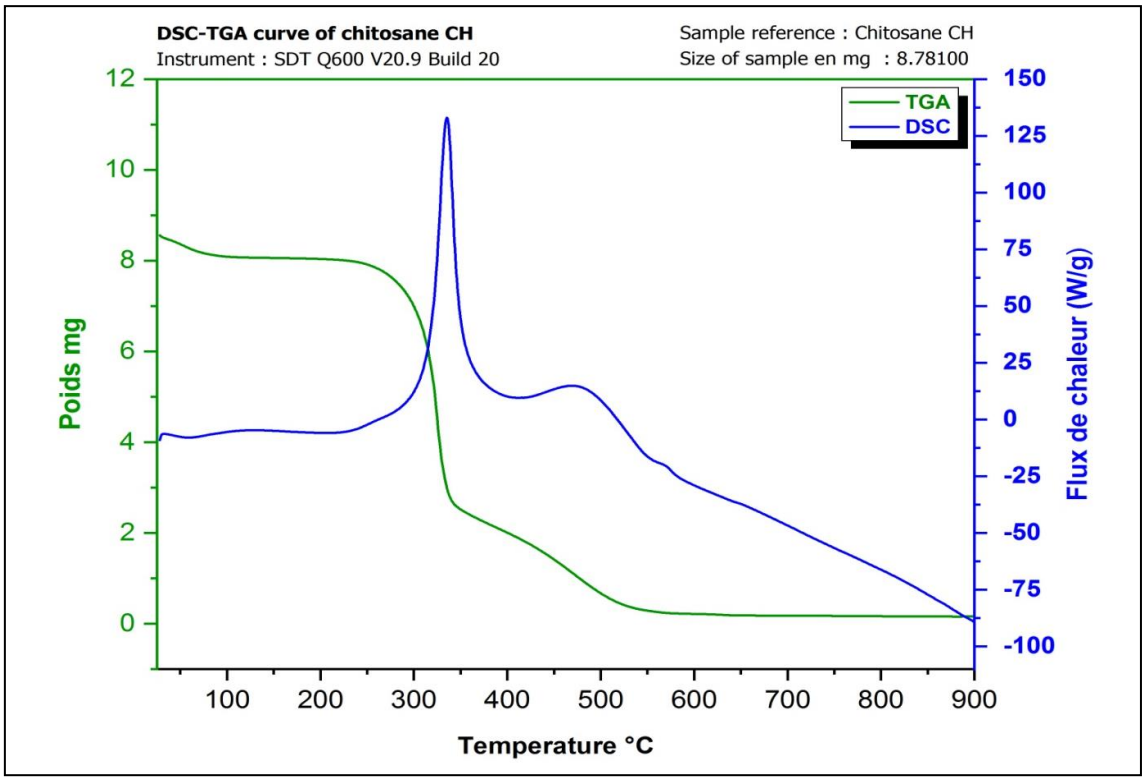


Figure 41. Courbes DSC-ATG du chitosane CH

Entre 200 et 340 °C, des pertes de masse significatives de l'ordre de 51, 47 et 66 % ont été observées pour les chitosanes CO, MH et CH respectivement. Elles sont dues à la décomposition thermique préliminaire du chitosane, avec une rupture aléatoire de la chaîne du biopolymère. Un pic exothermique intense apparut vers 310 °C caractérise la cette décomposition thermique.

Enfin, une perte de masse prolongée et un pic exothermique ont été enregistrés dans l'intervalle allant 340 à 600 °C, ils sont dus à la suite du processus de la décomposition thermique des échantillons du chitosane.

Au- delà de la température 600 °C, des pourcentages en masse des résidus finaux de l'ordre de 0,6 %, 1,5 % et 2,1 % ont été obtenus pour les échantillons du chitosane CO, MH et CH respectivement. Ils sont dus à la présence de composés minéraux stables à des températures élevées, ce qui corrèle bien avec les résultats obtenus par la microanalyse EDS.

En se basant sur les résultats de cette étude, nous pouvons conclure que les biomatériaux extraits ne pourraient pas être utilisés, comme des films (membranes), pour des applications nécessitant des températures relativement élevées.

5. Conclusion

Dans le cadre de valoriser des rejets maritimes, nous avons mené une étude détaillée sur le procédé d'extraction de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crevettes (*Parapenaeus Longirostris*) par les deux techniques du chauffage conventionnel et de l'irradiation par microondes. Les résultats obtenus sont comparés à ceux du chitosane commercial.

Généralement, les deux techniques d'extraction ont été effectuées en trois étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation et la désacétylation. Les chitines et les chitosanes obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimiques.

Il a été constaté que la matière première est principalement constituée des carbonates, protéines et de la chitine.

L'étude comparative, des résultats obtenus par les deux techniques d'extraction, nous a permis de juger que la méthode d'irradiation par microondes est avantageuse, dans la mesure où cette technique a permis de réduire considérablement le temps d'extraction du chitosane. En effet, le degré de désacétylation des chitosanes extraits par les deux méthodes est presque le même (DD% du chitosane CH = 81,50% et DD% du chitosane MH = 82,73%) à des temps nettement différents. Il a été remarqué que le temps, la concentration et la puissance de chauffe ont une influence considérable sur la production de la chitine et du chitosane par la technique d'irradiation par microondes.

Au niveau structural et morphologique, il a été constaté que les biomatériaux extraits possèdent des structures identiques à celle du chitosane commercial, dans la mesure où les diffractogrammes relatifs aux différents matériaux sont superposables et que les micrographies présentent une morphologie formée de plusieurs feuilles unies, plus au moins uniformes et de dimension de l'ordre de quelques micromètres. Cependant, et selon l'analyse thermique, il a été constaté que les biomatériaux extraits ont une plage de stabilité thermique relativement courte et par conséquent ces biomatériaux ne pourraient pas être utilisés dans des applications nécessitant des températures relativement élevées.

II. Adsorption des ions métalliques Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} sur le chitosane

1. Introduction

L'étude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la capacité de l'adsorption des ions métalliques est une étape primordiale pour l'optimisation du procédé d'adsorption.

L'adsorption des ions métalliques, Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}, sur le chitosane a été étudié tout en variant les paramètres suivants : le temps d'agitation, la concentration initiale en ion métallique, la dose de l'adsorbant, le degré de désacétylation du chitosane et le pH de la solution. Cette étude a été menée dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption du chitosane et de déterminer les conditions optimales du procédé d'adsorption. Cependant, il a été constaté que la vitesse d'agitation n'a pas d'effet remarquable sur la capacité d'adsorption [165].

Les essais d'adsorption ont été menés en adoptant le système discontinu. En effet, le chitosane a été mis en contact avec la solution d'ion métallique étudié. Après un temps de contact prédéfini, le mélange réactionnel a subi une filtration sous vide et le filtrat ainsi obtenu a été analysé par spectrométrie d'émission atomique par ICP pour déterminer la concentration résiduelle de l'ion métallique.

2. Etude de l'adsorption des ions métalliques (Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}) sur le chitosane

2.1. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption

L'adsorption des ions métalliques (Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}) sur le chitosane a été réalisée en mettant en contact 0,1 g du chitosane avec 10 mL de la solution métallique et en variant le temps de contact tout en gardant le pH, la dose de l'adsorbant, le degré de désacétylation du chitosane et la concentration initiale de chaque ion métallique constante (350 mg/L). Toutes les expériences d'adsorption ont été menées à la température ambiante 25 °C.

Les courbes traduisant l'influence du temps de contact sur la quantité adsorbée des ions métalliques sur le chitosane sont présentées sur la figure 42.

On constate que l'adsorption des ions métalliques sur le chitosane se fait principalement en deux phases, une première phase très courte dans laquelle la fixation des ions métalliques est très rapide, et une deuxième phase relativement longue, avec un taux d'adsorption maximum, durant laquelle le processus d'adsorption continue jusqu'à atteindre l'équilibre.

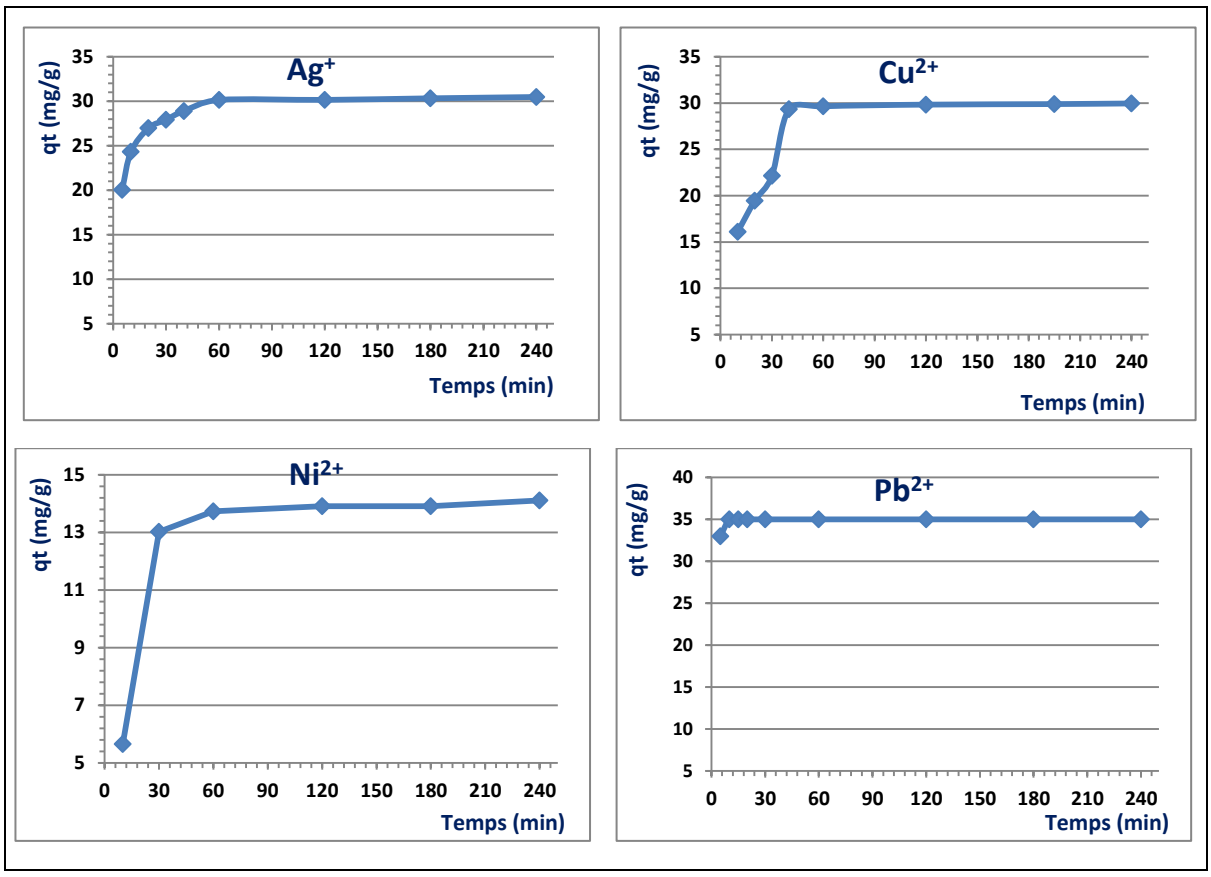


Figure 42. Effet du temps d'agitation sur la capacité d'adsorption des ions métalliques

La cinétique d'adsorption relative à la première phase d'adsorption, peut être interprétée par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certains temps de contact, cependant, l'équilibre d'adsorption peut être interprété par la saturation de tous les sites actifs à la surface de l'adsorbant**.**

Les temps d'équilibre relatifs aux différents ions métalliques sont relativement courts, ils sont de l'ordre de 10, 60, 40 et 60 minutes pour les ions Pb^{2+}, Ag^{+}, Cu^{2+} et Ni^{2+} respectivement. Ces temps d'équilibres ont été choisis pour étudier les autres paramètres influençant la capacité adsorption des ions métalliques.

En outre, les capacités d'adsorption à l'équilibre des ions métalliques Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} sur le chitosane dans les mêmes conditions opératoires sont respectivement de l'ordre de 30,47; 30,05; 14,10 et 35,02 mg/g. La différence dans le temps d'équilibre et la capacité d'adsorption des différents ions métalliques peuvent être attribuée à la différence de leur affinité chimique à l'égard du groupement fonctionnel sur la surface du chitosane.

2.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption

L'influence de la dose du chitosane sur la capacité d'adsorption des ions métalliques a été entreprise en variant la quantité d'adsorbant de 0,05 à 1 g, tout en gardant les autres paramètres constants (pH, temps d'agitation, degré de désacétylation du chitosane, concentration initiale en ions métallique). Les courbes traduisant l'effet de la dose du chitosane sur l'adsorption des ions métalliques sont illustrées par la figure 43.

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'élimination des ions Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} par le chitosane augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant jusqu'à 0,15 ; 0,2 ; 0,6 et 0,075 g du chitosane respectivement, puis reste presque constant. Cependant, ces quantités d'adsorbant ont été choisies comme dose optimale pour une meilleure adsorption des différents cations métalliques et une meilleure dispersion des particules du chitosane.

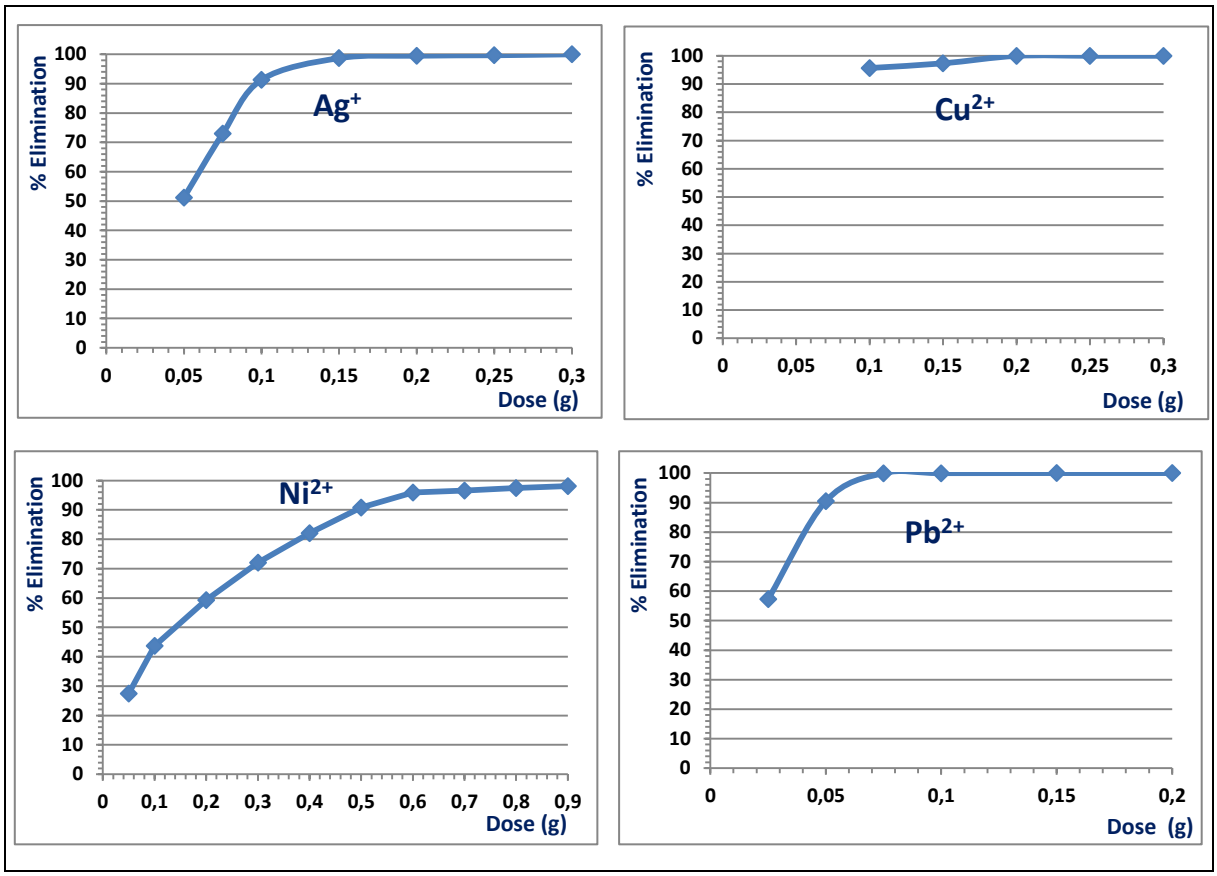


Figure 43. Effet de la dose de l'adsorbant sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques

L'amélioration du pourcentage d'élimination des ions étudiés est interprétée par l'augmentation de la surface de contact disponible entre l'adsorbat et l'adsorbant due aux quantités importantes en adsorbant. En effet si la quantité de l'adsorbant dans le mélange réactionnel est importante,

le nombre de sites actifs d'adsorption sera aussi important [166]. Par conséquent, la probabilité de rencontre entre ion métallique et site actif augmente également, conduisant à une meilleure adsorption.

2.3. Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption

Le pH du mélange réactionnel joue un rôle très important dans l'étude des phénomènes d'adsorption des ions métalliques sur le matériau étudié. En effet, il agit aussi bien sur la répartition et la spéciation des ions métalliques que sur la charge de la surface du matériau.

L'influence du pH sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques sur le chitosane, a été étudiée en variant le pH de la solution en ajoutant des volumes convenables d'acide ou de base diluée. Dans cette étude, la gamme du pH choisie varie entre 3 et 7 pour éviter toutes précipitations éventuelles des cations métalliques à des pH relativement élevés. Les courbes traduisant la variation du taux d'élimination des ions étudiés en fonction du pH sont présentées sur la figure 44.

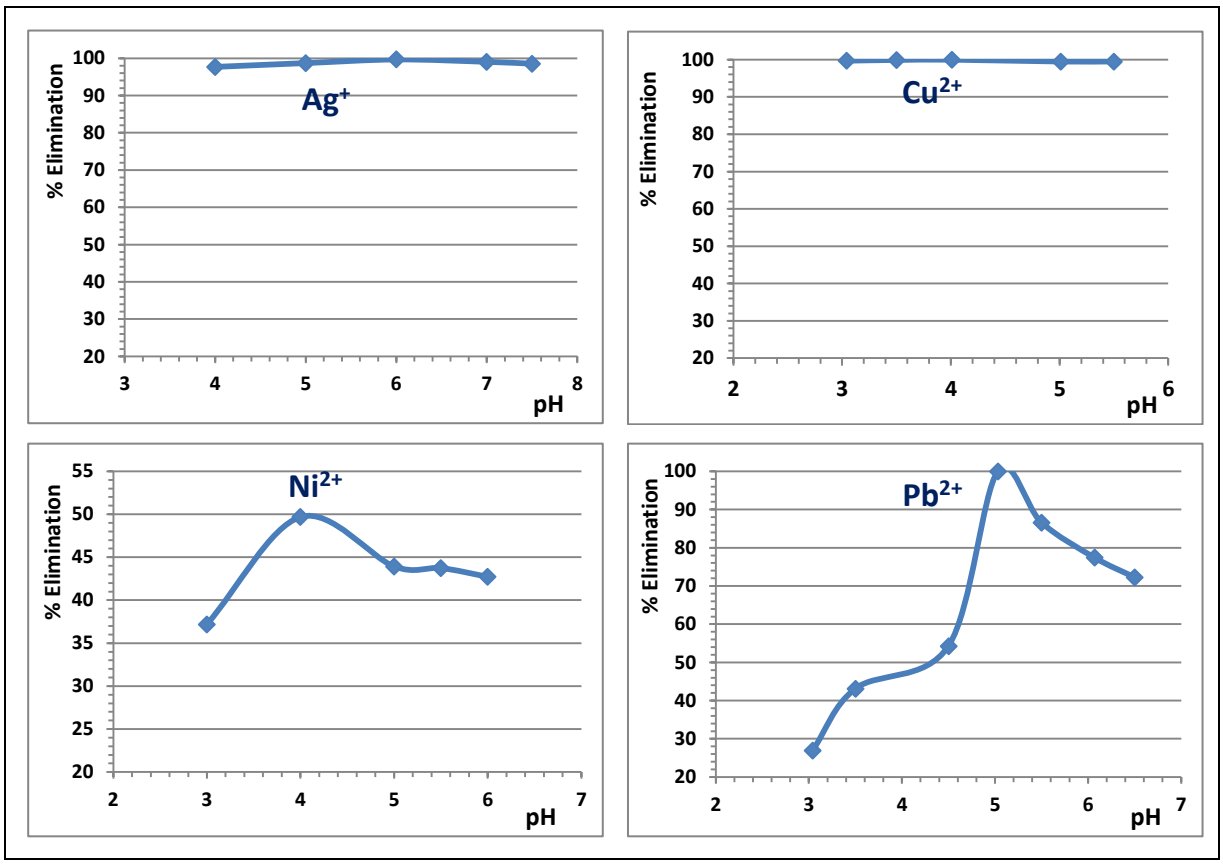


Figure 44. Effet du pH de la solution sur le pourcentage d'élimination des ions métalliques

Les résultats obtenus montrent une augmentation du pourcentage d'adsorption des ions métalliques avec l'augmentation du pH jusqu'à l'atteinte du pH optimal correspondant à un pourcentage d'élimination maximal. Cette évolution est généralement expliquée, selon la littérature, comme suit :

- A des pH fortement acides : la concentration des ions H_3O^+ est élevée en solution ce qui conduit à une concurrence en faveur des ions H_3O^+ avec les ions Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} sur les sites actifs disponibles au niveau de la surface du chitosane, ce qui se traduit par un pourcentage d'élimination relativement faible [166].
- Avec l'augmentation du pH, la concentration des ions H_3O^+ diminue et par la suite l'effet compétitif de ces ions avec les ions métalliques diminue, ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption des cations métalliques par le chitosane [166].
- Cependant, à pH relativement élevé, il se produit une précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxyde. Les ions Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} se précipitent à des pH supérieurs à 7 ; 6,5 ; 7 et 8,5 respectivement [156,167–170]

Le pH correspondant au maximum d'adsorption des ions métalliques, Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}, sur le chitosane est de l'ordre de 6, 4, 4 et 5 respectivement. Ces valeurs de pH seront adoptées dans les expériences suivantes.

2.4. Effet de la concentration initiale des ions métalliques

L'influence de la concentration initiale des solutions métalliques est l'un des paramètres les plus étudiés dans le processus d'adsorption. Dans ce contexte, différentes concentrations en ions métalliques ont été choisies, 100, 350 et 500 mg/l, tout en gardant les autres paramètres fixes (pH, temps d'agitation, degré de désacétylation du chitosane, dose de l'adsorbant).

Les résultats obtenus en termes de la capacité d'adsorption en fonction du temps à différentes concentrations sont donnés sur la figure 45.

D'après ces résultats, on constate que la capacité d'adsorption des ions métalliques, Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} passe de 9,98 à 54,95 mg/g, de 9,79 à 50 mg/g, de 7,45 à 24,8 mg/g et de 10,5 à 58 mg/g quand la concentration initiale de ces ions passe de 100 mg/l à 500 mg/l respectivement. On peut conclure donc que la capacité d'adsorption des ions métalliques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques. Cette évolution peut être expliquée par l'existence d'un fort gradient de concentration en ions métallique entre la solution

et la surface de l'adsorbant, ou encore à l'augmentation de la probabilité de collision entre les ions métalliques etudiés et la surface du chitosane.

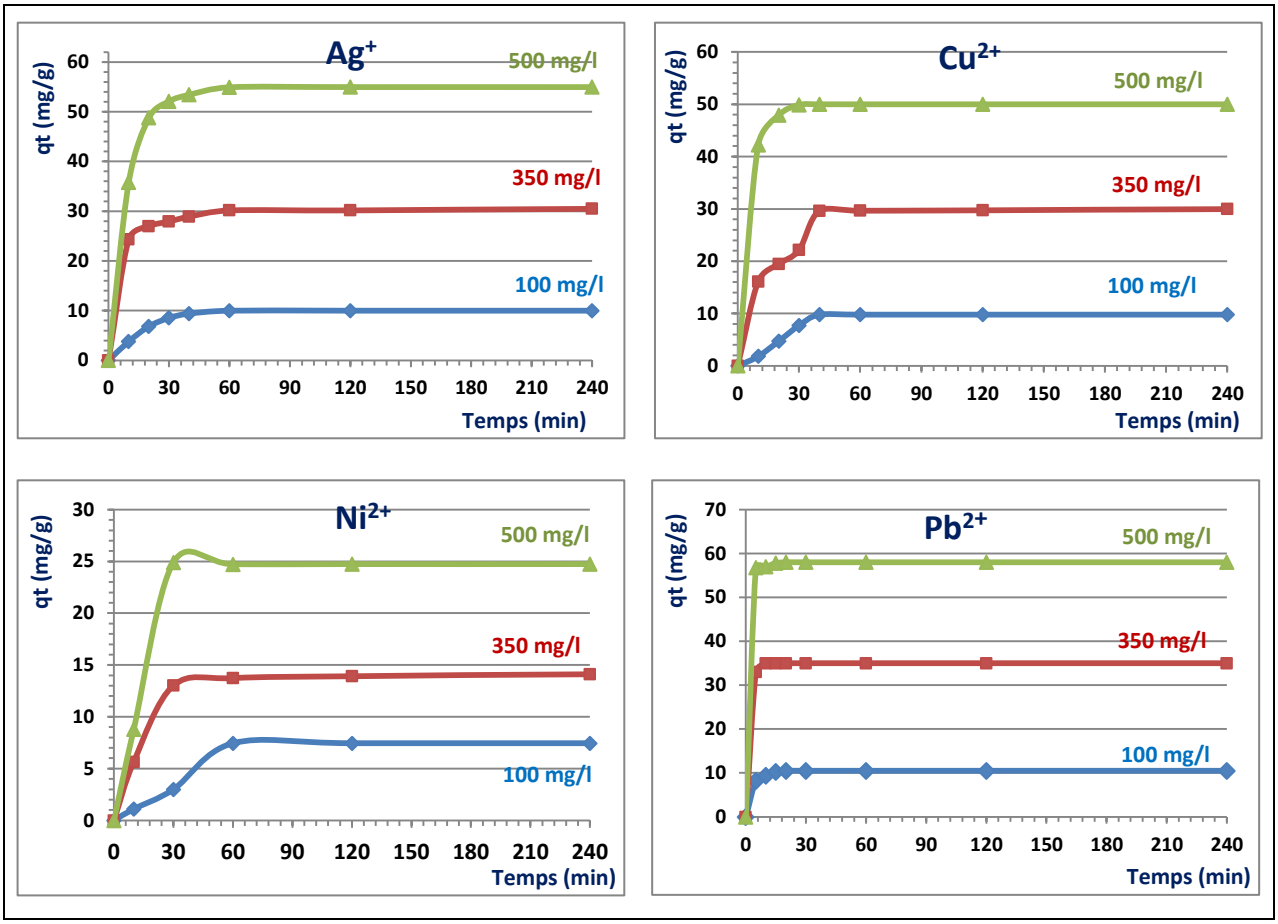


Figure 45. Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions métalliques

2.5. Effet du degré de désacétylation du chitosane sur la capacité d'adsorption

Le degré de désacétylation du chitosane est l'un des paramètres les plus importants pouvant influencer sur les propriétés physico-chimiques du chitosane. Après avoir extrait avec succès le chitosane à partir des carapaces de crevettes, nous avons jugé utile d'étudier, dans ce paragraphe, l'influence de ce paramètre sur la capacité d'adsorption des ions métalliques étudiés. Les différents degrés de désacétylation du chitosane, 50, 65, 75, 82 et 85%, ont été choisis au cours de cette étude.

La variation de la capacité d'adsorption en fonction du degré de désacétylation pour les ions métalliques est présentée sur la figure 46.

A la lumière de ces résultats, nous constatons que plus le chitosane est désacétylé plus que la capacité d'adsorption devienne importante. La capacité d'adsorption des ions métalliques

étudiés, Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} passe de 28 à 30, de 25 à 30, de 11,9 à 14,9 et de 17 à 35 (mg/g) quand on passe d'un degré de désacétylation de 50 à 85% respectivement. Cette augmentation est probablement due au fait que le nombre de groupements amines actifs dans la structure chimique du chitosane est proportionnel à son degré de désacétylation. En effet, plus le chitosane est désacétylé plus qu'il y a des groupements amines libres et plus que les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant sont importants.

Les valeurs de la capacité d'adsorption maximale correspondant aux cations métalliques, Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}, sont respectivement de l'ordre de 30, 30, 15 et 35 mg/g.

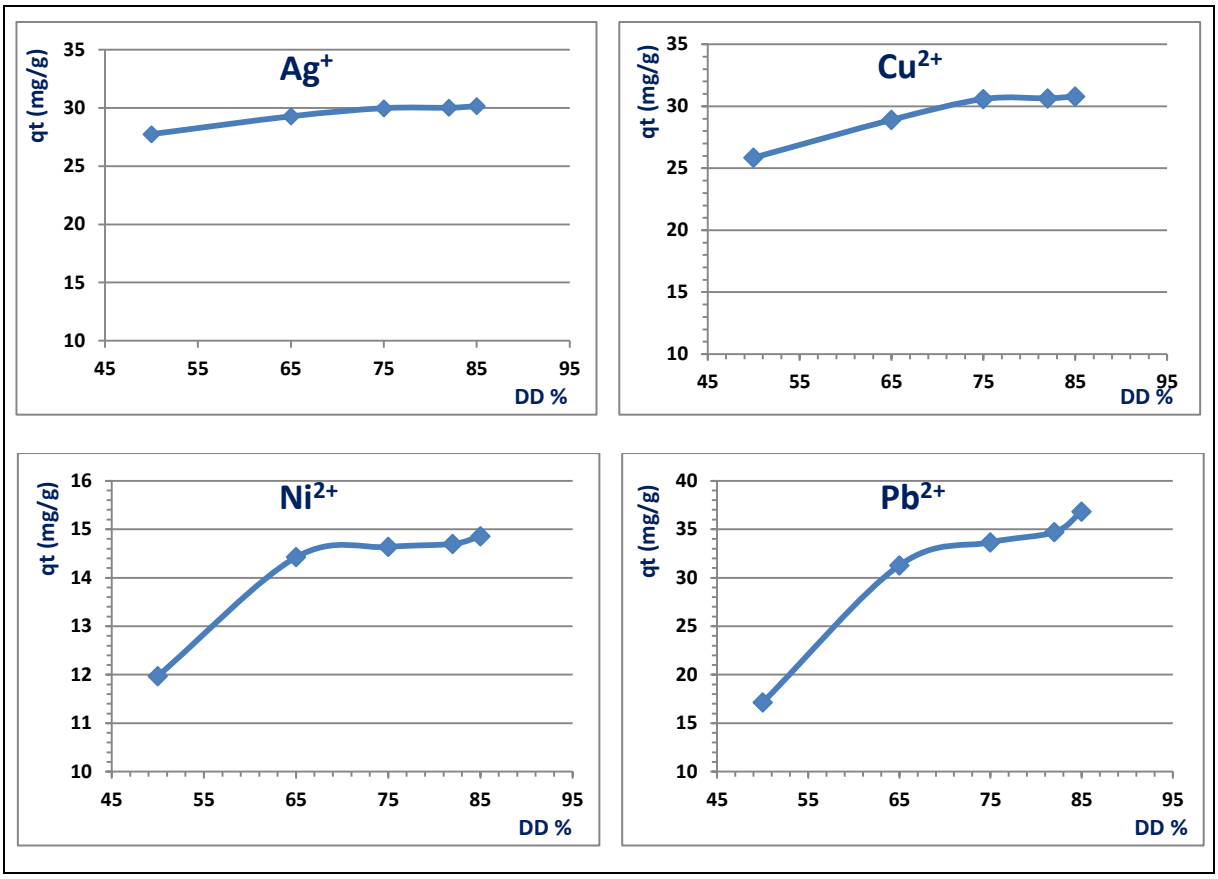


Figure 46. Effet du degré de désacétylation sur la capacité d'adsorption des ions métalliques

3. Modélisation des résultats d'adsorption

3.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les résultats cinétiques ont été modélisés à l'aide du modèle de pseudo premier ordre et du modèle de pseudo second ordre, exprimés par les expressions mathématiques décrites dans la partie bibliographique.

Les graphes présentant les résultats obtenus par l'application de ces deux modèles sont reportés sur les figures 47 et 48.

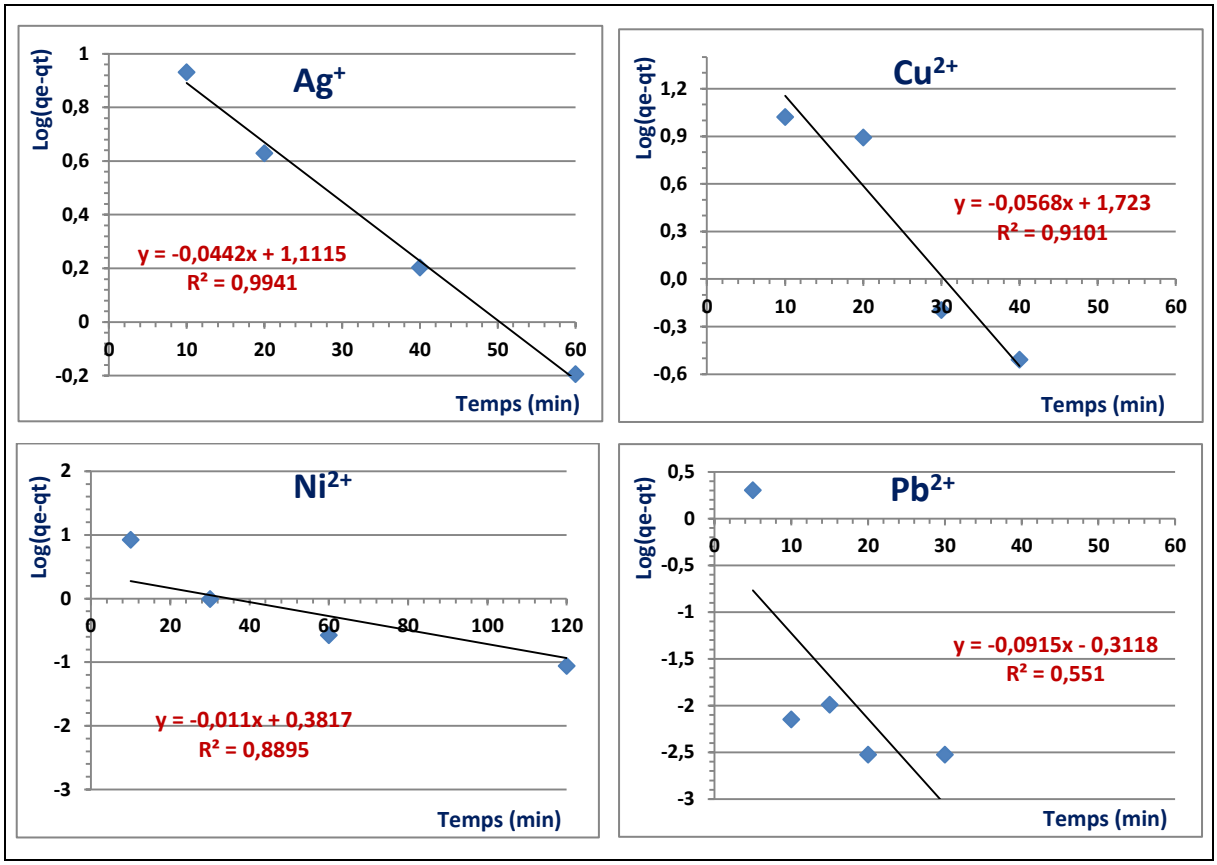


Figure 47. Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur le chitosane

Les coefficients de corrélations R^2 ont été déterminés en traçant les courbes log (q_e - q_t) et t/q_t en fonction du temps t, pour le modèle de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre respectivement.

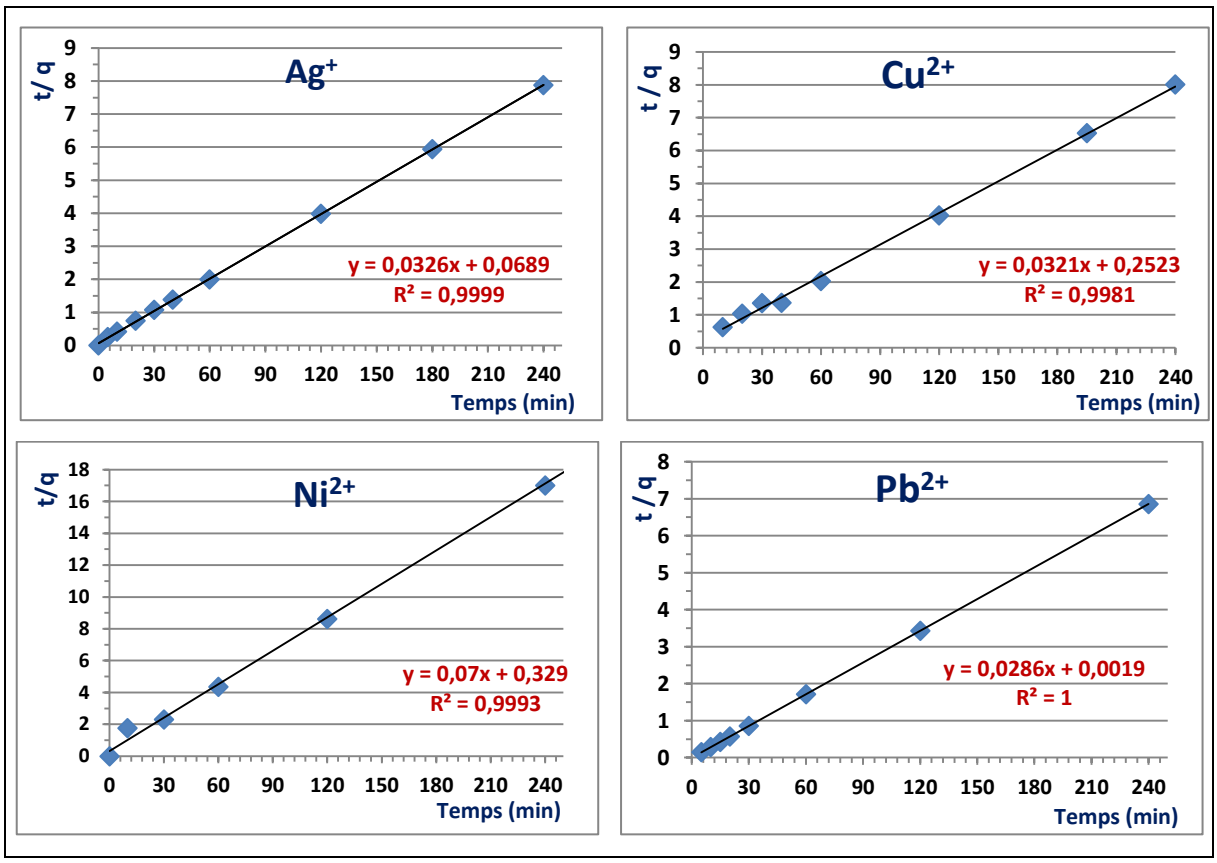


Figure 48. Modèle cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions métalliques sur le chitosane

A partir des courbes de linéarisation des deux modèles, on remarque que les résultats expérimentaux obtenus pour tous les ions métalliques étudiés corrèlent bien avec le modèle du pseudo second ordre, dans la mesure où les coefficients de corrélation sont proches de 1 (R^2 = 1). Les valeurs des constantes de vitesse k et les coefficients de corrélation R^2 déduites à partir des équations des deux modèles sont résumés dans le Tableau 15.

Tableau 15. Paramètres cinétiques déduits des modèles de pseudo premier et second ordre des ions Ag^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} sur le chitosane

Ions	q_e exp. (mg/g)	Pseudo second ordre			Pseudo premier ordre	
		q_e cal. (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2
Ag^+	30,47	30,67	0,4731	0,9999	0,0442	0,9941
Cu^{2+}	30,05	31,15	0,1272	0,9981	0,0568	0,9101
Ni^{2+}	14,10	14,29	0,2128	0,9993	0,0110	0,8859
Pb^{2+}	35,02	34,97	15,053	1,0000	0,0915	0,5510

A l'issu de ces résultats, nous constatons que les capacités d'adsorption des différents ions métalliques sur le chitosane sont parfaitement en bon accord avec celles trouvées expérimentalement.

3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle très important dans la description du mécanisme et du type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant ainsi que dans la détermination des capacités maximales d'adsorption des ions métalliques étudiés, il est donc important de déterminer pour chacun de ces ions les isothermes d'adsorption correspondantes.

Les figures 49 et 50 montrent les graphes obtenus par modélisation des résultats expérimentaux par les deux équations de Langmuir (C_e/q_e en fonction de C_e) et de Freundlich (log q_e en fonction de log C_e) respectivement.

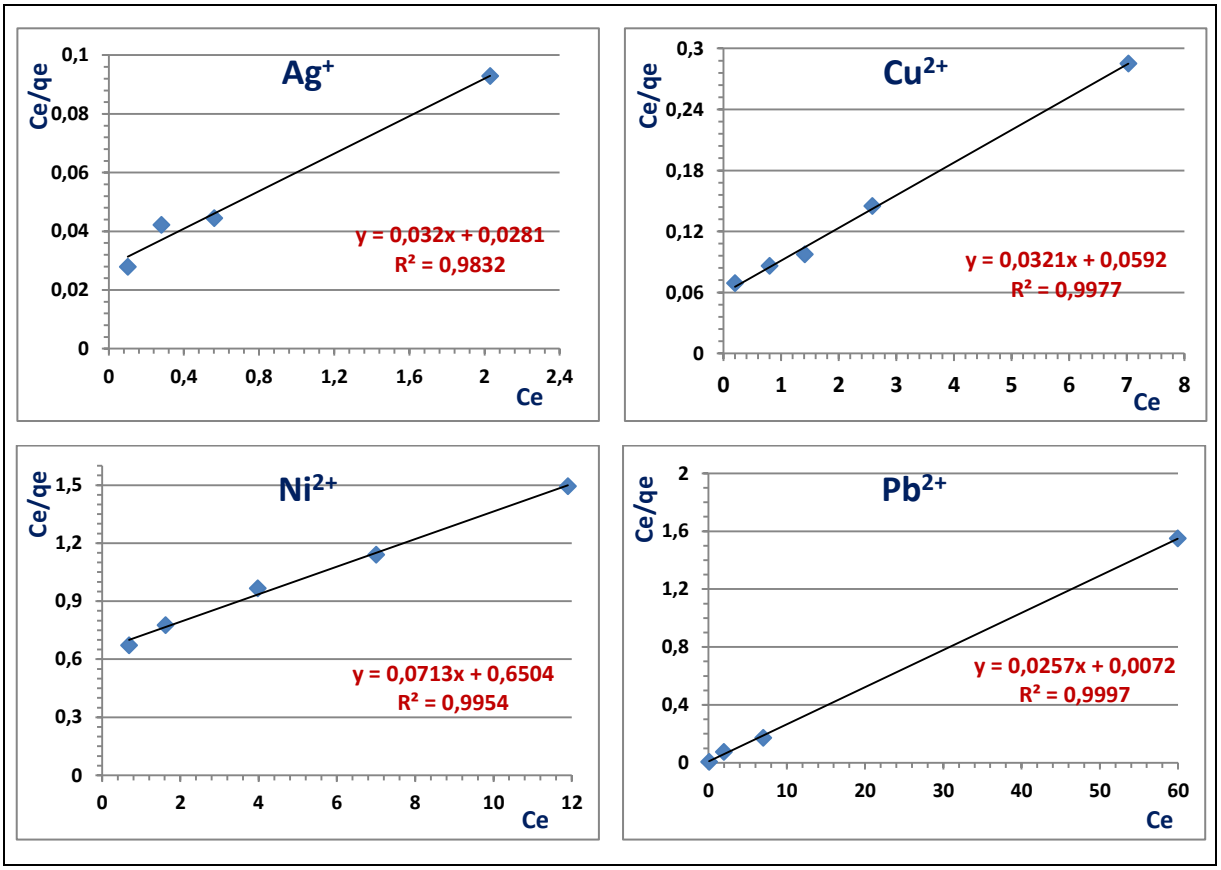


Figure 49. Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir des ions métalliques sur le chitosane

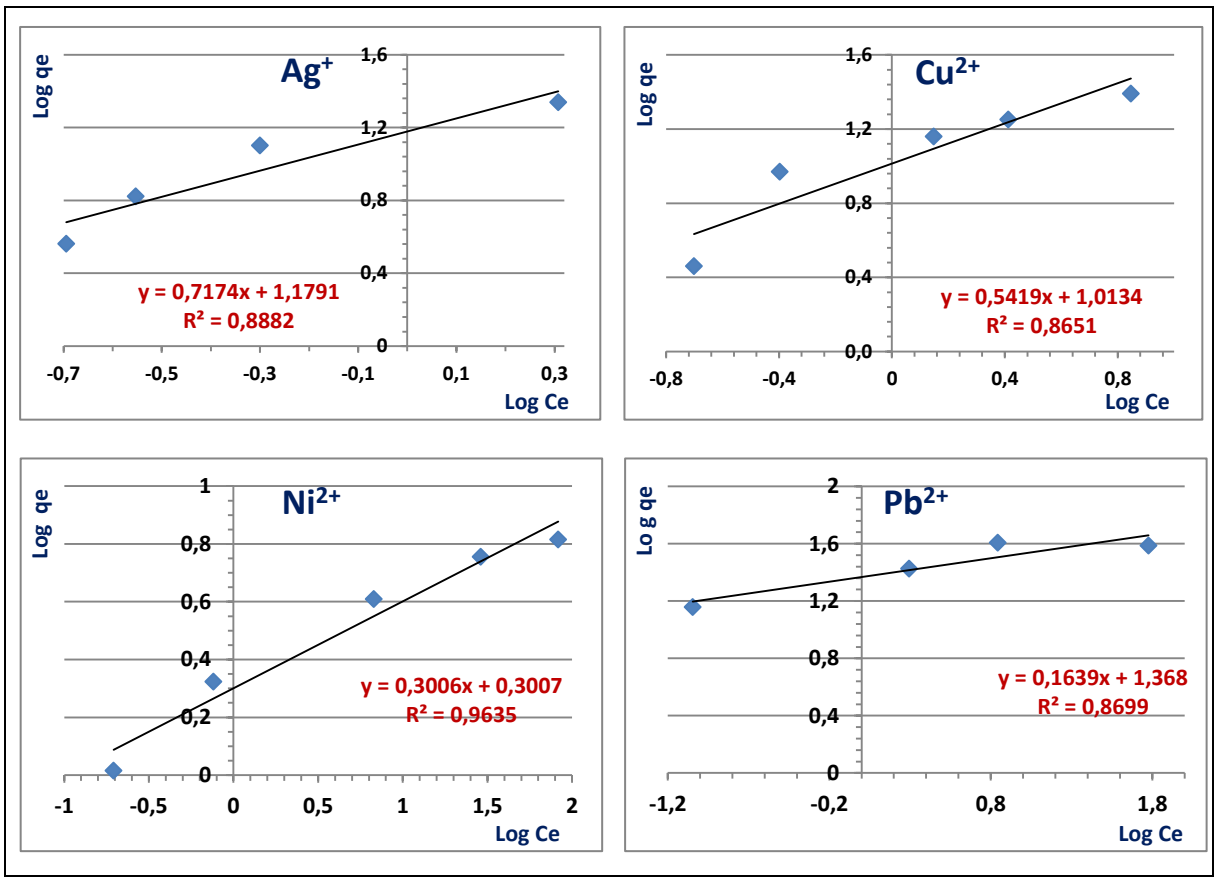


Figure 50. Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich des ions métalliques sur le chitosane

En se basant sur les coefficients de corrélation relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles étudiés, on remarque qu'il y a une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir.

Par ailleurs, les constantes des isothermes d'adsorption déduites à partir de l'ajustement des données expérimentales par les formes linéaires de Langmuir et de Freundlich sont résumées dans le tableau 16.

Tableau 16. Constantes des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir et de Freundlich

Ions	q_e exp. (mg/g)	Langmuir					Freundlich		
		q_m (mg/g)	K_L	$R_{L(C0min)}$	$R_{L(C0max)}$	R^2	$1/n_F$	K_F	R^2
Ag^+	30,47	31,25	1,1388	0,0173	0,0025	0,9832	0,7174	3,2514	0,8802
Cu^{2+}	30,05	31,15	0,5423	0,0356	0,0037	0,9977	0,5419	2,7550	0,8651
Ni^{2+}	14,10	14,03	0,1096	0,1543	0,0218	0,9954	0,3006	1,3508	0,9635
Pb^{2+}	35,02	38,91	3,5694	0,0028	0,0008	0,9997	0,1639	3,9270	0,8699

A la lumière de ces résultats, on déduit que les isothermes d'adsorption des ions métalliques étudiés, Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} sur le chitosane sont bien représentées par le modèle de Langmuir, avec des capacités maximales d'adsorption de l'ordre de 31,25 ; 31,15 ; 14,03 et 38,92 mg/g respectivement. Ces valeurs sont comparables avec celles trouvées par d'autres chercheurs comme indiqué dans le Tableau 17.

En plus, les valeurs de R_L comprises entre 0 et 1 pour tous les ions métalliques étudiés montrent que l'adsorption des ions Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} sur le chitosane est favorable. Il s'agit donc d'une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites d'adsorption identiques, indépendants et en nombre limité avec une distribution égale d'énergie sur la surface homogène de l'adsorbant et sans interaction entre les molécules adsorbées. Chaque ion métallique adsorbé est fixé sur un site bien défini représenté par un groupement fonctionnel (anime, oxygène, etc.).

Par ailleurs, les résultats obtenus en termes de K_L à partir du modèle de Langmuir, permettent d'avoir une idée sur l'affinité des ions métalliques étudiés vis-à-vis du chitosane. Selon les valeurs ainsi obtenues, l'ordre d'affinité de ces ions est le suivant :

$$Pb^{2+} > Ag^{+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}.$$

D'après la littérature, les valeurs élevées de K_L impliquent une plus grande affinité des ions étudiés vis-à-vis de l'adsorbant [171,172].

Tableau 17. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions étudiés avec celle trouvées par d'autre chercheur par adsorption sur le chitosane et ses dérivés

Adsorbants	Ions métalliques	q_e (mg/g)	Références
Chitosane / rectorite nanohybride composite	Cu^{2+} et Ni^{2+}	20,4 et 13,3	[173]
Chitosane / charbon de bambou composite	Ag^{+}	52,9	[174]
Chitosane / magnétite composite	Ni^{2+} et Pb^{2+}	21,1 et 49,5	[175]
Chitosane thioglyceraldehyde	Cu^{2+}	54,7	[176]
Chitosane / montmorillonite composite	Ag^{+}	43,4	[177]
Chitosane sous forme de poudre	Cu^{2+} et Pb^{2+}	79,9 et 58,7	[156]
Chitosane sous forme de poudre	Ag^{+}	26,8	[174]
Chitosane sous forme de poudre	Ag^{+}	38,4	[177]
Chitosane	Ag^{+} et Cu^{2+}	31,2 et 31,5	Cette étude
Chitosane	Ni^{2+} et Pb^{2+}	14,03 et 38,9	Cette étude

4. Application au traitement des rejets de dinanderie de la région Fès-Meknès

Dans le cadre de la valorisation du chitosane extrait à partir des carapaces de crevettes, nous avons pensé à étendre son application au traitement des rejets liquides de dinanderie de la région de Fès-Meknès.

Les rejets industriels utilisés dans cette étude ont été collectés d'une dinanderie située au cœur du pôle artisanal d'Ain Nokbi de la ville de Fès. C'est une dinanderie spécialisée dans la fabrication et la préparation de pièces utilitaires et décoratives et dans le traitement de surface, par des opérations de cuivrage, de nickelage et d'argenture, des objets en métal.

Deux types de rejet ont été étudiés, un rejet de type simple, ou mono-composé, contenant un seul ion métallique. Il s'agit d'une solution électrolytique de bain du nickelage. Quant au deuxième rejet de type complexe ou ternaire, contenant trois ions métalliques (Ag^{+}, Cu^{2+} et Ni^{2+}). Ce dernier est issu des bains des différentes opérations d'argenture, de cuivrage et de nickelage. Les caractéristiques physicochimiques de ces rejets sont rassemblées dans le tableau 18.

Tableau 18. Quelques paramètres physico-chimiques des effluents de dinanderie

Rejet de dinanderie mono-composé	
pH	**7,2**
Concentration en Ni (ppm)	**1900**
Rejet de dinanderie multi-composé	
pH	**7,6**
Concentration en Ag (ppm)	**370**
Concentration en Cu (ppm)	**93**
Concentration en Ni (ppm)	**74**

En se basant sur ces résultats, il est clair que ces rejets ont des concentrations élevées, en particulier le rejet simple de nickel. Dans ce contexte, l'objectif principal de cette étude est de contribuer à la réduction de la concentration de ces ions métalliques en utilisant le chitosane extrait en tant qu'adsorbant. Les conditions opératoires utilisées au cours de cette étude ont été déterminées tout en inspirant des résultats de l'adsorption appliquée aux solutions synthétiques.

Nous rappelons que les essais d'adsorption ont été effectués en adoptant le régime discontinu. En effet, à un volume de 10 mL d'échantillon, on ajoute une quantité du chitosane de 0,6 g.

A des temps bien définis, on procède à la filtration du mélange et la concentration en ion métallique a été évaluée à l'aide d'un spectromètre ICP-AES.

Les courbes présentées sur les figures 51 et 52 traduisent l'évolution du taux d'adsorption, en fonction du temps, des ions métalliques contenus dans les différents effluents traités.

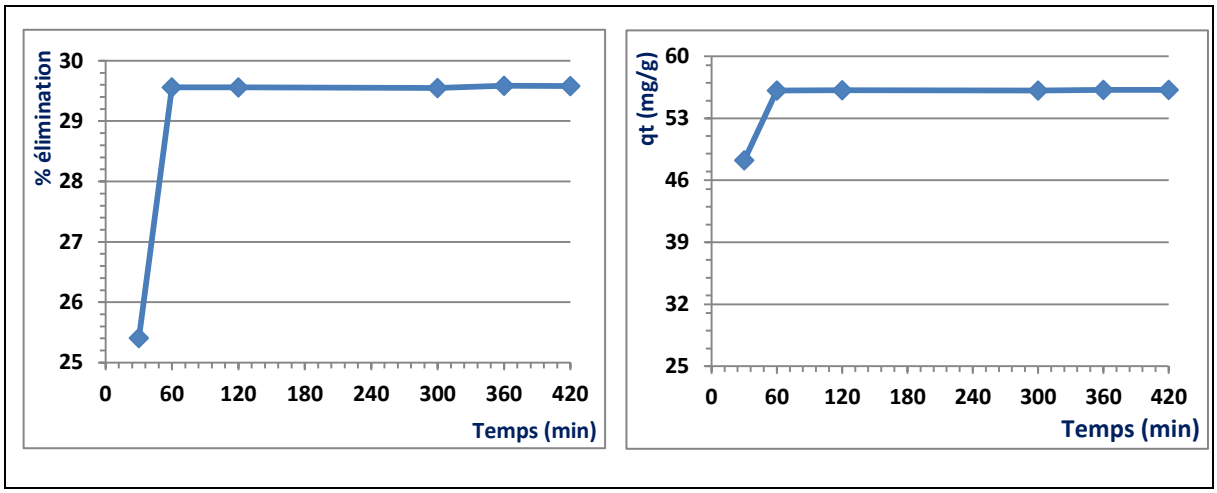


Figure 51. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du nickel, du rejet de dinanderie, sur le chitosane

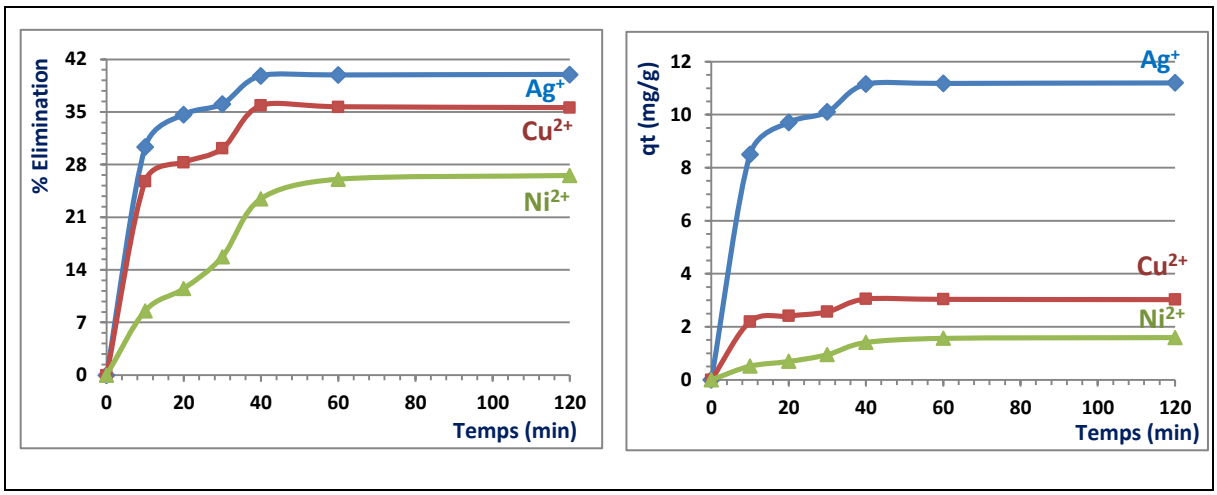


Figure 52. Etude de la sélectivité du chitosane vis-à-vis des ions étudiés dans le rejet de dinanderie

Selon les résultats obtenus, nous constatons que :

- Le temps d'équilibre, notamment dans le cas de l'effluent contenant uniquement l'ion nickel, est pratiquement similaire à celui trouvé dans le cas du traitement des solutions synthétiques, il est de l'ordre de 60 minutes. Néanmoins, ce temps d'équilibre est relativement réduit dans le cas de deuxième échantillon, dû probablement, à la présence simultanée des trois ions métalliques.

- Par comparaison avec les résultats déduits par l'application de l'isotherme de Langmuir, nous constatons que la valeur obtenue en termes de la capacité d'adsorption de l'ion Ni^{2+}, de l'ordre de 56 mg/g est largement excessive. Cette différence est probablement attribuée au phénomène de la précipitation entrainée par une forte concentration de la solution en ion métallique (1900 ppm) et le pH relativement élevé, de l'ordre de 7,2. Par conséquent, cette valeur élevée de la capacité d'adsorption pourrait être due à la synergie des deux phénomènes d'adsorption et de précipitation.
- Dans le cas de deuxième échantillon, on constate que le cation monovalent s'adsorbe préférentiellement par rapport aux cations bivalents. En effets, les capacités d'adsorption des différents ions sont de l'ordre de 11,5 ; 3,2 et 1,6 mg/g pour les ions Ag^{+}, Cu^{2+} et Ni^{2+}, respectivement. Ce résultat est en bon accord avec l'ordre d'affinité de ces ions métalliques vis –à-vis du chitosane donné précédemment.

5. Conclusion

Le chitosane extrait à partir des rejets maritimes a été testé dans cette étude comme adsorbant pour l'élimination des ions métalliques. Les essais d'adsorption ont été réalisés selon le mode discontinu, tout en étudiant l'effet de certains paramètres sur la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus ont montré que le taux d'élimination des ions métalliques dépend de la dose de l'adsorbant, du degré de désacétylation du chitosane, de la concentration initiale en ions métalliques et du pH du milieu réactionnel.

Il a été constaté que la capacité d'adsorption est relativement faible à des pH fortement acide. En augmentant la dose du chitosane, la capacité d'adsorption croit, mais au-delà d'une certaine dose, cette capacité demeure constante. Quant au temps d'équilibre, il est quasiment identique pour tous les ions métalliques, de l'ordre de 60 minutes, à l'exception de l'ion métallique Pb^{2+}.

La modélisation des résultats obtenus a montré que le modèle du pseudo second ordre est le plus approprié pour décrire les données cinétiques. Les capacités d'adsorption maximales déduites à partir de l'isotherme de Langmuir, jugé adéquat, sont de l'ordre de 31,25 ; 31,15 ; 14,03 et 38,91 mg/g pour les ions métalliques Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} respectivement.

En outre, les résultats obtenus en termes de la capacité d'adsorption dans le cas du rejet contenant simultanément les trois ions métalliques varient selon l'ordre d'affinité suivant :
$Ag^{+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La valorisation des résidus des industries de transformation maritime présente un enjeu économique très important. La quantité élevée de ces résidus constitue une source potentielle incontournable de biomolécules de haute valeur ajoutée.

Les objectifs principaux de ce travail ont porté sur l'extraction de la chitine et du chitosane à partir des co-produits des industries de transformation maritime, en particulier les carapaces des crevettes, par la méthode conventionnelle et la technique d'irradiation par microondes et sur l'utilisation du chitosane comme adsorbant dans l'élimination des ions métalliques contenus aussi bien au niveau des solutions synthétiques qu'au niveau des rejets industriels de la ville de Fès, principalement les rejets de dinanderie.

Généralement, les deux techniques d'extraction ont été effectuées en trois étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation et la désacétylation. L'influence du temps, de la concentration et de la puissance de chauffe sur l'efficacité du chitosane extrait, en particulier par la technique d'irradiation par microondes, a été étudiée. Les biomatériaux extraits (chitine et chitosane) par les deux méthodes ont été caractérisés par une panoplie de techniques de caractérisation. Il a été constaté que la matière première est principalement constituée des carbonates, protéines et de la chitine.

L'étude comparative, des résultats des chitosanes obtenus par les deux techniques d'extraction, en termes de degré de désacétylation, déduit à partir des analyses IRTF et RMN ^{1}H, nous a permis de juger que la méthode d'irradiation par microondes est avantageuse . En effet, la méthode d'irradiation par microondes conduit, pendant des temps relativement courts, à des valeurs de DD% de même ordre que celles obtenues par la méthode de chauffage conventionnel, DD% (MH) de 82,73% et DD% (CH) de 81,50%, nécessitant un temps prolongé.

Cette constatation, au niveau de la réduction du temps, est à l'origine de la nature du chauffage ; au cours de la technique d'irradiation par microondes. Le mécanisme du chauffage se manifeste par le fait que les molécules dipolaires, telle que l'eau, sont cinétiquement activées sous l'action du champ électrique, ce qui favorise le processus d'extraction.

Il a été remarqué que le temps, la concentration et la puissance de chauffe ont une influence considérable sur la production de la chitine et du chitosane par la technique d'irradiation par microondes. Contrairement, aux deux étapes de déminéralisation et de déprotéinisation, l'étape

de désacétylation nécessite un temps relativement long, de l'ordre de 12 minutes, pour aboutir à des degrés de désacétylation significatifs, de l'ordre de 80 % à partir de la puissance d'irradiation de 500 W. Il a été également remarqué que, bien qu'en augmentant la concentration en NaOH, le DD% ne se stabilise pas, même à la concentration de 50%. Cela suppose que pour l'obtention des DD% importants, la réaction de désacétylation nécessite des solutions alcalines fortement concentrées et des puissances de chauffe élevées.

Par ailleurs, la technique de la diffusion de la lumière, nous a permis d'évaluer les poids moléculaires, considérés comme étant une propriété caractéristique, des chitosanes. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 27,3 kDa, 1410 kDa et 123 kDa pour les chitosanes CO, MH et CH respectivement. La valeur du poids moléculaire, relativement faible du chitosane CH, est probablement due aux conditions drastiques utilisées. En effet, un temps prolongé (quelques heures) et une température relativement élevée (100 °C) pourraient entrainer une dépolymérisation thermique de biopolymère, conduisant à des fragments de chaînes moléculaires.

Au niveau structural et morphologique, il a été constaté que les biomatériaux extraits possèdent des structures identiques à celle du chitosane commercial, dans la mesure où les diffractogrammes relatifs aux différents matériaux sont superposables et que les micrographies présentent une morphologie en feuillets, plus au moins uniformes et de dimension de l'ordre de quelques micromètres. Cependant, et selon l'analyse thermique, il a été constaté que ces biomatériaux extraits ont une plage de stabilité thermique relativement courte et par conséquent, ils ne pourraient pas être utilisés dans des applications nécessitant des températures relativement élevées.

En raison de la présence des groupements amines et hydroxyles, les chitosanes sont considérés comme des biomatériaux qui offrent des possibilités exceptionnelles dans de nombreux domaines d'application. Dans ce cadre, le chitosane extrait a été utilisé pour l'élimination des métaux lourds, aussi bien au niveau des solutions synthétiques, contenant des ions métalliques Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}, qu'au niveau des rejets liquides de la dinanderie de la région de Fès-Meknès.

Les résultats obtenus ont montré que la capacité d'adsorption de ces ions est influencée par le pH du milieu réactionnel, la quantité de l'adsorbant, le degré de désacétylation du chitosane et la concentration initiale de la solution métallique. La capacité d'adsorption maximale déduite à

partir des courbes de linéarisation du modèle de Langmuir est de l'ordre de 31,25 ; 31,15 ; 14,03 et 38,91 mg/g pour les ions Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+}respectivement.

Concernant les rejets de la dinanderie, il a été constaté qu'ils contiennent des concentrations en ions métalliques (Ag^{+}, Cu^{2+} et Ni^{2+}) supérieures à celles recommandées par la législation. Deux types de rejet ont été traités ; un rejet simple contenant l'ion Ni^{2+} et un rejet ternaire contenant les ions Ag^{+}, Cu^{2+} et Ni^{2+}.

La capacité d'adsorption maximale du nickel dans le rejet simple de dinanderie est de l'ordre de 56 mg/g. Concernant le rejet ternaire, la quantité adsorbée des ions Ag^{+}, Cu^{2+} et Ni^{2+} est de l'ordre de 11,5 ; 3,2 et 1,6 mg/g respectivement avec un pourcentage d'élimination de l'ordre de 40 ; 35,6 et 26,5 %. L'adsorption des ions étudiés par le chitosane a eu lieu avec l'ordre d'affinité suivant : $Ag^{+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse ouvre de nombreuses perspectives relatives à la fois à la recherche et au développement industriel, les principales recommandations pour compléter la présente recherche sont les suivantes :

- En termes d'extraction de la chitine et du chitosane, une étude complémentaire sur l'effet des paramètres d'extraction, principalement la concentration de la solution acide et alcaline utilisée durant le processus d'extraction, le temps de réaction et la puissance d'irradiation, sur la viscosité et le poids moléculaire du chitosane, est nécessaire ;
- Récupérer puis valoriser les autres constituants des carapaces de crevettes qui sont principalement les carbonates de calcium, les protéines et les pigments, généralement l'astaxanthine et le β-carotène ;
- Démontrer à l'échelle semi-industrielle la faisabilité de l'extraction de la chitine et du chitosane par la technique des microondes en utilisant un pilote à l'échelle du laboratoire, suivi d'une étude économique approfondie dans le but de comparer la rentabilité de ce procédé par rapport à l'extraction chimique classique ;
- Améliorer la capacité d'élimination des ions métalliques par le chitosane en modifiant chimiquement leurs structures ;
- Développer un procédé combiné (microfiltration-adsorption) en extrapolant son application au traitement des rejets industriels chargés en ions métalliques toxiques, en particulier, les rejets des tanneries, qui constituent une source importante de la pollution de la ville de Fès.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] S. Kumari, P. Rath, A.S. Hari, T.N. Tiwari, Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method, Environ. Technol. Innov. 3 (2015) 77–85. doi:10.1016/j.eti.2015.01.002.

[2] M. Bajaj, J. Winter, C. Gallert, Effect of deproteination and deacetylation conditions on viscosity of chitin and chitosan extracted from Crangon crangon shrimp waste, Biochem. Eng. J. 56 (2011) 51–62. doi:10.1016/j.bej.2011.05.006.

[3] P. Gonil, W. Sajomsang, Applications of magnetic resonance spectroscopy to chitin from insect cuticles, Int. J. Biol. Macromol. 51 (2012) 514–522. doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.06.025.

[4] J.-Y. Je, S.-K. Kim, Chitosan as potential marine nutraceutical., 1st ed., Elsevier Inc., 2012. doi:10.1016/B978-0-12-416003-3.00007-X.

[5] J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, P. Stepnowski, Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan., Mar. Drugs. 8 (2010) 1567–636. doi:10.3390/md8051567.

[6] R. Berger, T. Christina, A. De Miranda, P. Pessoa, M.A. Barbosa, D. Lima, M. Manuela, E. Pintado, M.P. Saraiva, Chitosan produced from Mucorales fungi using agroindustrial by-products and its efficacy to inhibit Colletotrichum species, Int. J. Biol. Macromol. (2017). doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.11.178.

[7] M. Kannan, M. Nesakumari, K. Rajarathinam, Production and Characterization of Mushroom Chitosan under Solid-State Fermentation Conditions Department of Advanced Zoology and Bio-technology , Sri Paramakalyani College , Adv. Biol. Res. (Rennes). 4 (2010) 10–13.

[8] F. Croisier, C. Jérôme, Chitosan-based biomaterials for tissue engineering, Eur. Polym. J. 49 (2013) 780–792. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009.

[9] P.K. Dutta, J. Dutta, V.S. Tripathi, Chitin and chitosan : Chemistry , properties and applications, J. Sci. Ind. Res. 63 (2004) 20–31.

[10] M. Mahdy Samar, M.H. El-Kalyoubi, M.M. Khalaf, M.M. Abd El-Razik, Physicochemical, functional, antioxidant and antibacterial properties of chitosan extracted from shrimp wastes by microwave technique, Ann. Agric. Sci. 58 (2013) 33–41. doi:10.1016/j.aoas.2013.01.006.

[11] W. Arbia, L. Adour, a. Amrane, H. Lounici, Optimization of medium composition for enhanced chitin extraction from Parapenaeus longirostris by Lactobacillus helveticus using response surface methodology, Food Hydrocoll. 31 (2013) 392–403. doi:10.1016/j.foodhyd.2012.10.025.

[12] E.S. Abdou, K.S. a Nagy, M.Z. Elsabee, Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources., Bioresour. Technol. 99 (2008) 1359–67. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.051.

[13] P. Gonil, W. Sajomsang, Applications of magnetic resonance spectroscopy to chitin from insect cuticles., Int. J. Biol. Macromol. 51 (2012) 514–22.

doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.06.025.

[14] A.O.A. Abdulwadud Abdulkarim1*, Muhammed Tijani Isa2, Surajudeen Abdulsalam1, Abubakar Jaju Muhammad2, Extraction and Characterisation of Chitin and Chitosan from, Civ. Environ. Res. 3 (2013) 108–115.

[15] B.E. Abdelmalek, A. Sila, A. Haddar, A. Bougatef, M. Ali, b-Chitin and chitosan from squid gladius : Biological activities of chitosan and its application as clarifying agent for apple juice, Int. J. Biol. Macromol. 104 (2017) 953–962. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.06.107.

[16] W.G. Birolli, J.A.D.M. Delezuk, S.P. Campana-Filho, Ultrasound-assisted conversion of alpha-chitin into chitosan, Appl. Acoust. 103 (2016) 239–242. doi:10.1016/j.apacoust.2015.10.002.

[17] J. Wang, C. Chen, Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides., Bioresour. Technol. 160 (2014) 129–41. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.110.

[18] N. Mati-Baouche, P.H. Elchinger, H. De Baynast, G. Pierre, C. Delattre, P. Michaud, Chitosan as an adhesive, Eur. Polym. J. 60 (2014) 198–213. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.09.008.

[19] R.A.A. Muzzarelli, Nanochitins and Nanochitosans, Paving the Way to Eco-Friendly and Energy-Saving Exploitation of Marine Resources, Elsevier B.V., 2012. doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00257-0.

[20] S.P.M. Castro, E.G.L. Paulín, Is Chitosan a New Panacea ? Areas of Application, in: The Complex World of Polysaccharides, 2012: pp. 3–46.

[21] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 603–632. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.

[22] A. Fiamingo, J. Augusto, D.M. Delezuk, S. Trombotto, L. David, S.P. Campana-filho, Ultrasonics Sonochemistry Extensively deacetylated high molecular weight chitosan from the multistep ultrasound-assisted deacetylation of beta-chitin, Ultrason. Sonochem. 32 (2016) 79–81.

[23] N.M. Alves, J.F. Mano, Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications, Int. J. Biol. Macromol. 43 (2008) 401–414. doi:10.1016/j.ijbiomac.2008.09.007.

[24] M.Y. Arancibia, A. Alemán, M.M. Calvo, M.E. López-Caballero, P. Montero, M.C. Gómez-Guillén, Antimicrobial and antioxidant chitosan solutions enriched with active shrimp (Litopenaeus vannamei) waste materials, Food Hydrocoll. 35 (2014) 710–717. doi:10.1016/j.foodhyd.2013.08.026.

[25] H. Srinivasan, K. Velayutham, R. Ravichandran, Chitin and chitosan preparation from shrimp shells Penaeus monodon and its human ovarian cancer cell line, PA-1, Int. J. Biol. Macromol. (2017). doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.09.035.

[26] F. a. Al Sagheer, M. a. Al-Sughayer, S. Muslim, M.Z. Elsabee, Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf, Carbohydr.

Polym. 77 (2009) 410–419. doi:10.1016/j.carbpol.2009.01.032.

[27] M.S. Benhabiles, N. Abdi, N. Drouiche, H. Lounici, A. Pauss, M.F.A. Goosen, N. Mameri, Protein recovery by ultrafiltration during isolation of chitin from shrimp shells Parapenaeus longirostris, Food Hydrocoll. 32 (2013) 28–34. doi:10.1016/j.foodhyd.2012.11.035.

[28] W. Arbia, L. Arbia, L. Adour, A. Amrane, Chitin Extraction from Crustacean Shells Using Biological Methods – A Review, Food Technol. Biotechnol. 51 (2013) 12–25.

[29] I. Hamed, F. Ozogul, J.M. Regenstein, Industrial applications of crustacean by-products (chitin , chitosan , and chitooligosaccharides): A review, Trends Food Sci. Technol. 48 (2016) 40–50. doi:10.1016/j.tifs.2015.11.007.

[30] F. Sedaghat, M. Yousefzadi, H. Toiserkani, S. Najafipour, Bioconversion of shrimp waste Penaeus merguiensis using lactic acid fermentation : An alternative procedure for chemical extraction of chitin and chitosan, Int. J. Biol. Macromol. 104 (2017) 883–888. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.06.099.

[31] C. Yong, Y. Bond, C. Hui, A. Talib, Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan from Zophobas morio larvae in varying sodium hydroxide concentration, Int. J. Biol. Macromol. 108 (2018) 135–142. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.11.138.

[32] N.H. Marei, E.A. El-samie, T. Salah, G.R. Saad, A.H.M. Elwahy, Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt, Int. J. Biol. Macromol. 82 (2016) 871–877. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.10.024.

[33] J. Ma, C. Xin, C. Tan, Preparation , physicochemical and pharmaceutical characterization of chitosan from Catharsius molossus residue, Int. J. Biol. Macromol. 80 (2015) 547–556. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.07.027.

[34] Y. Wang, Y. Chang, L. Yu, C. Zhang, X. Xu, Y. Xue, Z. Li, C. Xue, Crystalline structure and thermal property characterization of chitin from Antarctic krill (Euphausia superba)., Carbohydr. Polym. 92 (2013) 90–7. doi:10.1016/j.carbpol.2012.09.084.

[35] M.D. Teli, J. Sheikh, Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon, Int. J. Biol. Macromol. 50 (2012) 1195–1200. doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.04.003.

[36] A. Kucukgulmez, M. Celik, Y. Yanar, D. Sen, H. Polat, a. E. Kadak, Physicochemical characterization of chitosan extracted from Metapenaeus stebbingi shells, Food Chem. 126 (2011) 1144–1148. doi:10.1016/j.foodchem.2010.11.148.

[37] I. Younes, O. Ghorbel-Bellaaj, R. Nasri, M. Chaabouni, M. Rinaudo, M. Nasri, Chitin and chitosan preparation from shrimp shells using optimized enzymatic deproteinization, Process Biochem. 47 (2012) 2032–2039. doi:10.1016/j.procbio.2012.07.017.

[38] G.T. Kjartansson, S. Zivanovic, K. Kristbergsson, J. Weiss, Sonication-Assisted Extraction of Chitin from North Atlantic Shrimps (Pandalus borealis), Agric. Food Chem. (2006) 5894–5902. doi:10.1021/jf060646w.

[39] S.R. Baxter, Molecular Weight and Degree of Acetylation of Ultrasonicated Chitosan,

2004.

[40] T. Wu, Sonochemical and Hydrophobic Modification of Chitin and Chitosan, 2007.

[41] S. Kumari, P.K. Rath, Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (Labeo rohit) Fish Scales, Procedia Mater. Sci. 6 (2014) 482–489. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.062.

[42] H. El Knidri, R. El Khalfaouy, A. Laajeb, A. Addaou, A. Lahsini, Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation, Process Saf. Environ. Prot. 104 (2016) 395–405. doi:10.1016/j.psep.2016.09.020.

[43] J. Luo, X. Wang, B. Xia, J. Wu, Preparation and Characterization of Quaternized Chitosan Under Microwave Irradiation, J. Macromol. Sci. Part A. 47 (2010) 952–956. doi:10.1080/10601325.2010.501310.

[44] M.A. Surati, S. Jauhari, D.K. R., A brief review : Microwave assisted organic reaction, Arch. Appl. Sci. Res. 4 (2012) 645–661.

[45] T. Razzaq, C.O. Kappe, On the energy efficiency of microwave-assisted organic reactions., ChemSusChem. 1 (2008) 123–32. doi:10.1002/cssc.200700036.

[46] A.C. Boye, Microwaves in organic chemistry: is it just a bunch of hot air, (2005) 1–9.

[47] O.O. Ajani, C.A. Obafemi, C.O. Ikpo, K.O. Ajanaku, O. Kehinde, O.O. James, Comparative study of microwave assisted and conventional synthesis of novel 2-quinoxalinone-3- hydrazone derivatives and its spectroscopic properties, Int. J. Phys. Sci. 4 (2009) 156–164.

[48] B.L. Hayes, Recent Advances in Microwave- Assisted Synthesis, Aldrichimica Acta. 37 (2004) 66–76.

[49] J. Safari, S. Naseh, Z. Zarnegar, Z. Akbari, Applications of microwave technology to rapid synthesis of substituted imidazoles on silica-supported SbCl3 as an efficient heterogeneous catalyst, J. Taibah Univ. Sci. (2014) 1–8. doi:10.1016/j.jtusci.2014.01.007.

[50] K.D. G, S.K. K, K. Arivalagan, Microwave assisted nanoparticles for drug delivery systems, Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 6 (2014).

[51] B.L. Hayes, Microwave Synthesis ; Chemestry at the speed of light, CEM Publishing, Matthews, NC, 2002.

[52] S.W. Muir, O.D. Rachdi, M. a. Subramanian, Rapid microwave synthesis of the iron arsenides NdFeAsO and NdFe0.9Co0.1AsO, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 798–800. doi:10.1016/j.materresbull.2011.11.062.

[53] T. Lertwattanaseri, N. Ichikawa, T. Mizoguchi, Y. Tanaka, S. Chirachanchai, Microwave technique for efficient deacetylation of chitin nanowhiskers to a chitosan nanoscaffold., Carbohydr. Res. 344 (2009) 331–5. doi:10.1016/j.carres.2008.10.018.

[54] S. Kumari, S. Hari, K. Annamareddy, S. Abanti, P. Kumar, Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales , crab and shrimp shells,

Int. J. Biol. Macromol. 104 (2017) 1697–1705. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.04.119.

[55] M.M. Samar, M.M. Khalaf, M.M.A. El-razik, Physicochemical , functional , antioxidant and antibacterial properties of chitosan extracted from shrimp wastes by microwave technique, Ann. Agric. Sci. 58 (2013) 33–41. doi:10.1016/j.aoas.2013.01.006.

[56] N. Chopin, X. Guillory, P. Weiss, J. Le Bideau, S. Colliec-jouault, Design Polysaccharides of Marine Origin : Chemical Modifications to to Reach Advanced Versatile Compounds, Curr. Org. Chem. 18 (2014) 867–895.

[57] I. Younes, S. Hajji, V. Frachet, M. Rinaudo, K. Jellouli, M. Nasri, Chitin extraction from shrimp shell using enzymatic treatment. Antitumor, antioxidant and antimicrobial activities of chitosan, Int. J. Biol. Macromol. 69 (2014) 489–498.

[58] S. Ahmed, S. Ikram, Chitosan Based Scaffolds and Their Applications in Wound Healing, Achiev. Life Sci. 10 (2016) 27–37. doi:10.1016/j.als.2016.04.001.

[59] A.I. Ruiz Matute, A. Cardelle-Cobas, A.B. García-Bermejo, A. Montilla, A. Olano, N. Corzo, Synthesis, characterization and functional properties of galactosylated derivatives of chitosan through amide formation, Food Hydrocoll. 33 (2013) 245–255. doi:10.1016/j.foodhyd.2013.03.016.

[60] H.L. Wagner, The Mark – Houwink – Sakurada Equation for the Viscosity of Atactic Polystyrene The Mark-Houwink-Sakurada Equation for the Viscosity of Atactic Polystyrene, J. Phys. Chem. Ref. Data. 14 (1985) 1101–1106. doi:10.1063/1.555740.

[61] K. Kurita, Chitin and Chitosan : Functional Biopolymers from Marine Crustaceans, Mar. Biotechnol. 8 (2006) 203–226. doi:10.1007/s10126-005-0097-5.

[62] M. Ioelovich, Crystallinity and Hydrophility of Chitin and Chitosan, J. Chem. 3 (2014) 7–14.

[63] B. Focher, P.L. Beltrame, A. Naggi & G. Torri, Alkaline N-Deacetylation of Chitin Enhanced by Flash Treatments . Reaction Kinetics and Structure Modifications, Carbohydr. Polym. 12 (1990) 405–418.

[64] N.H. Daraghmeh, B.Z. Chowdhry, S. a Leharne, M.M. Al Omari, A. a Badwan, Chitin., 1st ed., Elsevier Inc., 2011. doi:10.1016/B978-0-12-387667-6.00002-6.

[65] H. EL Knidri, R. Belaabed, R. El khalfaouy, A. Laajeb, A. Addaou, A. Lahsini, Physicochemical characterization of chitin and chitosan producted from Parapenaeus Longirostris shrimp shell wastes, J. Mater. Environ. Sci. 8 (2017) 3648–3653.

[66] Y. Wang, E. Wang, Z. Wu, H. Li, Z. Zhu, X. Zhu, Y. Dong, Synthesis of chitosan molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction of methandrostenolone., Carbohydr. Polym. 101 (2014) 517–23. doi:10.1016/j.carbpol.2013.09.078.

[67] A.J. Al-manhel, A.R.S. Al-hilphy, A.K. Niamah, Extraction of chitosan , characterisation and its use for water purification, J. Saudi Soc. Agric. Sci. (2016). doi:10.1016/j.jssas.2016.04.001.

[68] A. Shajahan, S. Shankar, A. Sathiyaseelan, K.S. Narayan, V. Narayanan, V. Kaviyarasan, S. Ignacimuthu, Comparative studies of chitosan and its nanoparticles for

the adsorption efficiency of various dyes, Int. J. Biol. Macromol. 104 (2017) 1449–1458. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.05.128.

[69] J. Bonilla, E. Fortunati, L. Atars, A. Chiralt, J.M. Kenny, Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol-chitosan biodegradable films, Food Hydrocoll. 35 (2014) 463–470. doi:10.1016/j.foodhyd.2013.07.002.

[70] G. Ma, Y. Liu, J.F. Kennedy, J. Nie, Synthesize and properties of photosensitive organic solvent soluble acylated chitosan derivatives (2), Carbohydr. Polym. 84 (2011) 681–685. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.013.

[71] O.E. Philippova, E. V Korchagina, E. V Volkov, V.A. Smirnov, A.R. Khokhlov, M. Rinaudo, Aggregation of some water-soluble derivatives of chitin in aqueous solutions: Role of the degree of acetylation and effect of hydrogen bond breaker, Carbohydr. Polym. 87 (2012) 687–694. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.043.

[72] S. Popa-Nita, P. Alcouffe, C. Rochas, L. David, A. Domard, Continuum of structural organization from chitosan solutions to derived physical forms., Biomacromolecules. 11 (2010) 6–12. doi:10.1021/bm9012138.

[73] Y. Wu, T. Sasaki, S. Irie, K. Sakurai, A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin, Polymer (Guildf). 49 (2008) 2321–2327. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.027.

[74] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 603–632. doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.

[75] V.K. Mourya, N.N. Inamdar, Chitosan-modifications and applications : Opportunities galore, React. Funct. Polym. 68 (2008) 1013–1051. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2008.03.002.

[76] J.C. Roy, F. Salaün, S. Giraud, A. Ferri, Solubility of Chitin : Solvents , Solution Behaviors and Their Related Mechanisms, in: Solubility of Polysaccharides, 2017: pp. 109–127. doi:10.5772/intechopen.71385.

[77] H.M. Struszczyk, Chitin and chitosan, Polymery. 47 (2002) 316–325.

[78] A. Niederhofer, B.W. Müller, A method for direct preparation of chitosan with low molecular weight from fungi, Eur. J. Pharm. Biopharm. 57 (2004) 101–105. doi:10.1016/S0939-6411(03)00189-9.

[79] J. Zahra, A. Jafar, Chitosan : A Breif Review on Structure and Tissue Engineering Application, Tissue Eng. Res. 1 (2012) 5–9.

[80] M.D. Teli, J. Sheikh, Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon., Int. J. Biol. Macromol. 50 (2012) 1195–200. doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.04.003.

[81] A. Muxika, A. Etxabide, J. Uranga, P. Guerrero, K. De Caba, Chitosan as a bioactive polymer : Processing , properties and applications, Int. J. Biol. Macromol. 105 (2017) 1358–1368. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087.

[82] I. Bano, M. Arshad, T. Yasin, M. Afzal, M. Younus, Chitosan : A potential biopolymer

for wound management, Int. J. Biol. Macromol. 102 (2017) 380–383. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.04.047.

[83] K. Ganzler, A. Salgó, K. Valkó, Microwave extraction. A novel sample preparation method for chromatography, J. Chromatogr. A. 371 (1986) 299–306. doi:10.1016/S0021-9673(01)94714-4.

[84] S.S. Chen, M. Spiro, Kinetics of microwave extraction of rosemary leaves in hexane, ethanol and a hexane + ethanol mixture, Flavour Fragr. J. 10 (1995) 101–112. doi:10.1016/S0021-9673(01)94714-4.

[85] J.R. Pare, Jocelyn, M. Sigouin, J. Lapointe, Extraction de produits naturels assistée par micro-ondes, 1990.

[86] P. Mengal, Procéde et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes, 1994.

[87] K. Bougrin, A. Loupy, M. Soufiaoui, Microwave-assisted solvent-free heterocyclic synthesis, J. Photochem. Photobiol. C. 6 (2005) 139–167. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2005.07.001.

[88] M. Larhed, A. Hallberg, Microwave-assisted high-speed chemistry: a new technique in drug discovery, Drug Discov. Today. 6 (2001) 406–416.

[89] D. El Khaled, N. Novas, J.A. Gazquez, F. Manzano-Agugliaro, Microwave dielectric heating : Applications on metals processing, Renew. Sustain. Energy Rev. 82 (2018) 2880–2892. doi:10.1016/j.rser.2017.10.043.

[90] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, Microwave assisted organic synthesis—a review, Tetrahedron. 57 (2001) 9225–9283. doi:10.1016/S0040-4020(01)00906-1.

[91] J.C. Maxwell, A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field, Proc. R. Soc. London. 13 (1864) 531–536.

[92] H. Hertz, Electric waves, translated by D.E. Jones, 1962. doi:10.1038/065211b0.

[93] J. Asomaning, S. Haupt, M. Chae, D.C. Bressler, Recent developments in microwave-assisted thermal conversion of biomass for fuels and chemicals, Renew. Sustain. Energy Rev. 92 (2018) 642–657. doi:10.1016/j.rser.2018.04.084.

[94] A. Sinquin, T. Gorner, E. Dellacherie, L'utilisation des micro-ondes en chimie analytique, Analysis. 21 (1992) 1–10.

[95] F. Mavandadi, Å. Pilotti, The impact of microwave-assisted organic synthesis in drug discovery, Drug Discov. Today. 11 (2006) 165–174.

[96] Á. Martín, A. Navarrete, Microwave-assisted process intensification techniques, Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 11 (2018) 70–75. doi:10.1016/j.cogsc.2018.04.019.

[97] M. Bhattacharya, T. Basak, A review on the susceptor assisted microwave processing of materials, Energy. 97 (2016) 306–338. doi:10.1016/j.energy.2015.11.034.

[98] L. Meng, B. Wang, M. Ma, K. Lin, The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials, Mater. Today Chem. 1–2 (2016)

63–83. doi:10.1016/j.mtchem.2016.11.003.

[99] http://aide.spareka.fr/four-micro-ondes/, Four à Micro-Ondes - Fonct. Usage. (n.d.).

[100] M. Edelstein, M. Ben-hur, Heavy metals and metalloids : Sources , risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops, Sci. Hortic. (Amsterdam). 234 (2018) 431–444. doi:10.1016/j.scienta.2017.12.039.

[101] Y. Gu, J. Ning, C. Ke, H. Huang, Bioaccessibility and human health implications of heavy metals in di ff erent trophic level marine organisms : A case study of the South China Sea, Ecotoxicol. Environ. Saf. 163 (2018) 551–557. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.07.114.

[102] J. Mary, C. Karthik, R. Ganesh, S.S. Kumar, D. Prabakar, K. Kadirvelu, A. Pugazhendhi, Biological approaches to tackle heavy metal pollution : A survey of literature, J. Environ. Manage. 217 (2018) 56–70. doi:10.1016/j.jenvman.2018.03.077.

[103] B.C. Kelly, A. Naing, N. Pi, S. Bayen, P. Chan, M. Chou, B. Huan, Human exposure to trace elements in central Cambodia : In fl uence of seasonal hydrology and food-chain bioaccumulation behaviour, 162 (2018) 112–120. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.06.071.

[104] Y. Ma, P. Egodawatta, J. Mcgree, A. Liu, A. Goonetilleke, Human risk assessment of heavy metals in urban stormwater, Sci. Total Environ. 557–558 (2016) 764–772. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.067.

[105] N. Nasyitah, A. Ahmad, M. Khairul, L. Ley, K. Kyoung-woong, Bioaccumulation of heavy metals in maricultured fi sh , Lates calcarifer (Barramudi), Lutjanus campechanus (red snapper) and Lutjanus griseus (grey snapper), Chemosphere. 197 (2018) 318–324. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.12.187.

[106] S.S.A. Gawad, Concentrations of heavy metals in water , sediment and mollusk gastropod , Lanistes carinatus from Lake Manzala , Egypt, Egypt. J. Aquat. Res. 44 (2018) 77–82. doi:10.1016/j.ejar.2018.05.001.

[107] M. Bonsignore, D. Salvagio, S. Mirto, E. Maria, F. Ape, V. Montalto, M. Gristina, A. Traina, M. Sprovieri, Bioaccumulation of heavy metals in fi sh , crustaceans , molluscs and echinoderms from the Tuscany coast, Ecotoxicol. Environ. Saf. 162 (2018) 554–562. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.07.044.

[108] M. Abdul, M. Hossain, J. Akter, S.B. Quraishi, F. Haque, A.K.M.A. Ullah, F. Khan, Concentration of heavy metals in seafood (fi shes , shrimp , lobster and crabs) and human health assessment in Saint Martin Island , Bangladesh, Ecotoxicol. Environ. Saf. 159 (2018) 153–163. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.04.035.

[109] B. Keshavarzi, M. Hassanaghaei, F. Moore, M. Rastegari, S. Soltanian, A. Reza, A. Sorooshian, Heavy metal contamination and health risk assessment in three commercial fi sh species in the Persian Gulf, Mar. Pollut. Bull. 129 (2018) 245–252. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.02.032.

[110] S. Ahmadi, M. Karami, M. Afyuni, M. Yeganeh, Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil , atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province , Iran, Ecotoxicol. Environ. Saf. 163 (2018) 153–164. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.07.057.

[111] G. Tepanosyan, L. Sahakyan, O. Belyaeva, S. Asmaryan, A. Saghatelyan, Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health, Sci. Total Environ. 639 (2018) 900–909. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.211.

[112] C. Bi, Y. Zhou, Z. Chen, J. Jia, X. Bao, Heavy metals and lead isotopes in soils , road dust and leafy vegetables and health risks via vegetable consumption in the industrial areas of, Sci. Total Environ. 619–620 (2018) 1349–1357. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.177.

[113] Préservation de la qualité des ressources en eau et lutte contre la pollution, 2014.

[114] B. Officiel, Valeurs limites spécifiques de rejet de la branche de galvanisalion à chaud relevant de l'activité du traitement de surface., 2010.

[115] S.N.Rao, Adsorption, in: Interface Sci. Technol., 2018: pp. 251–331. doi:10.1016/B978-0-12-801970-2.00005-7.

[116] R. Kecili, C.M. Hussain, Mechanism of Adsorption on Nanomaterials, in: Nanomater. Chromatogr., Elsevier Inc., 2018: pp. 89–115. doi:10.1016/B978-0-12-812792-6/00004-2.

[117] S. D.Faust, O. M.Aly, Elements of Surface Chemistry, in: Adsorpt. Process. Water Treat., 1987: pp. 1–23. doi:10.1016/B978-0-409-90000-2.50004-2.

[118] G.D. Halsey, The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption, in: Adv. Catal., 1952: pp. 259–269.

[119] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface, in: Adsorpt. by Powders Porous Solids, 1999: pp. 93–115. doi:10.1016/B978-0-12-598920-6.50005-1.

[120] N. Boualla, B. Ahmed, Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran, Afrique Sci. 07 (2011) 56–73.

[121] S. Marsteau, Traitement des gaz dangereux captes sur les lieux de travail : Adsorption, 2005.

[122] L.L. N, B. Aissam, B. Mustapha, M. Zahia, Etude des facteurs ayant influence sur l'adsorption de calcite : Etude comparative entre deux collecteurs anioniques dont l'un est synthétisé à partir de l'huile de paraffine, Rev. Sci. Des Matériaux. (2015) 29–40.

[123] V.B. G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, M.K. `s, Sorption isotherms : A review on physical bases , modeling and measurement, Appl. Geochemistry. 22 (2007) 249–275. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.

[124] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents : a review, Sep. Purif. Technol. 38 (2004) 43–74. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.004.

[125] K. Swayampakula, V.M. Boddu, S. Kumar, K. Abburi, Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 680–689. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.106.

[126] H. Zemmouri, M. Drouiche, A. Sayeh, H. Lounici, N. Mameri, Chitosan Application for Treatment of Beni-Amrane's Water Dam, Energy Procedia. 36 (2013) 558–564. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.064.

[127] C.K.S. Pillai, W. Paul, C.P. Sharma, Chitin and chitosan polymers : Chemistry , solubility and fiber formation, Prog. Polym. Sci. J. 34 (2009) 641–678. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001.

[128] Y. Cai, L. Zheng, Z. Fang, Selective adsorption of Cu(II) from an aqueous solution by ion imprinted magnetic chitosan microspheres prepared from steel pickling waste liquor, RSC Adv. 5 (2015). doi:10.1039/c5ra16547d.

[129] M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, M. El meray, Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan . Application to the treatment of liquid waste, Eur. Polym. J. 38 (2002) 1523–1530.

[130] A. Domard, pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: application to Cu II-polymer interactions, Int. J. Biol. Macromol. 9 (1987) 98–104. doi:10.1016/0141-8130(87)90033-X.

[131] T.L. Hill, Theory of Physical Adsorption, in: Adv. Catal., 1952: pp. 212–258.

[132] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.

[133] T.W.. Weber, R.K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, AlChE J. 20 (1974).

[134] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, in: Zeitschrift Für Phys. Chemie, 1906: pp. 385–470. doi:10.1515/zpch-1907-5723.

[135] S.Y. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K. Sven. Vetenskapsakademiens. Handl. 24 (1898) 1–39.

[136] Y.S. Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem. 34 (1999) 451–465.

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

[138] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F.M. Goycoolea, W. Arguelles-M, J. Desbrieres, M. Rinaudo, An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization, Polymer (Guildf). 42 (2001) 3569–3580.

[139] R. Czechowska-biskup, D. Jarosińska, B. Rokita, P. Ulański, J.M. Rosiak, Determination of degree of deacetylation of chitosan - comparision of methods, Prog. Chem. Appl. Chitin Its Deriv. XVII (2012) 5–20.

[140] M. Lavertu, Z. Xia, A.N. Serreqi, M. Berrada, A. Rodrigues, D. Wang, M.D. Buschmann, A. Gupta, A validated 1H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan, J. Pharm. Biomed. Anal. 32 (2003) 1149–1158. doi:10.1016/S0731-7085(03)00155-9.

[141] http://perso.mines-albi.fr/~schwartz/analyse/IR/interieur.html, Spectrosc. Infrarouge. (n.d.).

[142] http://cdalpha.univ-lyon1.fr/materiel/d8/d8car.htm, Diffractomètre Bruker D8 Adv. (n.d.).

[143] E. Auguste, E. Lucas, L. Poigniez, D. Ramamurthy, H. Vaneeckhoutte, P. Lesot, RMN de paillasse à transformée de Fourier : le renouveau de la résonance magnétique nucléaire à bas champ, SPECTRA Anal. (2017).

[144] http://www.lrmh.fr/Microscopie-electronique-a.html, Microsc. Électronique à Balayage. (n.d.).

[145] http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/particle-size-analysis/details/sz-100-7245/, Nanoparticle Size, Zeta Potential, Mol. Weight Anal. SZ-100. (n.d.).

[146] V.F. Kalb, R.W. Bernlohr, A New Spectrophotometric Assay for Protein in Cell Extracts, Anal. Biochem. 82 (1977) 362–371.

[147] O. Warburg, W. Christian, Isolierung und Kristallisation des Gärungsferments Enolase, Naturwissenschaften. 29 (1941) 589–590. doi:doi.org/10.1007/BF01482279.

[148] M. Mahdy Samar, M.H. El-Kalyoubi, M.M. Khalaf, M.M. Abd El-Razik, Physicochemical, functional, antioxidant and antibacterial properties of chitosan extracted from shrimp wastes by microwave technique, Ann. Agric. Sci. 58 (2013) 33–41. doi:10.1016/j.aoas.2013.01.006.

[149] H.K. No, J.W. Nah, S.P. Meyers, Effect of Time / Temperature Treatment Parameters on Depolymerization of Chitosan, J. Appl. Polym. Sci. 87 (2003) 1890–1894.

[150] M. Tsai, R.H. Chen, Modifying the molecular weight of chitosan, in: Chitosan Based Biomater. Vol. 1 Fundam., Elsevier, 2017: pp. 135–158. doi:10.1016/B978-0-08-100230-8.00006-6.

[151] A.A. Al-Hassan, Utilization of Waste : Extraction and Characterization of Chitosan from Shrimp Byproducts, Civ. Environ. Res. 8 (2016) 117–123.

[152] E. Galli, A. Lakhdar, Extraction et caractérisation de la chitine et du chitosane obtenus à partir de biomasses, in: Chitine Chitosane Du Biopolymère à l'application, 2009: pp. 55–65.

[153] E. Cohen, Chitin Biochemistry, 1st ed., Elsevier Ltd., 2010. doi:10.1016/S0065-2806(10)38005-2.

[154] X. Yan, P. Gong, L. Wang, S. Wu, B. Liu, J. Feng, G. Ru, Inverse solubility of chitin/chitosan in aqueous alkali solvents at low temperature, Carbohydr. Polym. 206 (2018) 487–492. doi:10.1016/j.carbpol.2018.11.016.

[155] N.H. Daraghmeh, B.Z. Chowdhry, S.A. Leharne, M.M. Al Omari, A.A. Badwan, Chitin, in: Profiles Drug Subst. Excipients Relat. Methodol., 1st ed., Elsevier Inc., 2011: pp. 35–102. doi:10.1016/B978-0-12-387667-6.00002-6.

[156] M. Benavente, L. Moreno, J. Martinez, of heavy metals from gold mining wastewater

using chitosan, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 42 (2011) 976–988. doi:10.1016/j.jtice.2011.05.003.

[157] E.A. Takara, J. Marchese, N.A. Ochoa, NaOH treatment of chitosan films: Impact on macromolecular structure and film properties, Carbohydr. Polym. 132 (2015) 25–30. doi:10.1016/j.carbpol.2015.05.077.

[158] M.H. Mohammed, P. a. Williams, O. Tverezovskaya, Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan, Food Hydrocoll. 31 (2013) 166–171. doi:10.1016/j.foodhyd.2012.10.021.

[159] A.I. Ruiz Matute, A. Cardelle-Cobas, A.B. García-Bermejo, A. Montilla, A. Olano, N. Corzo, Synthesis, characterization and functional properties of galactosylated derivatives of chitosan through amide formation, Food Hydrocoll. 33 (2013) 245–255. doi:10.1016/j.foodhyd.2013.03.016.

[160] S. Ifuku, R. Nomura, M. Morimoto, H. Saimoto, Preparation of chitin nanofibers from mushrooms, Materials (Basel). 4 (2011) 1417–1425. doi:10.3390/ma4081417.

[161] S. Liu, J. Sun, L. Yu, C. Zhang, J. Bi, F. Zhu, M. Qu, C. Jiang, Q. Yang, Extraction and Characterization of Chitin from the Beetle Holotrichia parallela Motschulsky, Molecules. 17 (2012) 4604–4611. doi:10.3390/molecules17044604.

[162] Y. Fan, T. Saito, A. Isogai, Individual chitin nano-whiskers prepared from partially deacetylated a -chitin by fibril surface cationization, Carbohydr. Polym. 79 (2010) 1046–1051. doi:10.1016/j.carbpol.2009.10.044.

[163] F. Ding, X. Shi, Z. Jiang, L. Liu, J. Cai, Z. Li, S. Chen, Y. Du, Electrochemically stimulated drug release from dual stimuli responsive chitin hydrogel, J. Mater. Chem. B. 1 (2013) 1729–1737. doi:10.1039/c3tb00517h.

[164] M.-T. Yen, J.-H. Yang, J.-L. Mau, Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells, Carbohydr. Polym. 75 (2009) 15–21. doi:10.1016/j.carbpol.2008.06.006.

[165] G. Crini, E. Guibal, N. Morin-crini, A. Szygula, P.M. Badot, F. Degiorgi, Adsorption de colorants sur du chitosane, in: Chitine Chitosane Du Biopolymère à l'application, 2009: pp. 257–295.

[166] L. Zhang, Y. Zeng, Z. Cheng, Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan : A review, J. Mol. Liq. 214 (2016) 175–191. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.013.

[167] Langevin-wallon, Diagrammes potentiel-pH, 2018.

[168] Diagramme de Pourbaix du cuivre. http://www.crct.polymtl.ca/fact/factsage/ehph1.jpg.

[169] Diagramme de Pourbaix du Plomb, (n.d.). https://uzunoglupeyzaj.com/diagramme-de-pourbaix-du-plomb/diagramme-de-pourbaix-du-plomb-unique-4/.

[170] Diagramme de Pourbaix du Nickel, (n.d.). https://uzunoglupeyzaj.com/diagramme-de-pourbaix-du-nickel/diagramme-de-pourbaix-du-nickel-meilleur-de/.

[171] E.S. Dragan, A.I. Cocarta, M.V. Dinu, Facile fabrication of chitosan/poly(vinyl amine) composite beads with enhanced sorption of Cu^{2+}. Equilibrium, kinetics, and

thermodynamics, Chem. Eng. J. 255 (2014) 659–669. doi:10.1016/j.cej.2014.06.098.

[172] Y. Zhu, J. Hu, J. Wang, Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto xanthate-modified magnetic chitosan, J. Hazard. Mater. 221–222 (2012) 155–161. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.026.

[173] L. Zeng, Y. Chen, Q. Zhang, X. Guo, Y. Peng, H. Xiao, X. Chen, J. Luo, Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by cross-linking chitosan/rectorite nano-hybrid composite microspheres, Carbohydr. Polym. (2015). doi:10.1016/j.carbpol.2015.05.015.

[174] W. Nitayaphat, T. Jintakosol, Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads, J. Clean. Prod. 87 (2015) 850–855. doi:10.1016/j.jclepro.2014.10.003.

[175] H. Vinh, L. Dai, T. Ngoc, Preparation of chitosan / magnetite composite beads and their application for removal of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution, Mater. Sci. Eng. C. 30 (2010) 304–310. doi:10.1016/j.msec.2009.11.008.

[176] M. Monier, Adsorption of Hg (II) , Cu (II) and Zn (II) ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan – thioglyceraldehyde Schiff ' s base, Int. J. Biol. Macromol. 50 (2012) 773–781. doi:10.1016/j.ijbiomac.2011.11.026.

[177] T. Jintakosol, W. Nitayaphat, Adsorption of Silver (I) From Aqueous Solution Using Chitosan/Montmorillonite Composite Beads, Mater. Res. 19 (2016) 1114–1121.