

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de MASTER

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de polymère

**EXTRACTION ET MODIFICATION DU CHITOSANE.
APPLICATION POUR L'ELIMINATION DES
POLLUANTS EMERGENTS A PARTIR DES EAUX
CONTAMINEES.**

Présenté par :

AFTIS Roumaïssa

Encadré par :

Dr. BENSACIA Nabila

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

*Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.*

*Je remercie spécialement Docteur **Bensacia Nabila**, ma promotrice pour sa gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidée pas par pas le long de ce travail.*

*Je remercie **Monsieur Rachid** l'ingénieur de labo pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour ses conseils judicieux.*

Je remercie les membres de jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Un grand merci à la mémoire de mon père

A ma mère, mes sœurs, mes copines.

Enfin, Je remercie, tous mes amis et mes collègues, et toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicace

*A La mémoire de mon cher père que Dieu
ait son âme.*

*A ma chère mère qui a toujours cru en moi,
que Dieu la protège,*

*A mon époux ; mes sœurs síhem ; chaíma
et A mes chers frères, ma belle mère*

*A mes chers oncles ; mes tantes ; mes cousines
ímen, nawel mes copines yaso ; fatí ; sofi ; sísí
et tout ma famille*

*A tous mes collègues pour tous les bons
moments partagés, pour tant de gentillesse et
de disponibilité, je vous dis bon courage pour
votre vie professionnelle.*

*Egalement à toutes les personnes qui m'ont
aidée à réaliser ce travail*

تم استخراج الشيتوزان من قشرة الجمبري ثم توليف مركبي (الشيتوزان / الجينات). وقد خضع هاذين الأخيرين لتفاعلين . تعديلين ، أحدهما بهيدروكسيد الصوديوم والآخر مع الإبوكلوهيدرين. وقد تميزت كل منها تحويل اختبارات حمض أجريت اختبارات امتصاص حمض الساليسيليك على pH_{pzc} ; FTIR ; DRX الساليسيليك على المادة الماص الشيتوزان وحده ، (الشيتوزان / الجينات)و مع هيدروكسيد الصوديوم ، عند درجة حرارة 25 درجة مئوية ، و درجة حموضة مساوية 6.78 ، كما تمثلت في كتلة من الإبوكلوهيدرين تقدر ب 0.1 ملغ وتركيز 10 ملغ / لتر. في ظل هذه الظروف ، تم العثور على قدرة امتزاز الشيتوزان على أن تبلغ 2.2 ملغم / غرام والتي تتوافق مع مدة توازن تبلغ 90 دقيقة ، وايضا المركب (الشيتوزان / الجينات) المعدل باستخدام هيدروكسيد الصوديوم هو ترتيب 2.4 ملغم / غرام بوقت توازن قدره 100 دقيقة ، والاخير المركب (الشيتوزان / الجينات) المعدل مع الإيبوكلوروهيدرين يبلغ 3.8 ملغم / غرام بوقت 120 دقيقة

الكلمات المفتاحية: الشيتوزان - الجينات - التعديل الكيميائي - الامتزاز - حمض الساليسيليك

Résumé

L'extraction du chitosane à partir de carapace de crevette a été faite ensuite la synthèse du composite (Chitosane/Alginate). Ce dernier a subi deux réactions de modification, l'une par la soude et l'autre par l'épochlorhydrine. Ces derniers ont été caractérisés par la détermination de pH_{pzc} , FTIR et DRX. Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur le chitosane seul, (Chitosane/Alginate) par la soude et par l'épochlorhydrine, ont été effectués à une température égale à $25^{\circ}C$, à un pH égal à 6.78, une masse de 0.1 mg et une concentration de 10 mg/L. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption du chitosane a été trouvée de l'ordre de 2.2 mg/g qui correspond à un temps d'équilibre de 90 min, celle sur le composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude est de l'ordre 2.4 mg/g avec un temps d'équilibre de 100 min et celle sur le composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'épochlorhydrine est de l'ordre de 3.8 mg/g avec un temps de 120 min.

Mots clés: Chitosane- Alginate - Modification chimique - Adsorption - Acide salicylique.

Abstract :

The extraction of chitosan from shrimp shell was made first, after that the synthesis of the composite came (Chitosan / Alginate). This has undergone two reactions of modifications, one with sodium hydroxide and the other with epochlorohydrin. These were characterized by

the determination of pH_{pzc}, FTIR and DRX. The adsorption tests of salicylic acid on chitosan alone, (Chitosan / Alginate) with sodium hydroxide and with epochlorohydrin, were carried out at a temperature of 25 ° C., at a pH equal to 6.78, a mass of 0.1 mg and a concentration of 10 mg / L. Under these conditions, the adsorption capacity of chitosan was found to be of the order of 2.2 mg / g which corresponds to a balanced time of 90 min, that of the composite (Chitosan / Alginate) modified with sodium hydroxide and the order 2.4 mg / g with an equilibrium time of 100 min and that on the composite (chitosan / Alginate) modified by the epochlorohydrin which it's order is 3.8 mg / g with a time of 120 min.

Key words: Chitosan-Alginate - Chemical modification - Adsorption - Salicylic acid.

Sommaire

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abreviations

Introduction

.....01

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Les

biopolymères.....

..03

I.1.1. Généralités

.....03

I.1.2. Les polysaccharides

.....03

I.2.Chitosane.....

.....04

I.2.1.Historique de Chitosane

.....04

I.2.2. Définition

.....04

I.2.3.Procédés d'obtention du chitosane à partir de la chitine

.....04

I.2.3.1. Déminéralisation

.....05

I.2.3.2. Déprotéinisation

.....05

I.2.3.3. Blanchiment

.....06

I.2.3.4.Désacétylation de la chitine (obtention du

chitosane).....06

I.2.4. Structure chimique	07
I.2.5. Propriétés physico-chimiques du chitosane	08
I.2.5.1. Le degré de désacétylation (DDA) ou le degré d'Acétylation (DA).	08
I.2.5.2. Masse moléculaire	09
I.2.5.3. Cristallinité	10
I.2.5.4. Viscosité	10
I.2.5.5.	
Solubilité	10
I.2.6. Applications du chitosane	11
I.3.	
Alginate	13
I.3.1. Définition	13
I.3.2. Source d'alginate	13
I.3.3. Production d'alginate	14
I.3.4. Composition chimique	14
I.3.5. Propriétés physico-chimiques	15
I.3.5.1. Gélification	15
I.3.6. Propriétés des gels d'alginate	16

I.3.7. Principales applications des alginates.....	18
I.3.7.1. Applications dans le domaine alimentaire	18
I.3.7.2. Applications dans le domaine textile.....	19
I.3.7.3. Applications dans le domaine pharmaceutique	19
I.3.7.4. Applications dans les techniques de moulage	19
I.3.8. Modification chimique de biopolymère.....	19
I.4 . Les polluants émergents	21
I.4.1. Généralités sur les polluants émergents	21
I.4.2. Propriétés et comportement des polluants émergents	22
I.4.3. Les enjeux des polluants émergents en Méditerranée	23
I.4.4. L'impact des polluants émergents.....	24
I.4.5. Sources des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux.....	24
I.4.6. Quelques travaux sur les polluants émergents	25
Chapitre II : Partie Expérimentale	
II.1. Introduction.....	27
II.2. Les produits.....	27
II.3. Préparation du chitosane.....	27

II.4. Extraction de la	
chitine.....	28
II.4.1.	
Déminéralisation.....	28
II.4.2.	
Déprotéinisation.....	28
II.4.3. Blanchiment	
.....	29
II.5. Préparation du	
chitosane.....	30
II.6.Synthèse du composite (Chitosane	
/Alginate).....	31
II.7.Réactions de modification	
.....	32
II.7.1. Modification par la soude (NaOH)	
.....	32
II.7.2. Modification par l'épochlorhydrine	
.....	33
II.8. Caractérisation des	
adsorbants.....	33
II.8.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	
.....	33
II.8.2. Diffractomètre Rayons X	
(DRX).....	33
II.8.3. Caractérisation par spectrophotométrie U V- visible	
.....	33
II.8.4. Détermination de	
pHpzc.....	34
II.9. Adsorption de	
polluant.....	35
II.9.1. Acide salicylique	
.....	35

II.9.2. Mise en forme des adsorbants	36
II.10. Essais	
d'adsorption.....	36
II.11. Préparation de la solution mère d'acide salicylique.....	36
II.12. Protocoles expérimentaux	
d'adsorption.....	37
II.12.1. Effets du	
temps.....	37
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1. Extraction du	
chitosane.....	39
III.2. Caractérisation du chitosane extrait.....	40
III.2.1. Propriétés physico-chimiques	40
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	40
III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	41
III.2.4. Détermination du pH _{pze}	
.....	42
III.3. Synthèse du composite (Chitosane /Alginate).....	42
III.3.1. Réaction de modification de (Chitosane /Alginate) par la soude.....	45
III.3.1.1. L'effet du temps sur la réaction de modification du composite (chitosane/alginate) par la soude.....	45
III.3.1.2. Caractérisation par DRX pour le composite (Chitosane/alginate) modifié par la soude de	47

III.3.1.3. Détermination du pHpzc.....	48
III.3.2. Réaction de modification du composite (chitosane /alginate) par l'épochlorhydrie	49
III.3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	50
III.3.2.2. Caractérisation par (DRX).....	51
III.3.2.3. Détermination du pHpzc.....	51
III.4. Etudes de l'adsorption.....	52
III.4.1. Adsorbant	52
III.4.2. Adsorbat	53
III.4.3. Effets du temps sur la cinétique d'adsorption	54
Conclusion générale	58
Références bibliographique	60

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I.1. Source de chitine et de chitosane.....	05
Figure I.2. Procédé de la fabrication de chitine et chitosane.....	07
Figure I.3. Structure chimique de la chitine (a),du chitosane (b).....	08
Figure I.4. Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.....	09
Figure I.5. <i>Macrocystis pyrifera</i> (a) ; <i>Laminaria hyperborea</i> (b) ; <i>Laminaria digitata</i> (c)...	13
Figure I.6. Structure de la chaîne alginate.....	15
Figure I.7. Gélification ionotropique de l'alginate Modèle "egg-box".....	16
Figure I.8. Nombre de molécules détectées par famille chimique.....	22
Figure I.9. Les résidus pharmaceutiques.....	23
Figure I.10. Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques....	25

Chapitre II :

Figure II.1. Déminéralisation des carapaces.....	28
Figure II.2. Le montage réactionnel	29
Figure II.3. L'étape de blanchiment par le peroxyde d'hydrogène.....	30
Figure II.4. Le chitosane obtenu après le séchage.....	31
Figure II.5. Le produit obtenu du composite(chitosane/alginate)	31
Figure II.6. L'effet de temps sur la réaction de modification du composite (chitosane / Alginate) par la soude.....	32
Figure II.7. Structure chimique de l'acide salicylique.....	35
Figure II.8. Les essais d'adsorption en utilisant le secoueur.....	38

Chapitre III :

Figure III.1. Le chitosane obtenu.....	39
Figure III.2. Spectre FTIR du chitosane	41
Figure III.3. Diffractogramme DRX du chitosane	42
Figure III.4. Détermination du point de pH _{pzc} du chitosane.	43
Figure III.5. Les adsorbants synthétisés.....	44
Figure III.6. Spectre FTIR du l'effet de temps sur la réaction de modification du composite (Chitosane/Alginate) par la soude.....	46

Figure III.7. Spectre FTIR du composite (chitosane/alginate) modifié par la soude pour un temps de 2 minutes.....	47
Figure III.8 . Diffractogramme DRX du composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude (NaOH).....	48
Figure III.9 . Détermination du point de charge nulle (pHpzc) du composite chitosane/alginate modifié par la soude.....	49
Figure III.10 . Spectre FTIR du composite (chitosane/alginate) modifié par l'épochlorhydrine	50
Figure III.11 . Diffractogramme DRX du composite (Chitosane/alginate) modifié par L'épochlorhydrine.....	51
Figure III.12 . Détermination du point de charge nulle du composite (chitosane/alginate) modifié par l'épochlorhydrine	52
Figure III.13. Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique	53
Figure III.14. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le chitosane en fonction de temps.....	54
Figure III.15. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le composite (chitosane/Alginate) modifié par l'épochlorhydrine en fonction de temps.	55
Figure III.16.Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le composite (chitosane /alginate) modifié par la soude en fonction de temps.....	56

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

Tableau I.1 .Application du chitosane.....12

Tableau I.2. Classification des alginates selon leurs viscosités.....33

Chapitre II :

Tableau II.1. L'effet de temps sur la reaction de modification par la soude.....32

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques d'acide salicylique.....35

Tableau II.3. Solubilité de l'acide salicylique dans les différents solvants (g/L).....36

Tableau II.4 . Préparation des solutions diluées.....37

Tableau II.5. Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps.....37

Chapitre III :

Tableau III.1 . Le rendement massique.....40

INTRODUCTION

Le chitosane est un biopolymère composé d'unités D-glucosamine. Ce polysaccharide fait l'objet de plusieurs recherches en raison de ses applications potentielles et actuelles et ce dans plusieurs champs d'intérêts. L'absence de solubilité en milieu organique et la régiosélectivité d'éventuelles modifications chimiques sont parmi les principaux défis rencontrés lors de la synthèses de dérivés de ce polymère. Le chitosane représente un exemple de biopolymères polycationiques qui sont rares. Les sels de chitosane sont intensivement étudiés d'une part, car ils sont facilement accessibles, solubles dans l'eau et peuvent former des films ou des fibres. D'autre part les transformations chimiques du chitosane sont difficiles en raison de son insolubilité [1].

En général pour une utilisation dans le traitement des eaux polluées, La structure particulière du biopolymère est caractérisée par la présence des groupements amines et des groupements acétamides, auxquels ils convient également d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyles qui lui confèrent un fort caractère, à la fois hydrophile et très réactif .

L'alginate se révèle un polymère intéressant grâce à sa capacité de former des gels poreux ou poudre [2]. La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes ou poudre utilisables en divers domaines.

Les rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement. Parmi les techniques utilisées, on trouve l'adsorption [3,4], cette dernière est actuellement, l'une des techniques de séparation les plus utilisées pour décontaminer les eaux polluées . Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans les procédés d'adsorption liquide/solide. L'utilisation de biomatériaux autant qu'adsorbant tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de leur production à partir de sources renouvelables.

Le terme biosorbant ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale. Les polysaccharides font partie de cette famille et sont capables de fixer

des polluants organiques ou inorganiques, sans transformation préalable, par phénomène d'adsorption [1].

Notre étude repose sur la modification chimique du composite (Chitosane /Alginate) en utilisant deux réactions de modification, ce choix de biopolymère a été effectué en se basant d'une part sur leurs grandes nombres de groupement fonctionnel et d'autre part sur la diversité de ces groupements, ces caractéristiques sont très intéressantes dans la synthèse des nouveaux adsorbants chélates qui sert dans cette étude à élimination des polluants émergents à partir des eaux contaminées.

Ce mémoire se divise donc en trois chapitres en commençant par la présente introduction qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

- Le premier chapitre, se divise en deux grandes parties. La première aborde des généralités sur les biopolymères à savoir le chitosane et l' alginate et la seconde présente une synthèse bibliographique sur les polluants émergents et quelques études qui ont été faites sur ces derniers.

- Le deuxième chapitre présente les différentes étapes d'extraction de chitosane , ensuite l'utilisation de ce dernier pour la synthèse de l' adsorbant (Chitosane /Alginate) et suivre les différentes réactions de modification en utilisant la soude et l'epochlorhydrine. Aussi , il englobe les différentes techniques de caractérisation ainsi la méthodologie utilisée pour la réalisation de l'adsorption

-Le troisième chapitre discute les différents résultats obtenus au cours de ce travail.

Enfinement une conclusion où elle regroupe l'essentiel des résultats trouvés et les perspectives envisagés pour la présente étude.

I.1. Les biopolymères :

I.1.1. Généralités :

Les biopolymères sont des polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants (végétaux, algues, animaux, fongiques, etc.). La cellulose, l'amidon et le chitosane par exemple sont des polysaccharides et sont d'origine végétale. Plusieurs industries s'y intéressent comme alternative aux polymères synthétisés chimiquement et issus de ressources fossiles. Les produits à base de biopolymères présentent l'intérêt d'être issus de ressources renouvelables et sont potentiellement biodégradables. Il existe de nombreux produits sur le marché destinés à l'industrie agroalimentaire, galénique, cosmétique, l'emballage,... etc. Le secteur de l'électronique est un débouché très intéressant car le marché est important et à forte valeur ajoutée. L'entreprise Fujitsu a été la première à mettre sur le marché un produit électronique à partir d'acide polylactique (PLA), un polymère d'origine bactérienne. Il n'est toutefois pas question pour l'instant de substituer les biopolymères ou polymères pétrochimiques en raison de leurs caractéristiques et de leurs propriétés [5].

I.1.2. Les polysaccharides :

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plante, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides, les protéines et la lignine [6].

Les polysaccharides peuvent être les matériaux de demain qui seront pleinement utilisés quand les ressources en pétrole commenceront à se tarir. Ces polymères sont, en effet des substances uniques dans le sens où elles sont naturelles, abondantes, issues de ressources renouvelables et exploitables dans de nombreux pays, présentant de nombreuses propriétés à la fois physico-chimiques et biologiques. Ces ressources sont par nature biodégradables puisqu'elles sont d'origine naturelle.

Les polysaccharides peuvent être d'origine végétale (cellulose, amidon, alginate, carraghénanes), animale (chitine ; chitosane) ou bactérienne (xanthane, gellane) .

D'un point de vue chimique, les polysaccharides, nommés aussi polyosides sont des biopolymères hydrophiles et stables, formés par condensation d'un grand nombre de molécules d'oses, soit tous identiques (homopolyosides), soit de types différents (hétéropolyosides).

Les homopolyosides : sont des polymères formés d'une seule espèce d'oses. Ce sont les glucanes formés de glucose, les fructosanes formés de fructose...etc.

Les hétéropolyosides : sont aussi des polymères d'oses ou de dérivées d'oses dont l'hydrolyse libère plusieurs monomères, l'acide hyaluronique, par exemple, est formé d'une alternance d'acide glucuronique et de N-acétylgucosamine [7].

I.2.Chitosane

I.2.1. Historique du chitosane :

En 1799, l'anglais Hachett se rendit compte qu'après déminéralisation des carapaces, on obtenait un matériau souple résistant à la dégradation chimique et qui gardait dans les moindres détails, la forme et les caractéristiques ornementaux de la carapace. Ce n'est que plus tard que cette matière fût identifiée comme haut polymère et baptisée chitine du terme grec "chiton", signifiant "côte de maille" . Le chitosane dérivé désacétylé de la chitine, est décrit pour la première fois en 1811 par Braconnot, nommé ainsi en 1823 par Odier. En 1884, la chitine est isolée, mais ce n'est qu'en 1930 que sa structure chimique est établie par Zeichmeister et Zoth. Les applications de la chitine et le chitosane deviennent nombreuses et interviennent dans des domaines variés tels que l'agro-alimentaire, le textile, l'agriculture, mais aussi l'environnement et la santé [8].

I.2.2. Définition :

Le chitosane est un biopolymère de source principalement marine. En général, les biopolymères sont une classe de polymères produits par les organismes vivants: végétaux, animaux et microorganismes . Ce sont des macromolécules biologiques biodégradables renouvelables qui sont formées par la polymérisation de molécules plus simples ou monomères reliés entre eux par des liaisons dites « covalentes » .

Les polysaccharides (amidon et dérivés, chitine et chitosane, etc.), les protéines (gélatine, gluten, etc.), les composés lipidiques (cires, acides gras et dérivés,), l'ADN et l'ARN sont tous des exemples de biopolymères, dans lesquels les unités monomères, respectivement, sont des sucres, des acides aminés, des acides gras ou des acides nucléiques [9].

I.2.3.Procédés d'obtention du chitosane à partir de la chitine :

Les déchets de l'industrie des crustacés représentés par la figure I.1, sont une source très importante de chitine et de chitosane. De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, ces méthodes consistent à éliminer les protéines (déprotéinisation), les éléments minéraux (déminéralisation), la couleur (blanchiment) et les groupements d'acétamides (désacétylation) [10] .



Figure I.1. Source de chitine et de chitosane.

I.2.3.1. Déminéralisation :

La déminéralisation consiste à traiter les carapaces par un acide durant 1 à 48 heures, à la température ambiante, sous agitation afin de solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique [11]. Cette étape est caractérisée par l'apparition d'une mousse expliquée par la formule suivante :



Pour remédier à ça, il est recommandé d'utiliser un anti mousse commercial contenant 10% de solution de silicone active.

Le degré de déminéralisation : est un indicateur de la performance de la déminéralisation, il est défini par la formule suivante :

$$\% \text{DM} = \frac{(A_0 M_0) - (A_r M_r)}{A_0 M_0} * 100 \dots \dots \dots (\text{I.2})$$

Avec:

%DM est le degré de déminéralisation.

M_0 et M_r sont les masses initiale et résiduelle du produit hydrolysé.

A_0 et A_r les pourcentages de cendres dans le produit initial et résiduel respectivement.

I.2.3.2. Déprotéinisation :

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (chitinoprotéine). Elles sont ainsi éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions

d'NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique), est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines avec une proportion du solide à la solution alcaline allant 1:10 à 1:20 (m/v) est plus efficace pour dissoudre des protéines.

Le degré de déprotéinisation est un indicateur pour suivre l'efficacité de la réaction, il est défini par la formule suivant [12] :

$$\%DP_{\text{Prot}} = \frac{(P_0M_0) - (P_rM_r)}{P_0M_0} 100 \dots\dots\dots(I.3)$$

Avec :

%DP_{Prot} est le degré de déprotéinisation.

M₀ et M_r sont les masses initiale et résiduelle du produit hydrolysé.

P₀ et P_r les pourcentages de protéines dans le produit initial et résiduel respectivement .

I.2.3.3. Blanchiment :

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium , peroxyde d'hydrogène...etc [13]. Durant le processus de blanchiment, le réactif utilisé ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane . Il doit être effectué pendant plus d'une heure pour obtenir un produit blanc acceptable commercialement .En utilisant l'acétone, on peut aboutir à une chitine quasiment blanche.

Le nouveau poids de la coupelle contenant le produits sec permet de déduire le rendement massique d'après la formule suivants :

$$Rm\% = mf - mi * 100 \dots\dots\dots(I.4)$$

Avec:

Rm : Le rendement en pourcentage.

mf : La masse du chitosane avant le séchage.

mi : La masse du chitosane après le séchage.

I.2.3.4. Désacétylation de la chitine (obtention du chitosane) :

Les trois précédentes étapes de traitement des carapaces débarrassent la chitine de ces impuretés et enfin la masse obtenue peut être utilisée comme matière première pour l'obtention du chitosane. La désacétylation de la chitine se fait par l'hydrolyse basique de la chitine ou par voie enzymatique. Une fois que la désacétylation des groupements amines a atteint plus de

60%, on peut dire qu'on a obtenu du chitosane soluble en milieu acide (à pH <6.5) contrairement à la chitine qui est insoluble. En effet c'est le degré de désacétylation qui distingue le chitosane de la chitine. En conséquence, nous appellerons chitosane tout échantillon ayant un degré d'acétylation résiduel (DA) < 40%. [14]

Enfin pour récapituler la figure suivante représente l'organigramme qui permet la préparation de la chitine et le chitosane.

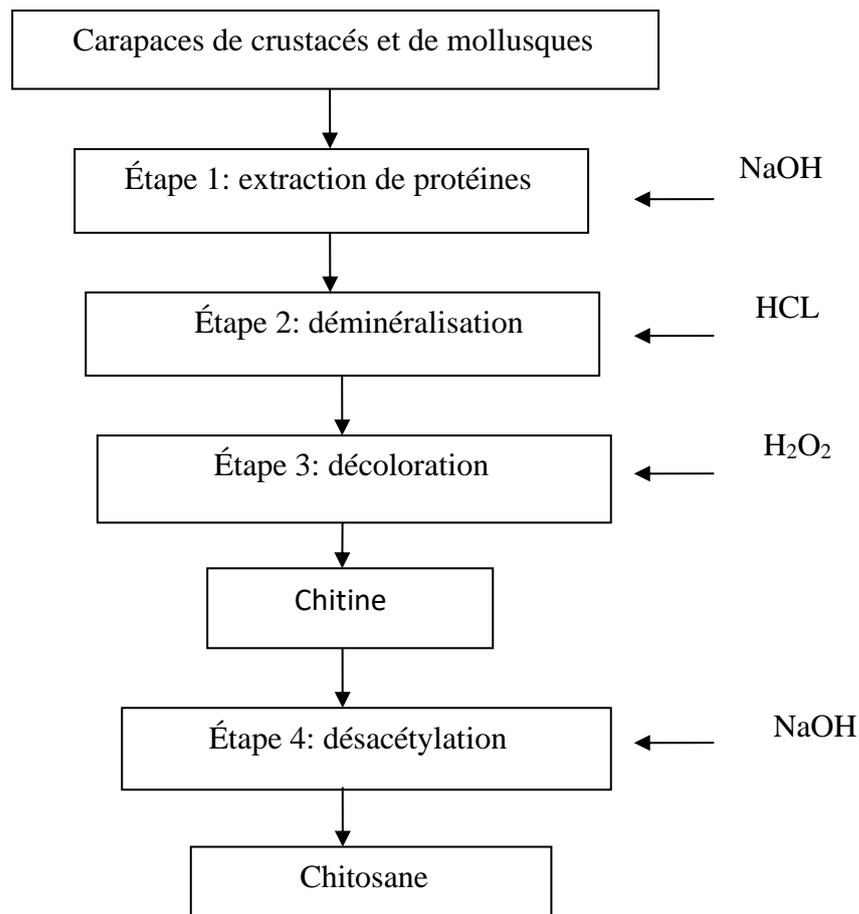


Figure I.2 . Procédé de la fabrication de chitine et de chitosane [15].

I.2.4. Structure chimique :

Le chitosane est un copolymère composé de 2-acétamido-2-désoxy- β -D-glucose et de 2-amino-2-désoxy- β -D-glucose en proportions variables. En fonction du degré de désacétylation, la molécule est appelée chitine ou chitosane (Figure I.3) . La chitine, à l'état naturel, est elle-même désacétylée à 5 ou 15 %. Il est généralement admis qu'une quantité d'amine supérieure à 7 % permet de distinguer le chitosane de la chitine [16].

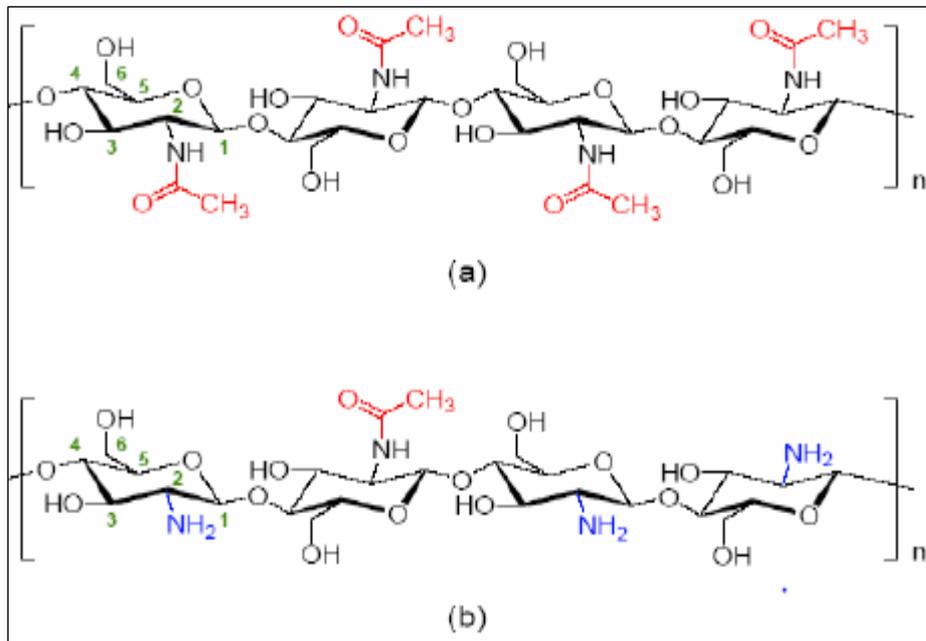


Figure I.3: Structure chimique (a) la chitine et (b) le chitosane [16].

I.2.5. Propriétés physico-chimiques du chitosane :

I.2.5.1. Le degré de désacétylation (DDA) ou le degré d'Acétylation (DA)

En dépit de leur désignation chimique spécifique, les noms chitine et chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation [17]. Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé, il est défini comme le pourcentage d'unités 2-acétamido-2-déoxy-gluco-pyranose de la chitine de départ qui sont, après d'acétylation, des unités 2-amino-2-déoxy-gluco-pyranose représentés par la figure I.4.

. La formule de détermination du degré d'acétylation est montrée par l'équation suivante:

$$DA = 100\% - D\%N\text{-désacétylation} \dots\dots\dots (I.5)$$

Avec :

DA : Le degré d'acétylation.

D% : Le nombre de monomères totaux

N-acétyl-glucosamine : Le rapport du nombre d'unités .

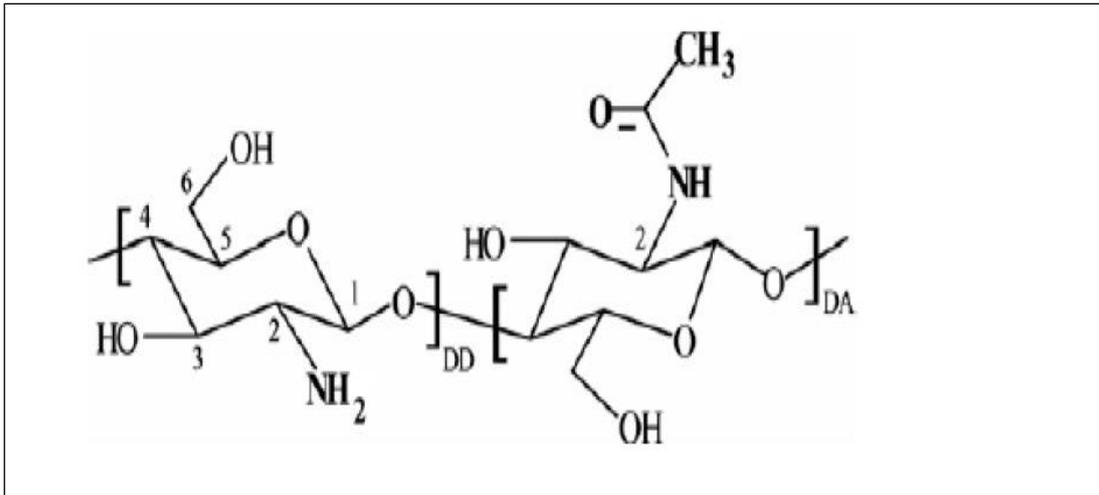


Figure I.4 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane [17].

Le degré désacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane. Dans les décennies passées, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD, y compris la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie U-V, la résonance magnétique nucléaire, le titrage colloïdal et le titrage potentiométrique. Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR proposée par Khan et ses collaborateurs [18].

$$DA \% = (A_{1655} \text{ cm}^{-1} / (A_{3450} \text{ cm}^{-1}) * 100 / 1.33 \dots\dots\dots(I.6)$$

Ou

$$DD \% = \% \text{NH}_2 = [1 - (A_{1655} / A_{3450}) * 1 / 1.33] * 100 [37] \dots\dots\dots(I.7)$$

Avec:

- $A_{1655} \text{ cm}^{-1}$ est l'absorbance à la longueur d'onde 1655 cm^{-1} (amide I 1655 cm^{-1})
- $A_{3450} \text{ cm}^{-1}$ est l'absorbance à la longueur d'onde 3450 cm^{-1} (Hydroxyle 3450 cm^{-1})
- le facteur 1.33 représente le rapport (A_{1655} / A_{3450}) pour un chitosane entièrement N-acétylé.

I.2.5.2. Masse moléculaire :

Les chitosanes obtenus industriellement possèdent une masse molaire (MM) de l'ordre de 100-500 kDa. La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à différentes techniques de détection. Les masses de chitosane dépendent, en fait, du type d'application désirée [19].

I.2.5.3. Cristallinité :

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. En fait, le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il se cristallise dans le système orthorhombique [20].

I.2.5.4. Viscosité :

La dissolution du chitosane dans les acides permet d'obtenir des solutions visqueuses du biopolymère, la viscosité de ces solutions dépend du pH et du DDA, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité.

La connaissance de la viscosité permet d'accéder à la masse moléculaire du chitosane par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [21] :

$$[\eta] = KM_w^a \quad (I.8)$$

Avec :

- M_w : masse moléculaire du soluté polymère supposé isomoléculaire (g/mol)
- $[\eta]$: viscosité intrinsèque extrapolée pour une concentration nulle en soluté (dL/g)
- K et a : constantes caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée.

I.2.5.5. Solubilité :

Le chitosane est soluble dans la plupart des solutions organiques acides (à l'exception remarquable de l'acide sulfurique) et notamment dans l'acide acétique dilué grâce à la protonation de ses fonctions amines, il est en effet insoluble dans l'eau et les solutions alcalines concentrées ou diluées. La valeur du DDA influence fortement la solubilité du chitosane. Celle-ci dépend également de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire. Le chitosane se décompose par chauffage à partir de 185 °C sans fondre [22].

I.2.6. Applications du chitosane :

La nature et le nombre d'unités glycosidiques confèrent au chitosane des propriétés filmogènes. En outre, ces films présentent une perméabilité importante. Le chitosane est biocompatible, biodégradable et non toxique. Il trouve donc des applications dans plusieurs domaines (agriculture, santé...) en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques. Son utilisation dans les secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles -comme le montre le tableau I.1, a fait l'objet de nombreux brevets [23].

Tableau I.1 . Application du chitosane [23]

Champs de domaine	Applications
Agriculture	Protection des plantes; augmentation des rendements de récolte, traitement du sol.
Technologie Biomédicale	Activités biologiques; agent anti-tumoral ; effet hémostatique ; augmentation de la coagulation du sang ; favorisation de la croissance du tissu ; stimulation de la prolifération des cellules ; peau artificielle ; fils.
Biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes ; matériaux stimulants de cellules ; matrice pour l'affinité ou les membranes.
Chimie Industrielle	Purification d'eau ; technologie de l'eau (floculation, absorption); traitement des boues ; membranes d'osmose inverse, membranes de filtration ; séparation des gaz ; production de films d'emballage biodégradables ; la catalyse.
Pharmaceutique	Commandés de micro capsules; transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques.
L'industrie Alimentaire	Régime alimentaire et fibre diététique ; activité hypocholestérolémie ; la conservation des nourritures de la détérioration microbienne ; la bioconversion pour la production de produits alimentaires à valeur additionnée; stabilisant de couleur ; additives alimentaires des animaux.
Cosmétique et Toilerie	Laques pour les cheveux ; lotion ; crème pour le corps et les mains; shampooing ; crèmes hydratantes.
Divers	Textile; pulpe et papier; œnologie; dentisterie ; traitement des eaux.

1.3.Alginate

1.3.1 .Définition :

L'alginate de sodium est un polysaccharide de structure linéaire, biopolymère anionique, extrait des algues brunes, et il peut être produit par voie bactérienne . Au niveau industriel, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes, représentés par la figure 1.5. L'alginate est le polysaccharide le plus abondant de ces espèces, constituant plus de 40% de leur poids sec, couramment utilisé dans des applications biologiques notamment dans le domaine de l'encapsulation cellulaire et de la délivrance contrôlée de molécules à effet thérapeutique. Ce succès est dû notamment à son mode de gélification et à sa biocompatibilité largement démontrée dans la littérature [24].



Figure 1.5 . *Macrocystis pyrifera* (a) ; *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitata* (c)

1.3.2. Source d'alginate:

L'alginate est un polymère linéaire de structure hétérogène [25] dérivé d'une source marine naturelle, il est aussi biodégradable et non toxique. Il existe en algues brunes comme polysaccharide le plus abondant, comportant jusqu'à 40% de la matière sèche. Il est situé dans la matrice intercellulaire comme gel contenant le sodium, le calcium, le magnésium, le strontium, et les ions de baryum . Les molécules d'alginate fournissent à la plante, à la fois flexibilités et forces : conditions nécessaires à sa croissance sous marine.

I.3.3. Production d'alginate :

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau mais ses sels de cations monovalents tels que le sodium ou le potassium sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et sa séparation des autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont [26] :

1. Prétraitement : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.

2. Purification : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.

3. Extraction : l'acide alginique subit une redissolution dans une solution légèrement basique de NaHCO_3 sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.

4. Récupération : la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées.

I.3.4. Composition chimique :

Les alginates sont des sels d'acide alginique, constitués de deux monomères saccharidiques de base : acide α - L - guluronique (G) et acide β - D - mannuronique (M), dont la séquence varie. La Figure I.6 représente la structure des deux monomères de l'alginate.

c

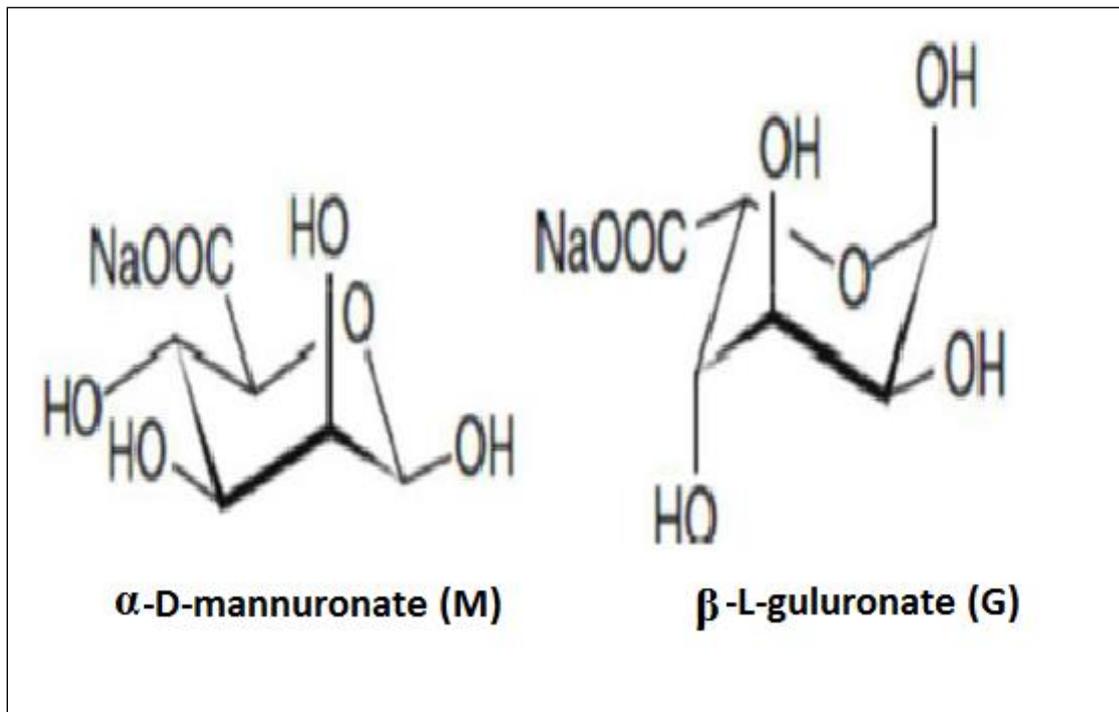


Figure I.6 : Monomères de la chaîne alginate [27].

La séquence des différents blocs (M) et (G) dépend du type d'algue, de son âge ainsi que de la partie dont l'alginate est isolé. La saison de récolte affecte de même la composition en blocs et les séquences [27].

I.3.5. Propriétés physico-chimiques :

I.3.5.1. Gélification :

La principale caractéristique de l'alginate est sa capacité de se gélifier en présence de cations multivalents. Les sels d'alginate sont solubles dans l'eau et sont capables de se gélifier en présence de cations multivalents tels que les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} grâce à la formation d'une jonction impliquant plusieurs chaînes polysaccharidiques. Cette interaction est décrite par le modèle « egg-box » dans lequel chaque ion divalent peut interagir avec deux résidus G adjacents ou appartenant à deux chaînes opposées [28]. La figure I.7 représente la formation des réseaux Egg box de l'alginate et le Ca^{2+} .

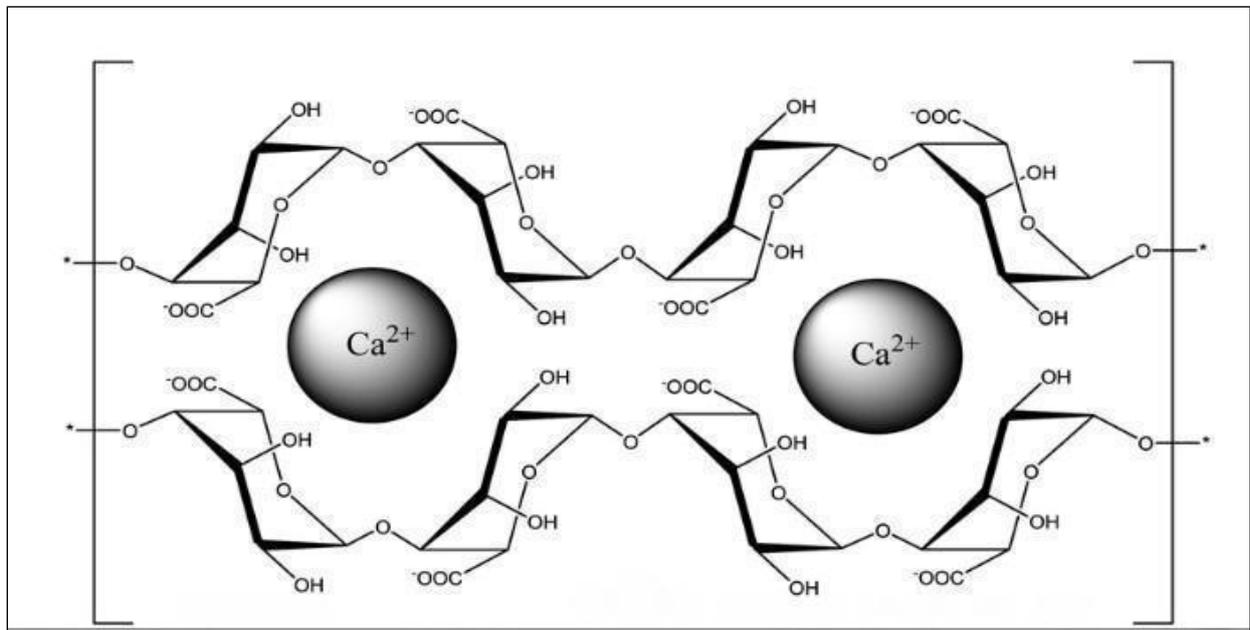


Figure I.7 : Gélification ionotropique de l'alginate. Modèle "egg-box" [29].

Le sel de cation divalent généralement utilisé pour la gélification de l'alginate est le chlorure de calcium en raison de sa bonne solubilité en milieu aqueux et de la forte disponibilité en ions calcium qu'il apporte. Il a été montré que 90% des ions sodium contenus dans une solution d'alginate de sodium peuvent être facilement déplacés par les ions calciques [29].

I.3.6. Propriétés des gels d'alginate :

a- Propriétés physico-chimiques :

a.1- Solubilité :

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. A cause de sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé. Cette dernière est en fonction du pH et de la force ionique du milieu que nous présentons comme suit [30]:

- pH du solvant :

Le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH est inférieur au pKa de l'acide mannuronique (pKa = 3,38) ou de l'acide guluronique (pKa = 3,65), il peut y avoir une séparation de phases ou bien la formation d'un hydrogel.

La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères. Entre pH 4 et 5, les ions COO⁻ qui repoussent le COO⁻ des autres chaînes deviennent COOH et la répulsion s'estompe. Il se forme alors des ponts oxygène qui entraînent une élévation de la viscosité.

Une diminution brusque du pH de 6 à 2 entraînerait la formation d'un précipité gélatineux d'acide alginique. Un milieu trop basique ($\text{pH} > 11$), favoriserait la dépolymérisation et donc une baisse de la viscosité .

La sensibilité des alginates vis-à-vis du pH de la solution dépend, non seulement, de la masse molaire, mais aussi, de la composition chimique et de la séquence des blocs. En milieu trop acide.

- Force ionique du milieu :

Tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée . Lorsque la salinité du milieu augmente, la solubilisation du polyanion est compromise. L'addition de sels tels que le chlorure de potassium (en quantités 1:1) va progressivement diminuer la solubilité de l'alginate dans l'eau jusqu'à la séparation de phases. Cela implique que la présence de sels dans l'eau peut avoir une forte influence sur la cinétique de solubilisation des alginates. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ions di-ou multivalents qui vont non seulement augmenter la force ionique totale du système, mais aussi être capables de provoquer une agrégation à grande échelle des chaînes polymères (formation d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voire à la formation d'un hydrogel [31].

a.2- Viscosité :

La viscosité d'une solution d'alginate dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaînes polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaînes (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) qui ont une influence, à la fois, sur la conformation et la flexibilité des chaînes. Une augmentation de la masse molaire de l'alginate implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate. La viscosité se mesure, soit avec le viscosimètre de Hoppler pour les basses viscosités, soit avec celui de Brookfield synchro-électrique [32].

Du point de vue viscosité, les alginates sont pseudo-plastiques c'est-à-dire la viscosité diminue avec l'agitation et l'effet est réversible dès l'arrêt de l'agitation. Le tableau 1.2 présente les viscosités proposées dans le domaine commercial [33].

Tableau I.2. Classification des alginates selon leurs viscosités [33].

Types	Viscosité (centipoises)	Viscosité (mPa. s)
Hautes viscosités	2000 à 5000	400 à 1000
Moyennes densité	1500 à 2000	300 à 400
Basses densité	75 à 1500	15 à 300

a.3- Stabilité :

La stabilité de l'acide alginique et des alginates en général dépend de nombreux facteurs notamment de la nature du produit, du degré de polymérisation, du pH, de la température, de la nature des antibactériens employés et de la présence d'ions Ca^{2+} ; les algues brunes peuvent contenir des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate. La réduction de ces phénols par ajout de formaldéhyde, avant extraction, permet d'obtenir des alginates insolubles et moins dégradables en solutions. De façon plus générale, toutes les solutions d'alginates sont stables dans la gamme de pH comprise entre 5 et 11. Néanmoins, elles se dépolymérisent à haute température et se dégraderaient sous une atmosphère humide [34].

b- Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du gel d'alginate peuvent être contrôlées en modifiant les facteurs physiques comme le taux de réticulation ionique, le type du cation bivalent, la polydispersité des chaînes polymériques et la modification chimique du polymère [35]. Le couplage d'un copolymère de renfort avec les gels d'alginate peut influencer, considérablement, leurs propriétés mécaniques.

I.3.7.Principales applications des alginates [36]:

I.3.7.1.Applications dans le domaine alimentaire :

L'alginate est un additif largement utilisé par l'industrie alimentaire, où il est utilisé pour gélifier, épaissir et stabiliser. Il offre une solubilité à froid et une stabilité à chaud pour des produits comme les crèmes préparées, les confitures et les gelées. Il sert à la fabrication des sauces, de sirops, de produits en poudre, de conserves de viande et des pâtes de fruits.

I.3.7.2.Applications dans le domaine textile :

L'alginate de sodium, agissant comme un épaississant, assure une meilleure suspension du colorant, facilite l'étalement et apporte une couverture homogène. Il renforce la brillance, la netteté des dessins et la pureté des couleurs.

I.3.7.3.Applications dans le domaine pharmaceutique :

Aujourd'hui, l'alginate est utilisé dans un large éventail de produits concernant toutes les parties du corps humain. Ses propriétés émulsifiantes le font également participer à la fabrication de produits cosmétiques : crèmes, savon, shampoing. Il aide à épaissir les crèmes pour la peau et joue un rôle clé pour la prévention des brûlures d'estomac et dans les additifs dentaires.

I.3.7.4.Applications dans les techniques de moulage :

Ses caractéristiques utilisées dans l'art dentaire pour la prise d'empreintes ont fait de l'alginate un matériau de moulage, à la fois, d'une grande souplesse, facile à utiliser.

I.3.8. Modification chimique de biopolymère :

Les biopolymères ont de nombreux groupements fonctionnels dont les applications multiples et variées ne cessent de se développer. Le chitosane et l'alginate font partie de ces derniers par conséquent, plusieurs réactions de modification ont été effectuées sur ses biopolymères dans le but d'obtenir des nouveaux matériaux avec des nouvelles caractéristiques ; on peut citer quelques exemples:

J. biomater et ses collaborateurs [37] ont été intéressés par le mécanisme de copolymérisation de monomères vinyliques sur du chitosane initié par l'ion $Ce(IV)$, la modification a été étudiée au moyen d'une mesure cinétique et d'une analyse de la structure de la chaîne polymère. On constate que lorsque les ions $Ce(IV)$ réagissent avec la structure hydroxylamine adjacente dans le chitosane, un complexe chélate se forme d'abord, puis se disproportionne en radical pour l'initiation de la copolymérisation greffée. Il existe deux manières pour une telle initiation en fonction de la température de réaction. Pour une température de réaction inférieure à $40^{\circ}C$, un groupe $-CHO$ et un groupe $-C = NH$ sont introduits et le groupe aldéhyde réagit avec les ions $Ce(IV)$ pour former un radical acyle qui initie une chaîne polymère greffée dans cette unité saccharide. Pour des températures supérieures à $90^{\circ}C$, le groupe $-C = NH$ s'hydrolyse pour former un groupe amine et un groupe aldéhyde qui réagit également avec les ions $Ce(IV)$. Dans ce cas, il devrait y avoir deux groupes aldéhyde, c'est-à-dire deux sites d'initiation, dans une structure hydroxyle-amine adjacente. Cela signifie que le radical initial dans le système chitosane / $Ce(IV)$ est similaire à celui dans

le système cellulose / Ce (IV), mais le premier donne généralement une réactivité de greffage inférieure à celle du second en raison de la plus grande stabilité du chélate .

R.Jayakmar et ses coéquipiers [38] ont été intéressés par la modification chimique de la chitine et du chitosane avec du sulfate pour générer de nouveaux matériaux bifonctionnels tout en conservant les propriétés physico-chimiques et biochimiques d'origine et apporterait des propriétés nouvelles ou améliorées. La chitine et le chitosane sulfatés ont diverses applications, telles que l'adsorption d'ions métalliques, les systèmes d'administration de médicaments, la compatibilité du sang et le champ antibactérien. Le but de cette étude est d'examiner de plus près les différentes méthodes de synthèse et les applications potentielles de la chitine et du chitosane sulfatés. D'après les études examinées, la chitine et le chitosan sulfatés sont des matériaux prometteurs pour les applications biomédicales.

Water.Res et ses collaborateurs [39] ont essayé d'augmenter la capacité d'absorption des ions mercure en procédant par plusieurs modifications chimiques des billes de chitosane réticulées avec du glutaraldéhyde. Parmi celles-ci, une perle de chitosane aminé préparée par réaction chimique avec l'éthylènediamine avait une capacité d'absorption élevée d'environ 2,3 mmol/ g à pH 7. Le nombre accru de groupes amine a été confirmé par analyse IR et mesure des capacités de saturation pour l'adsorption de HCl. L'état de surface et l'existence d'ions mercure sur les billes ont été confirmés par le microscope électronique à balayage environnemental et les analyses instrumentales par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. Les perles présentaient les caractéristiques de sorption compétitive entre les ions mercure et hydrogène et ont été modélisées avec succès par un modèle à l'équilibre.

I.4. Les polluants émergents :

I.4.1. Généralités sur les polluants émergents :

Un polluant émergent est une substance polluante (à caractère minéral, biologique, organique ou radioactive) à concentration infime dans un milieu aqueux ou autre et dont la présence dans l'environnement aqueux a été détectée par la communauté scientifique plus ou moins récemment grâce aux améliorations méthodologiques de surveillance et d'analyse de la qualité des eaux. La toxicité n'a cependant été identifiée que pour certains d'entre eux et n'a pas été complètement étudiée ou incluse dans les programmes de suivi des milieux aquatiques et son comportement, devenir et effets (Eco) toxicologiques ne sont pas encore parfaitement saisis. Il s'agit notamment des hormones, des additifs pour plastiques, des nouveaux pesticides et de leurs métabolites, des composés pharmaceutiques, des produits de soins corporels ou de tout autre nouveau composé pour lesquels les connaissances actuelles sont insuffisantes pour évaluer le risque de leur présence dans l'environnement. Plusieurs de ces polluants ont été identifiés comme perturbateurs endocriniens. Ils sont par ailleurs présents pour la majorité dans des produits de la vie courante et, même s'ils ne possèdent pas la propriété de persistance dans l'environnement, sont considérés comme pseudo-persistants en raison de leur introduction en continu dans l'environnement [40].

Aucun chiffre officiel n'a été établi aujourd'hui mais des campagnes européennes ou nationales sont mises en œuvre dans le but de recenser un maximum de nouvelles substances répondant aux critères des polluants émergents. L'étude de l'Institut de recherche en géoscience américain (USGS) a ainsi pu mettre en avant la présence de 82 nouveaux composés dans des eaux résiduaires, comme indique la figure suivante :

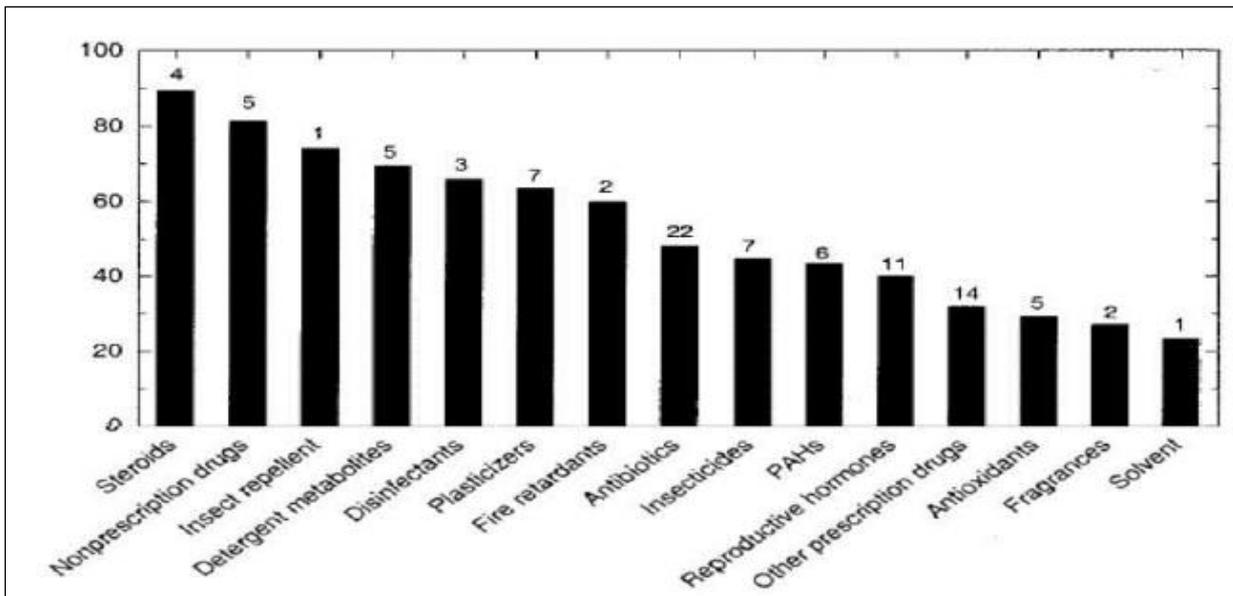


Figure I.8. Nombre de molécules détectées par famille chimique [41]

I.4.2. Propriétés et comportement des polluants émergents :

La survenue de polluants émergents peut résulter d'une pollution ponctuelle (principalement urbaine et industrielle) ou diffuse (agricole). Le transport des polluants émergents des sources diffuses vers le puits (plans d'eau) dépend fortement des propriétés des polluants émergents telles que la volatilité, la polarité, les propriétés d'adsorption, la persistance et les propriétés du compartiment en interaction. Les polluants émergents des stations d'épuration urbaines ou industrielles sont directement rejetés dans rivières où leur devenir dans l'environnement est préoccupant (dégradation, sorption dans les sédiments, transport dans le milieu aqueux). Les polluants émergents peuvent subir une biodégradation et une transformation importantes dans les eaux de surface et les eaux souterraines. La biodégradation dépend de la présence d'une communauté d'organismes capables de transformer les contaminants à travers les réseaux métaboliques et la biodisponibilité des contaminants, en particulier dans les sédiments et le sol [42].

La biodégradation naturelle peut varier considérablement entre les composés et n'a pas été spécifiquement étudiée depuis de nombreuses années. Les polluants émergents comme les hormones, les détergents et les produits pharmaceutiques. L'approche la plus souhaitable pour des essais de simulation de biodégradation réalistes consiste à utiliser des systèmes expérimentaux conditions environnementales réelles autant que possible. Intermédiaires ou produits finaux de la photo dégradation des polluants émergents peuvent également présenter des propriétés qui affectent sensiblement le cadre de vie. Dans les zones rurales, les polluants

émergents sont répartis de manière diffuse sur la zone et dans les transports par air, ruissellement, érosion ou lessivage jusqu'à atteindre un plan d'eau. Des propriétés telles que le comportement d'adsorption de produits pharmaceutiques, par exemple, peuvent varier considérablement types de sol différents, car ils se présentent sous forme ionisée ou non ionisée, ce qui affecte leur interaction avec différents composés dans le sol . La présence de fumier ou de boue dans les sols agricoles peuvent influencer non seulement sur le comportement de sorption de ces matériaux, mais aussi sur leur persistance. Le comportement environnemental des nanomatériaux manufacturés est en grande partie inconnu. La transformations de ces derniers avant et après l'entrée dans l'environnement, telles que la modification de surface par des acides humiques, les interactions avec les cations courantes et la dissolution dans des conditions naturelles peuvent jouer un rôle important dans le contrôle du transport et du destin, et nécessitent des recherches supplémentaires. Leur comportement étant différent de celui des contaminants non particuliers. La recherche est nécessaire dans ce domaine pour produire des informations pouvant être utilisées pour développer, affiner et calibrer des modèles d'étude des polluants émergents [43].

I.4.3. Les enjeux des polluants émergents en Méditerranée :

Les polluants émergents, tels que les résidus pharmaceutiques (Figure I.9), peuvent présenter des effets néfastes sur l'homme et son environnement, tel que les perturbations endocriniennes, ils se propagent tout au long du continuum terre-mer avec des effets à court, moyen et long terme sur les populations faunistiques et floristiques des écosystèmes marins. Cet impact sur l'environnement et les écosystèmes va indéniablement avoir des conséquences socioéconomiques sur les activités professionnelles et récréatives (pêche, tourisme, aquaculture, etc) qui sont fortement tributaires de la bonne santé des milieux, voire des conséquences sanitaires [44].



Figure I.9 . Les résidus pharmaceutiques.

I.4.4 .L'impacte des polluants émergents :

Le terme générique de "polluant émergent" regroupe les contaminants chimiques ou biologiques, sans statut réglementaire clairement défini. Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées, pour lesquelles les données concernant leur présence, leur devenir dans l'environnement et leurs impacts potentiels sur la santé ou l'environnement sont parcellaires [45]. Parmi ces polluants émergents sont notamment concernés des médicaments soumis ou non à prescriptions médicales (antibiotiques, pharmaceutiques ; hormones) à usage humain ou vétérinaire, des produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...) et des produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules). Le nombre de molécules concernées évolue en permanence tant au niveau des produits parents que de leur produits de dégradation (naturels ou issus de traitement). L'identification et l'étude du devenir des polluants émergents constituent des enjeux majeurs pour une gestion durable des ressources en eaux souterraines. Une connaissance approfondie de la dynamique des contaminants et du temps de transfert sont des paramètres clefs qui permettent de mieux évaluer et de prévenir les risques pour les eaux souterraines, comme d'y remédier.

I.4.5.Sources des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux :

Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques (figure I.10) , peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie (2008), distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique. On retrouve , parmi les sources diffusés [46]:

- Le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés,
- L'excrétion métabolique par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés par les hommes et les animaux, et parmi, les sources ponctuelles :
- Le rejet direct des médicaments (et des produits chimiques utilisés au cours de la fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines,
- L'élimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc.),

- La dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture,
- La dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versés directement dans les bassins de pisciculture.

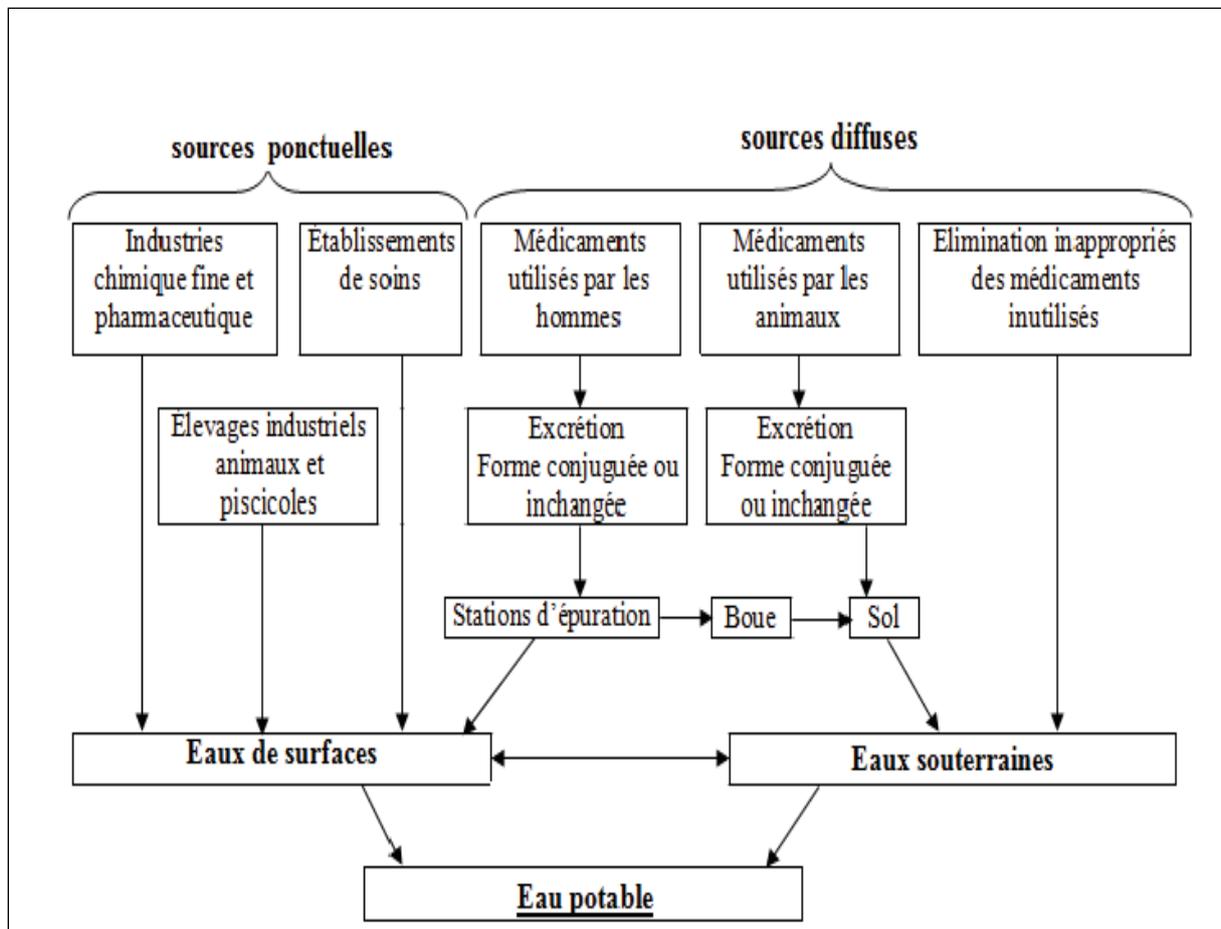


Figure I.10. Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques [47].

I.4.6. Quelques travaux sur les polluants émergents :

En 2017, S.Alvarez et ses collaborateurs [48] ont été intéressés par l'étude de l'adsorption des résidus pharmaceutique non biodégradables et qui se trouvent dans les rejets hospitalier en utilisant différents matériaux basés sur le carbone, l'étude a trouvé que le matériau utilisé possède une grande affinité vis-à-vis les polluants étudiés à savoir une capacité d'adsorption de l'ordre de 242mg/g , 264mg/g pour le carbonazepie et le ciprofloxacium respectivement et cela pour les conditions optimales de 2 à 3 g/L, pH neutre, température de 30 °C et une vitesse d'agitation de 250 t/min.

En 2017, S. Zhu et ses collaborateurs [49] ont testé et prouvé la capacité d'oxyde de graphène d'éliminer rapidement et efficacement la métformine, ils ont démontré que l'adsorption atteint les 80% d'élimination de la métformine pendant 20 min avec un pH égal à 6 et une température de 288K.

En 2016, M. Liado et ses collaborateurs [50] ont été intéressés par un matériau basé sur des carbones activés par différentes méthodes, et cela pour l'élimination des résidus pharmaceutiques, tels que : paracétamol, phénol et l'acide salicylique. Le taux d'élimination a été trouvé intéressant à un pH de l'ordre de 4 à 8. L'ordre d'élimination a été trouvé comme suit : acide salicylique/ phénol/ paracétamol.

En 2016 G. Xiao et ses collaborateurs [51] ont synthétisé (PDVB / PMAEM IPN). Les effets de l'hydrophobicité de ce produit sur l'adsorption de l'acide salicylique et de l'acide 5-sulfosalicylique sur le matériau synthétisé ont été étudiés. Une plus grande capacité d'adsorption de l'acide salicylique que celle de l'acide 5-sulfosalicylique a été constatée. Les valeurs absolues de ΔH , ΔG et ΔS de l'adsorption de l'acide salicylique sur le PDVB / PMAEM IPN étaient supérieures à celles de l'acide 5-sulfosalicylique, indiquant que l'adsorption de l'acide salicylique sur le PDVB / PMAEM IPN a été favorisée. Ce mécanisme d'adsorption a été attribué à la forte hydrophobicité de l'acide salicylique.

II.1. Introduction :

L'objectif de cette étude est la synthèse de nouveaux adsorbants chélates pour l'élimination des polluants émergents pharmaceutiques, notre choix a été fait sur l'utilisation des biopolymères d'une part pour leurs nombreux groupements fonctionnels, cela va augmenter la possibilité d'élimination des polluants en question. D'autre part, pour la possibilité d'effectuer des réactions chimiques sur leurs surfaces en utilisant leurs groupements fonctionnels afin d'augmenter leur pouvoir d'adsorption.

Dans ce travail nous avons procédé d'abord à l'extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette. La démarche expérimentale a été adoptée par la préparation des adsorbants à partir de différents biopolymères (Alginate /Chitosane) en utilisant des modifications avec la soude et l'épochlorhydrique. Aussi, nous décrivons les méthodes et quelques protocoles utilisés pour leur caractérisation. Cette dernière permet la détermination de la structure chimique et les propriétés intrinsèques de ces matériaux. Le dernier volet a été consacré pour les protocoles correspondants aux expériences d'adsorption en batch pour l'étude de l'adsorption de l'acide salicylique qui fait partie des rejets pharmaceutiques sur le matériau (Alginate /Chitosane) selon ses différentes formes.

II.2. Les produits :

- Les carapaces de crevette ont été préparées au niveau du laboratoire dans le cadre d'une étude précédente,
- Hydroxyde de sodium (NaOH 1.25M), l'acétone, l'acide chlorhydrique (1.5M), acide salicylique et l'acide nitrique (2%V/V) ont été fournis par Aldrich..
- Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).
- Chitosane a été extrait à partir des carapaces de crevette selon [52].
- Alginate a été utilisé sans purification au préalable et le produit a été fourni par Aldrich.
- L'épochlorhydrine a été fourni par Sigma- Aldrich .

II.3.Préparation du chitosane :

La matière première utilisée pour cette étude est l'exosquelette de crevettes rouge *Aristeus antennatus*, qui ont été préparés selon une étude précédente . Elles sont décortiquées à température ambiante, les carapaces sont ensuite lavées puis séchées à l'air libre [52]

II.4.Extraction de la chitine :

Les fragments obtenus ont été séchés à 100°C pendant 24h puis broyés et triés sur des tamis afin de les séparer en plusieurs tailles.

L'extraction chimique consiste en une déminéralisation acide et une déprotéinisation basique.

II.4.1.Déminéralisation :

La déminéralisation a été effectuée en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5M (1 :10) (m: v) sous agitation constante pendant 1 h à température ambiante en utilisant une haute . La réaction produit un violent dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première ainsi que l'ensemble doit être ouvert, le montage expérimental est représenté par la figure II.1. Le contenu a été ensuite filtré sur papier Whatman et rincé abondamment avec de l'eau distillée et ensuite , il a été séché dans étuve à 60C° pendant 24h [52].



Figure II.1. Déminéralisation des carapaces.

II.4.2.Déprotéinisation :

Le produit résultant de la déminéralisation a été pesé, une masse de l'ordre de 16.36g a été introduite dans un flacon en pyrex dans lequel, il a été ajouté un volume d'une solution de soude (1.25M) (1 :10) (m: v). La solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux à une température de 90C° pendant 18 h. Le montage expérimental est représenté par la figure II.2. Le contenu du flacon a été de nouveau filtré et rincé abondamment avec l'eau distillée [52].



Figure II.2. Le montage expérimental.

II.4.3. Blanchiment :

Quand l'eau de rinçage n'est plus colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20 mL de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pour blanchir le produit obtenu. Un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles, puis le contenu du flacon a été à nouveau rincé abondamment avec l'eau distillée et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité. Le filtrat a été transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée en étuve à 50°C pendant 24 heures, la figure II.3 illustre le produit obtenu, après le séchage le produit a été broyé et pesé[52]. Le nouveau poids de la coupelle, contenant le produit sec, permet de déduire le rendement massique d'après la formule suivante :

$$\mathbf{Rm \% = \frac{mf}{mi} \cdot 100 \dots\dots\dots(II.1)}$$

Avec :

Rm : Le rendement massique en pourcentage.

mi : La masse avant le séchage

mf : La masse du filtrat après le séchage.

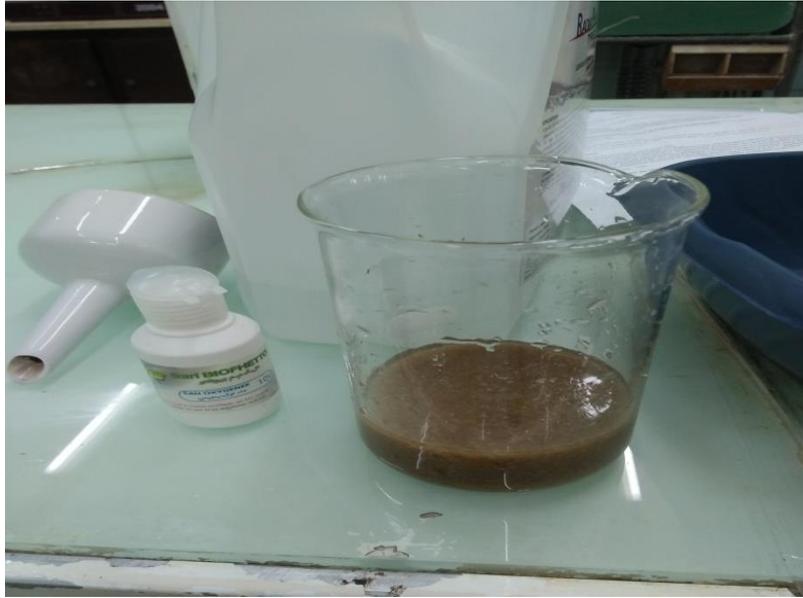


Figure II.3. L'étape de blanchiment par le peroxyde d'hydrogène.

II.5.Préparation du chitosane :

La chitine a été trouvée de l'ordre de 16.36 g ensuite elle a été traitée avec une solution de soude (à 50%) de volume égal à 163.6 mL, la solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 24 heures à 100C°. Au terme de la réaction, la solution a été filtrée, le chitosane retenu a été lavé en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne la neutralité, ensuite, il a été rincé avec l'eau distillée et séché dans une étuve à 80°C pendant 24h , le chitosane a été broyé et pesé. La figure II.4 ci dessous montre la quantité trouvée [52] (Figure II.4).



Figure II.4. Le chitosane obtenu après le séchage.

II.6. Synthèse du composite (Chitosane/Alginate) :

Une masse d'alginate de 2 g a été solubilisée dans un volume de 50 mL d'eau distillée, la solution préparée a été agitée pendant 15 min ,ensuite une masse de 1g de chitosane a été dispersée dans 25 mL d'acide nitrique (HNO_3) (2% de masse) , le mélange réactionnel a été laissé sous agitation magnétique pendant 30min, le composite (Chitosane/Alginate) a été filtré , puis séché à l'étuve à 50C° pendant 24heures. Ensuite la masse a été récupérée et broyer sous forme d'une poudre et à la fin le produit obtenu a été pesé et la masse a été trouvé de l'ordre de 3g [53]. Le composite (Chitosane/Alginate) obtenu est présenté par la figure II.5.



Figure II.5. Le produit obtenu (Chitosane/Alginate).

II.7.Réactions de modification

II.7.1. Modification par la soude (NaOH) :

Plusieurs masses de l'ordre de 0.4 g du composite (Chitosane /Alginate) ont été émergées dans un bain contenant 50 mL de NaOH (1 M) pendant différentes périodes de temps, ensuite les différentes masses ont été filtrées et sécher dans l'étuve à 50°C pendant 24h. Les conditions opératoires sont englobés dans le (Tableau II.1) et la figure II.6 représente l'effet de temps [53].

Tableau II.1. L'effet de temps sur la réaction de modification par la de soude

Masse du composite (Chitosane /Alginate) (g)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Temps de réaction	Sans modification	2 min	10 min	30 min	1 h

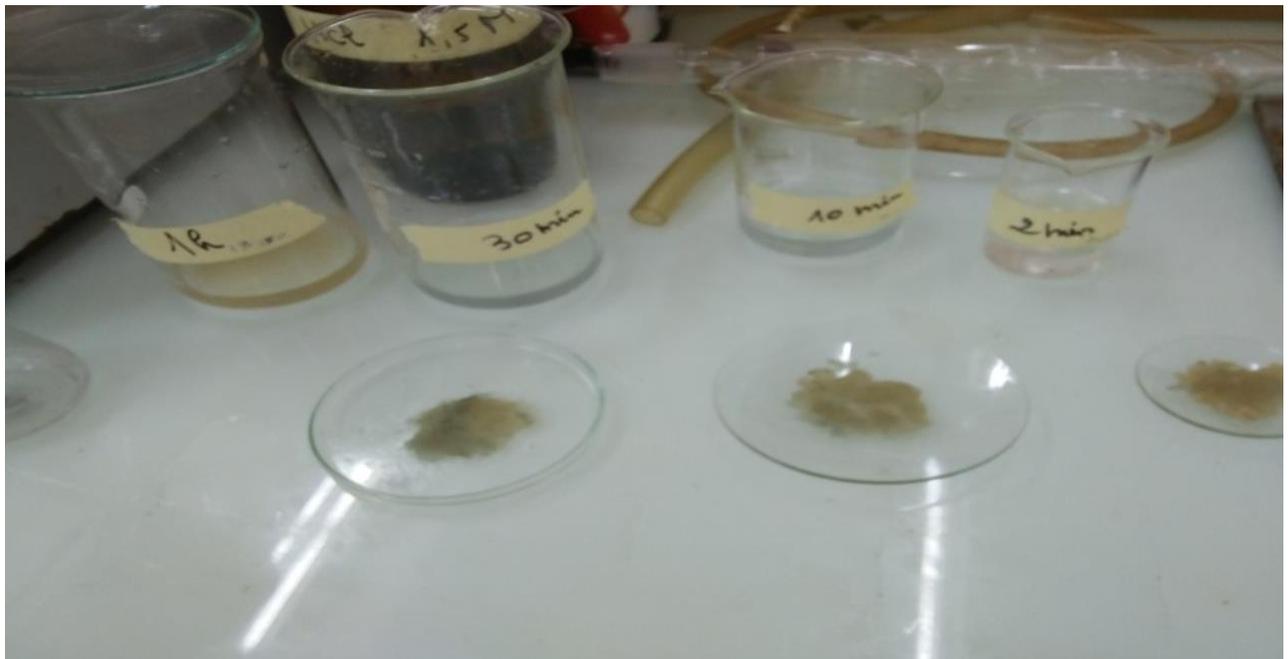


Figure II.6. L'effet de temps sur la réaction de modification du composite (Chitosane/Alginate) par la soude .

II.7.2. Modification par l'épochlorhydrine :

Une masse d'alginate de 1.5 g a été solubilisée dans un volume de 50 mL d'eau distillée sous agitation pendant 15 min; ensuite dans un bécher, il a été introduit 1 g de chitosane qui a été solubilisé dans 25 mL de 2 %(v/v) d'acide nitrique sous agitation, ensuite, les deux solutions ont été mélangées sous agitation pendant 45 min, puis il a été ajouté 3 mL d'épichlorohydrine avec une quantité adéquate de NaOH, jusqu'à avoir un pH entre (8-9). Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation magnétique pendant 15 heures après, il a été ajouté quelques gouttes de HCl en solution diluée. Le composite (Chitosane/ Alginate) a été filtré et rincé avec l'eau distillée ensuite séché à l'étuve à 50°C pendant 24 heures.

II.8. Caractérisation des adsorbants :

II.8.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'adsorption résultant de phénomènes de vibration et de relation des molécules. Une molécule ne peut absorber un rayonnement infrarouge et entrer en résonance vibrationnelle que si son moment dipolaire peut varier. Les spectres d'adsorption FTIR permettent ainsi de déterminer à la fois la nature des liaisons chimiques composant une molécule et sa structure moléculaire. Les spectres FTIR ont été mesurés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO 4200 en utilisant des pastilles de KBr .

II.8.2. Diffractomètre Rayons X (DRX) :

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des matériaux étudiés, a été enregistré sur un diffractomètre Perkin Elmer (rayonnement $K\alpha$, $2\theta=0,154$ nm, 40k, 100 mA). L'expérience a été effectuée directement sur l'échantillon étudié dans la gamme de 2θ qui varie de 5° jusqu'à 75°.

II.8.3. Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) . Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, et c'était le cas dans notre étude : une solution d'acide salicylique a été balayée pour une longueur d'onde déterminée, pour le faire un spectrophotomètre de marque "UV-1800, SHIMAZDU" a été adopté en utilisant des cellules de 1 cm en quartz .

II.8.4. Détermination de pH_{pzc} :

Le point de charge nulle (de pzc), en chimie physique, est un concept relatif au phénomène d'adsorption, et il décrit la condition lorsque la densité de charge électrique sur une surface est égale à zéro. Il est généralement déterminé en fonction du pH de l'électrolyte, et la valeur pzc. Il est affecté à un substrat donné ou une particule colloïdale. En d'autres termes, pzc est (généralement) la valeur de pH à laquelle un solide immergé dans un électrolyte possède une zéro charge électrique nette sur la surface. Point de charge zéro est d'une importance fondamentale dans les sciences de surface. Les mesures ont été réalisées par un dosage en utilisant des solutions de d'acide nitrique (0,01 M) et de la soude (0,01 M). Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q_s [54]:

$$Q_s = \frac{(Ca - Cb + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots\dots\dots (II.2)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_s : Charge de surface en mol.g⁻¹.

Ca : Concentration d'acide ajoutée en mol.L⁻¹.

Cb : Concentration de base ajoutée en mol.L⁻¹.

m : Prise d'essai en g.

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q_s = \frac{(Ca + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots\dots\dots (II.3)$$

$$Q_s = \frac{(-Cb + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots\dots\dots (II.4)$$

• Avec :

$$[H^+] = 10^{-pH} \dots\dots\dots (II.5)$$

$$[OH^-] = 10^{(-14+pH)} \dots\dots\dots (II.6)$$

II.9. Adsorption du polluant :

II.9.1. Acide salicylique :

L'acide salicylique est un composé organique aromatique, l'un des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho, il est aussi considéré comme étant un polluant émergent pharmaceutique. La figure ci-dessous présente sa structure. L'acide salicylique est un solide cristallin incolore qu'on trouve naturellement dans certains végétaux, il est utilisé comme médicament et comme précurseur de l'acide acétylsalicylique et l'aspirine. Les tableaux ci-dessous regroupent ses propriétés physico-chimiques et sa solubilité dans divers solvants respectivement.

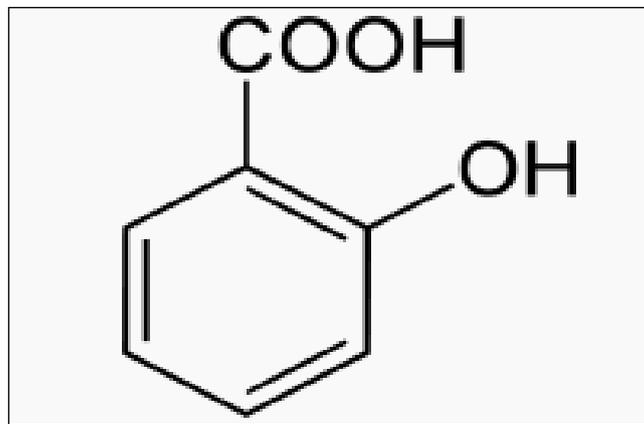


Figure II.7. Structure chimique de l'acide salicylique .

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques d'acide salicylique.

Polluant	Formule brute	Point de fusion(°C)	Point d'ébullition(°C)	PKa	γ_{max} (nm)	Mm (g/mol)
Acide salicylique	$C_7H_6O_3$	195	211	3.01	230	138.12

Tableau II.3. Solubilité de l'acide salicylique dans les différents solvants (g/L)

Ether éthylique	Alcool	Eau à 20 °C	chloroforme	Benzène	Eau à 100°C
2,1	2,2	14,5	62	118	458

II.9.2. Mise en forme des adsorbants :

Afin de bien mener cette étude plusieurs essais d'adsorption ont été effectués sur les différentes formes d'adsorbant synthétisé à savoir :

- Adsorbant (chitosane) sous forme de poudre.
- Adsorbant (chitosane / alginate), sous forme de poudre modifié par la soude.
- Adsorbant (chitosane / alginate), sous forme de poudre modifié par l'épochlorhydrine.

II.10.Essais d'adsorption :

La détermination des concentrations du polluant émergent a été effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur (1=1cm).La longueur d'onde est de 230 nm . La capacité d'adsorption de l'adsorbant est calculée comme suit :

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{w} \dots\dots\dots(II.7)$$

Avec :

Qe : Capacité d'adsorption (mg/g),

Co et Ce : Concentration initiale et à l'équilibre (mg/L) respectivement,

V : Volume de la solution (L) et W est la masse de l'adsorbant en g.

II.11. Préparation de la solution mère d'acide salicylique :

Une masse d'acide salicylique de 1g a été disperser dans 1 L d'eau distillé sous agitation pendant 24 heures . Ensuite, plusieurs dilutions ont été faites comme indique le tableau ci dessous. Le volume de la solution fille est : V₂=50 mL.

Tableau II.4 . Préparation des solutions diluées

Concentration (mg/L)	0.5	1	2	3	4	5
Volume (mL) de la solution mère	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25

II.12. Protocoles expérimentaux d'adsorption :

II.12.1. Effet du temps :

Les essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés à un pH égal à 6.78 et à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 20mL (Figure II.8). L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps variant entre 5 min et 4 heures, les échantillons prélevés ont été filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 μm de marque Sertorius. Les quantifications ont été effectuées grâce à des mesures de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à longueur d'onde égale à 230 (nm). Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.5 [55].

Tableau II.5. Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	10
m (mg)	0.1
Temps d'agitation (h)	[5min à 4h]
pH	6, 78



Figure II.8. Les essais d'adsorption en utilisant le secoueur.

III.1. Extraction du chitosane :

Dans ce travail nous avons procédé d'abord à l'extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette, en passant par plusieurs étapes à savoir: la déminéralisation, déprotéinisation et le blanchiment. Ensuite une série d'opération a été effectuée afin d'obtenir le chitosane à partir de la chitine. Le chitosane obtenu est représenté par la figure ci dessous qui montre la morphologie du chitosane extrait. Ce dernier, a été caractérisé d'une part par la détermination de ses propriétés physico-chimiques à savoir le rendement massique. D'autre part, en utilisant différentes techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), diffractomètre de Rayons X (DRX) et la détermination du pH_{pzc}.

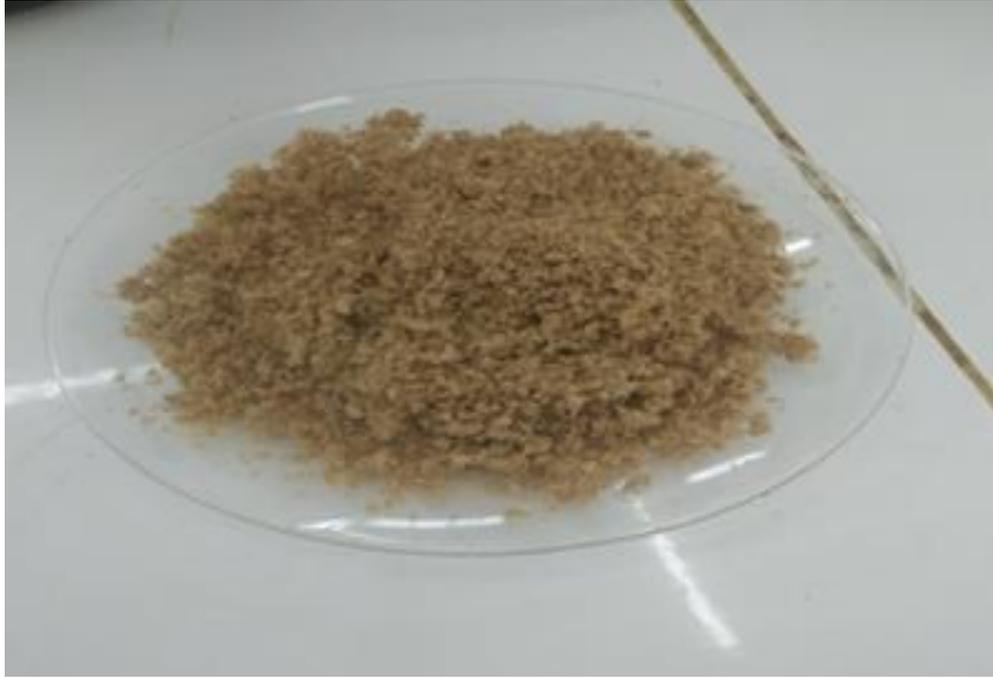


Figure III.1. Le chitosane obtenu.

III.2. Caractérisation du chitosane extrait :

III.2.1. Propriétés physico-chimiques :

a. Le rendement massique :

Durant l'étape de blanchiment décrite dans la partie expérimentale, le filtrat a été transféré dans une coupelle préalablement pesée. La masse obtenue a été nommée la masse initiale puis après le séchage le nouveau poids de la coupelle a été nommé la masse finale, La formule suivante permet de déduire le rendement massique où les différentes masses sont regroupées dans le tableau III.I.

$$\mathbf{Rm \% = \frac{mf}{mi} . 100 \dots\dots\dots(III.1)}$$

Tableau III.1: Le rendement massique.

Le rendement en (%)	43.05
m (initiale) en (g)	38
m (finale) en (g)	16.36

III.2.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La figure III.2 présente le spectre FTIR du chitosane. Les bandes caractéristiques sont comme suit :

- 3337.48 cm^{-1} : large bande caractéristique des groupements OH.
- 2889.45 cm^{-1} : bande caractéristique d'élongation des groupements C-H.
- 1646.58 cm^{-1} : bande moyenne caractéristique des groupements NH_2 .
- 1548.03 cm^{-1} : bande caractéristique de la vibration et d'élongation de la liaison N-H.
- 1024.36 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-C.
- 1375.08 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-O-H.
- 683.45 cm^{-1} : bande caractéristique des vibrations C-N.

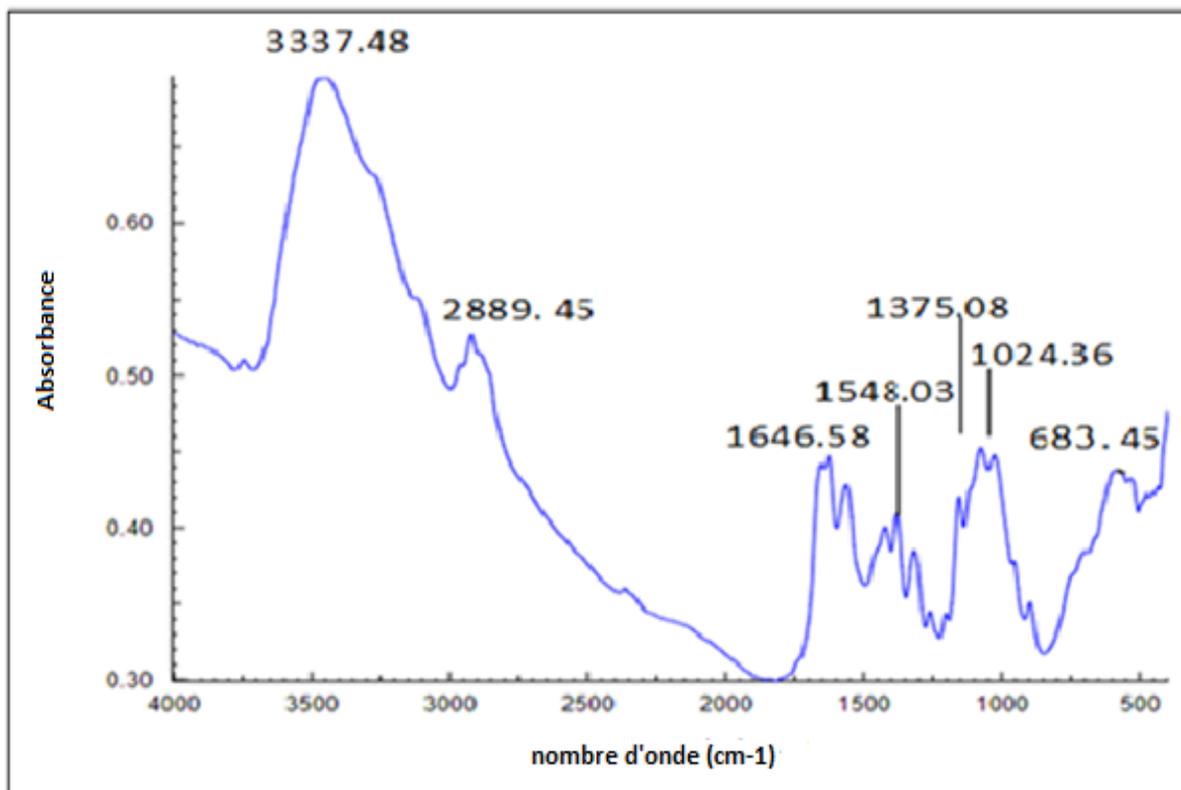


Figure III.2. Spectre FTIR du chitosane .

III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

Pour effectuer cette étude, on s'est référé à un diffractogramme DRX caractéristique du chitosane à partir de la littérature; le diffractogramme DRX du chitosane est présenté par la figure III.3 . Ce dernier se caractérise par deux pics larges vers 11° et 19° [56].

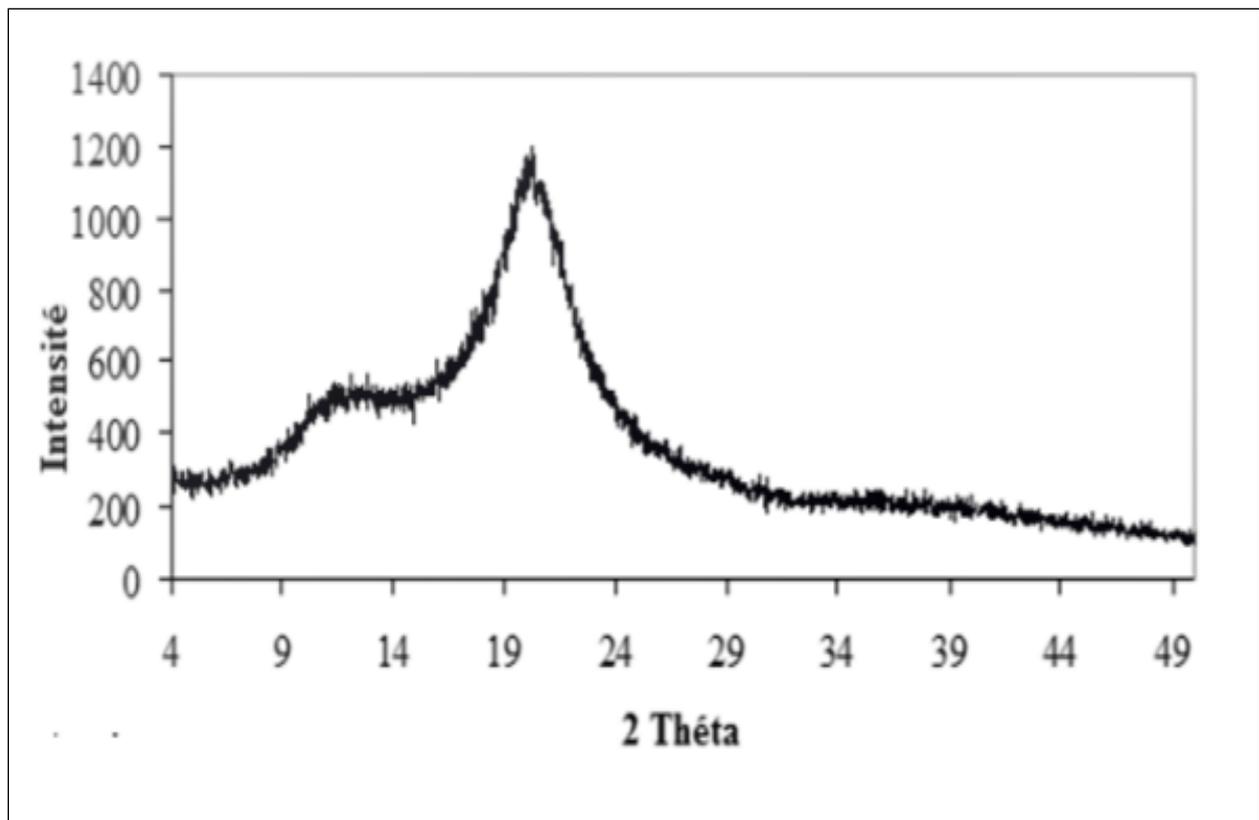


Figure III.3. Diffractogramme DRX du chitosane .

III.2.4.Détermination du pH_{pzc} :

Le point de charge nulle pH_{pzc} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Le point où la charge de surface Q est nulle correspond au pH_{pzc} du matériau. La figure III.4 représente la variation du potentiel pH_{pzc} en fonction de différents pH étudiés, analysant la figure, il a été remarqué que le pH_{pzc} pour le chitosane a été trouvé dans l'intervalle de $5 < \text{pH} < 9$. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 5 et elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 9 [57].

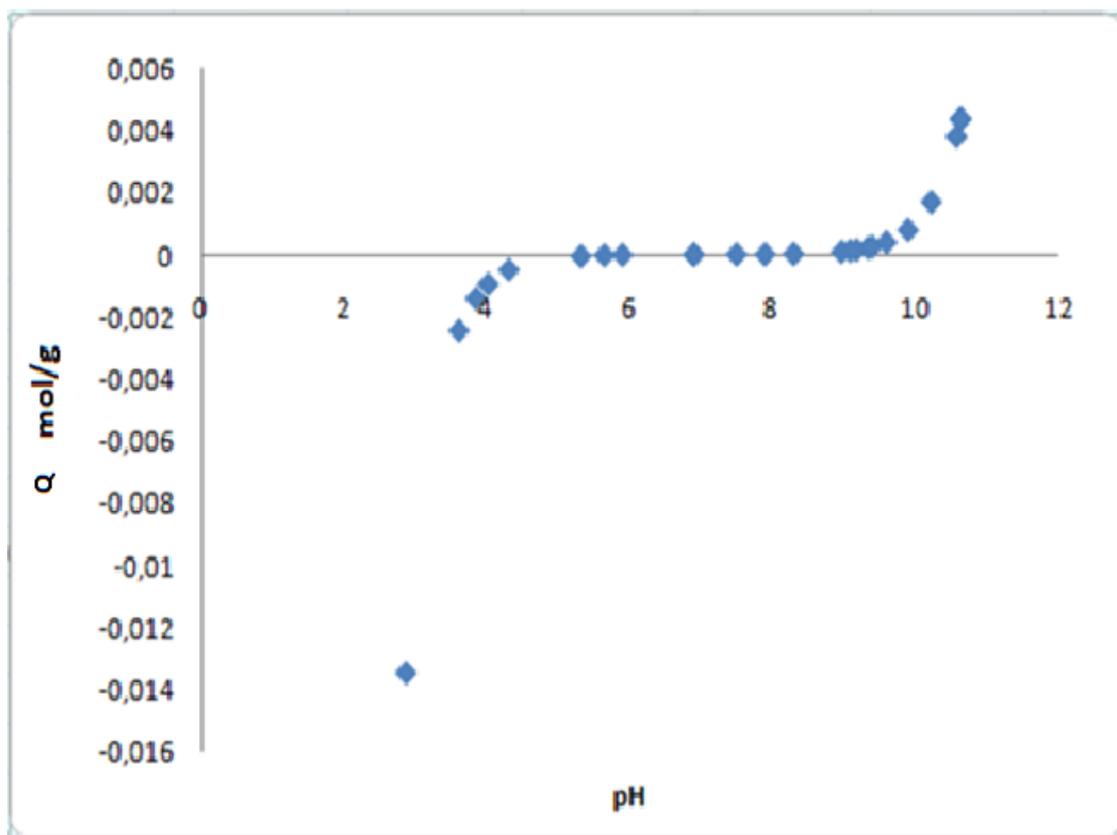


Figure III.4 . Détermination du point de pH_{pzc} du chitosane.

III.3.Synthèse du composite (Chitosane/Alginate) :

Sodium alginate est un biopolymère qui possède plusieurs groupements fonctionnels tels que les groupements carboxylate $-\text{COO}^-$ et les groupements hydroxyles $-\text{OH}$ qui forment les sites actifs pour la majorité des ions dans la solution . Le chitosane est un polysaccharide biopolymère qui est considéré aussi comme un excellent adsorbant à cause de ces groupements fonctionnels tels que les groupements amine $-\text{NH}_2$ et les groupements hydroxyles $-\text{OH}$. Ces derniers représentent les sites actifs pour ce biopolymère dans l'élimination des ions à partir des solutions aqueuses [58].

Notre objectif dans un premier lieu est la synthèse d'un adsorbant qui englobe plusieurs groupements fonctionnels et cela dans le but d'augmenter le pouvoir chélate de l'adsorbant.

L'adsorbant (Chitosane /Alginate) a été préparé selon le protocole décrit dans le chapitre II. Des réactions de modification ont été effectuées dans le but d'augmenter la capacité d'adsorption de ces adsorbants.

Une réaction a été effectuée par la soude et l'autre a été faite en utilisant l'épichlorhydrine. La figure III.5 représente les différentes morphologies des adsorbants synthétisés.

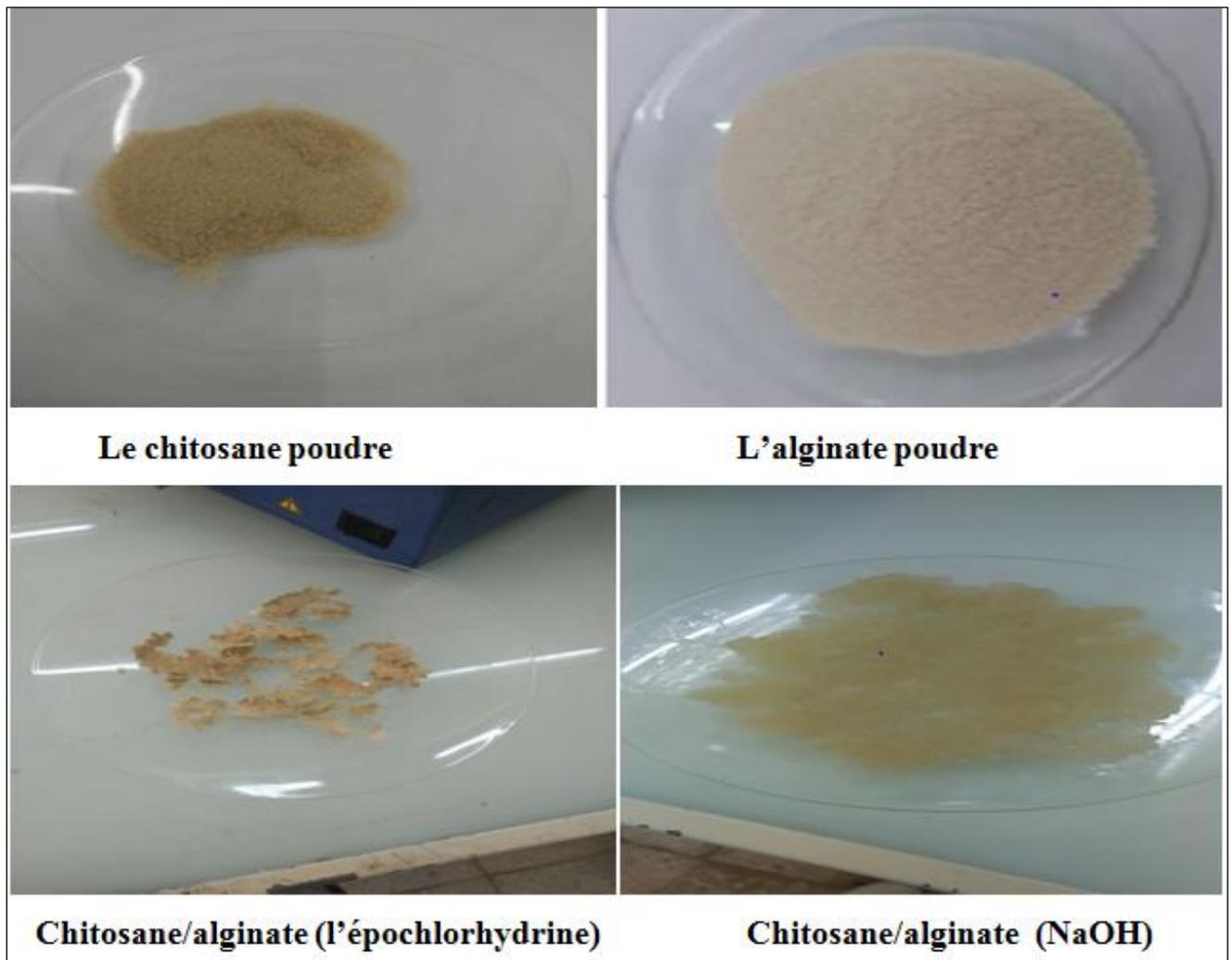


Figure III.5. Les adsorbants synthétisés.

Les adsorbants synthétisés selon les deux réactions ont été analysés par plusieurs techniques à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), diffractomètre de rayons X (DRX) et le pH_{pzc}. Cette caractérisation est faite d'une part pour identifier la structure morphologique des adsorbants synthétisés et d'autre part afin de déterminer le pH_{pzc} qui est une caractéristique intrinsèque du matériau très intéressante pour l'application de ces derniers comme étant des adsorbants pour l'élimination des polluants émergents à partir des eaux contaminées.

III.3.1. Réaction de modification du composite (Chitosane /Alginate) par la soude :

Pour une utilisation fréquente, la résistance mécanique de ces hydrogels biopolymères doit être suffisante pour résister aux diverses forces de cisaillement. Les hydrogels à base d'alginate, d'une part, n'ont pas assez de bonnes propriétés mécaniques, ce qui pose des problèmes de séparation et d'applications. D'autre part, la présence de H^+ dans les groupements $-OH$, $-COOH$ et NH_3^+ , occupe les sites d'adsorption, ce qui entraîne une capacité d'adsorption relativement faible [59]. Afin de lutter contre ce phénomène, l'imprégnation de ces biopolymères dans une solution de NaOH peut s'avérer une bonne solution. Dans cette réaction, l'adsorbant synthétisé a été imprégné dans une solution de soude. Ensuite, nous avons prélevé plusieurs échantillons de l'adsorbant synthétisé en fonction de temps.

III.3.1.1. L'effet du temps sur la réaction de modification du composite (Chitosane/Alginate) par la soude :

Plusieurs masses de l'ordre de 0.4 g du composite (Chitosane /Alginate) ont été émergées dans une solution de soude de concentration (1M) pendant différentes périodes de temps à savoir 2 min; 10 min; 30 min et 1 heure. Ensuite, après séchage des masses prélevées, un suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été effectué. La figure III.6 présente le spectre FTIR de l'effet du temps sur le composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude. L'analyse de la figure indique que le suivi en fonction du temps n'a pas une grande signification puisque, il a été remarqué que les différents spectres renferment les mêmes bandes d'adsorption donc notre choix de la durée de réaction a été orienté sur le temps de 2 minutes puisque à partir de ce temps, il a été remarqué que la réaction de modification a été faite. Afin de bien mener cette étude le spectre du composite (Chitosane /Alginate) modifié par la soude avec une durée de 2 minutes a été enregistré sur la figure III.7, analysant cette figure, il a été remarqué les bandes d'absorption suivantes :

- 3392.27 : Large bande caractéristique des groupements OH,
- 1630.41 : Bande caractéristique de déformation de la liaison N-H,
- 1418.85 : Bande caractéristique d'élongation de la liaison C-C,
- 1094.54 : Forte bande caractéristique de la liaison C-O,
- 1032.28 : Forte bande caractéristique de la liaison C-O
- 816.94 : Bande caractéristique de la liaison =C-H.

Le pic caractéristique à 1418cm^{-1} est attribué aux groupements NH_3^+ du chitosane qui ont réagi avec les groupements COO^- de l'alginate, le pic qui apparaît à 1630 cm^{-1} est

attribué à la déformation symétrique du NH_3C ; ce qui prouve que le chitosane se trouve bien à la surface d'alginate . Il a été remarqué aussi qu'une large bande d'absorption située à 3327 cm^{-1} est assignée au vibration des groupements OH. Cette bande indique aussi qu'un certain nombre de groupement oH d'alginate sont converti au groupement o-Na après l'imprégnation dans la solution NaOH. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux [60].

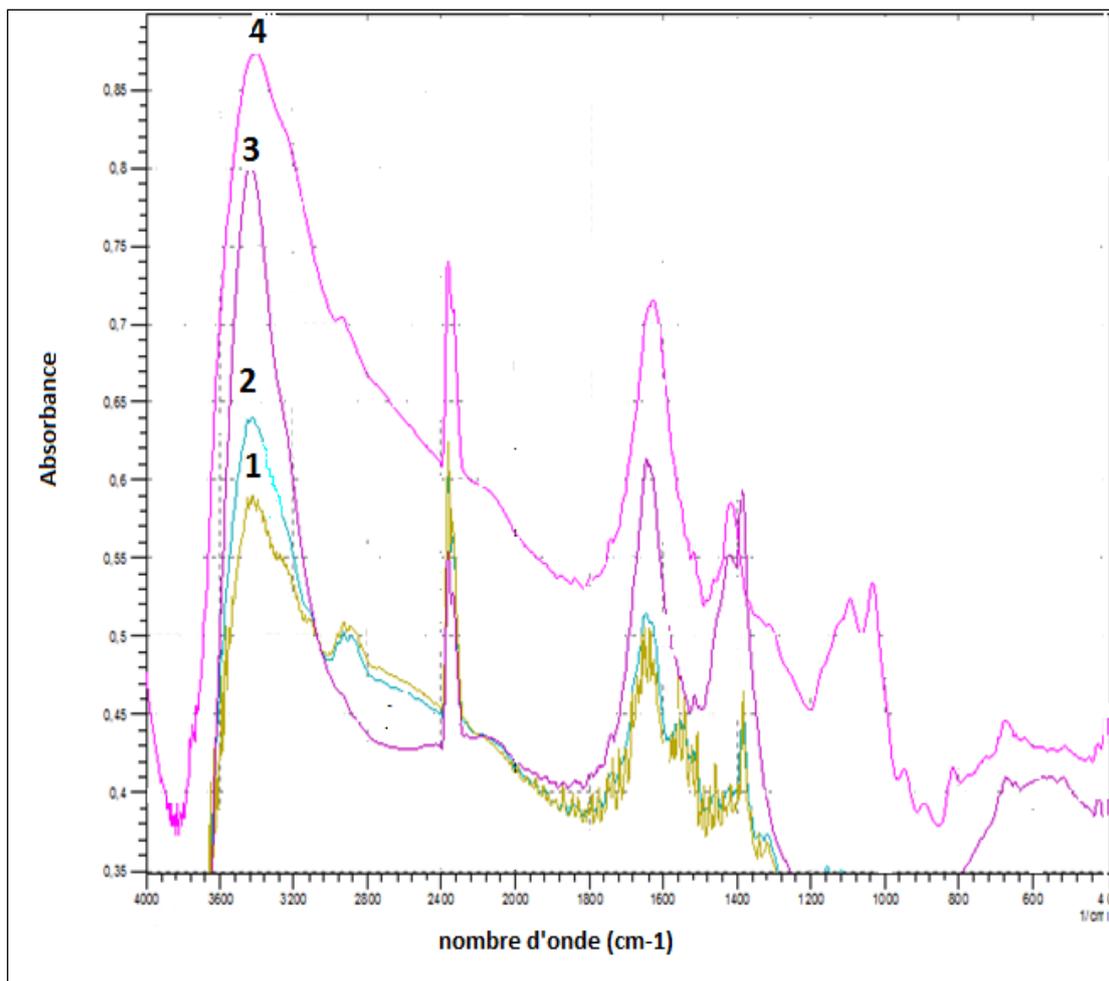


Figure III.6 : Spectre FTIR du l'effet de temps sur la réaction de modification du composite (Chitosane/Alginate) par la soude.

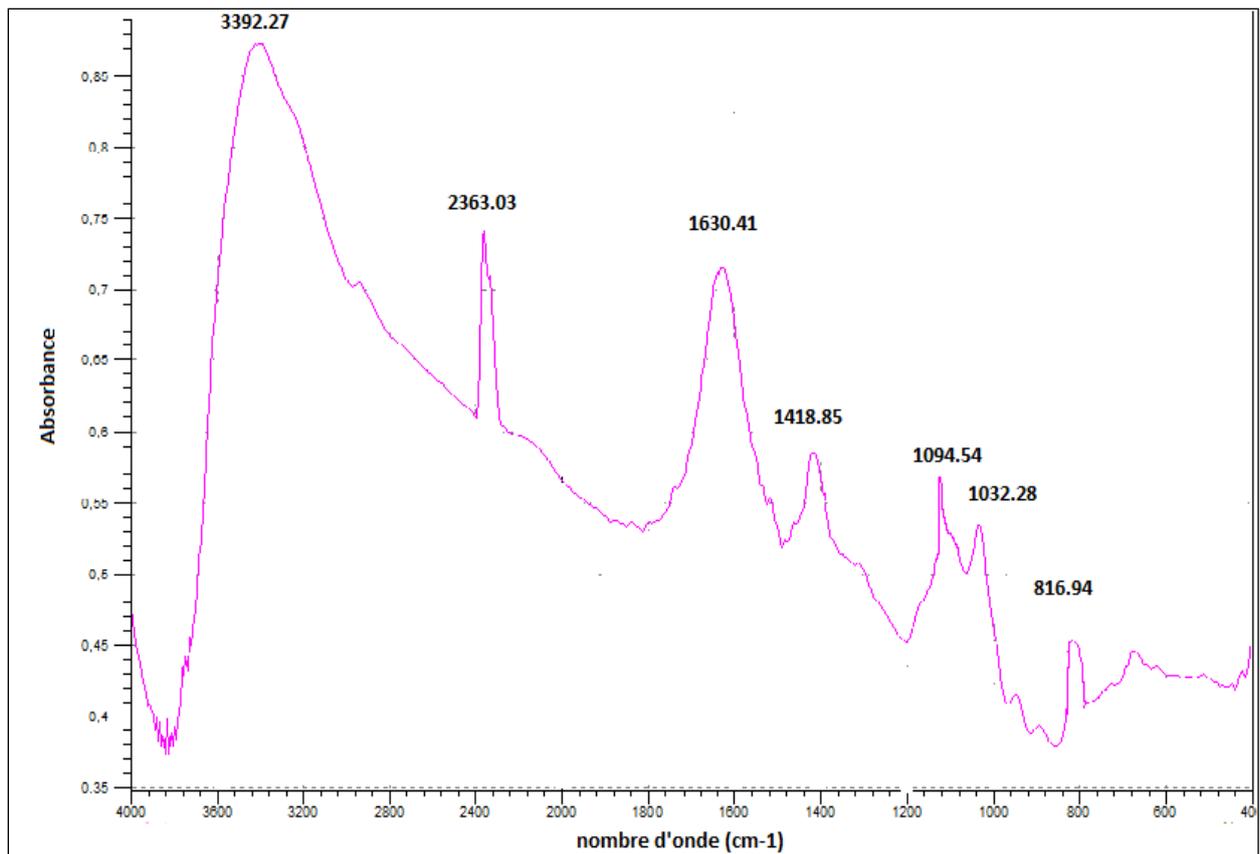


Figure III.7. Spectre FTIR du Composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude pour un temps de 2 minutes.

III.3.1.2. Cratérisation par DRX pour le composite (Chitosane /Alginate) modifié par la soude :

Le diffractogramme DRX du composite (Chitosane /Alginate) modifié par la soude est présenté par la figure III.8 analysant cette figure , il a été remarqué que :

Les pics situés à 2 théta égale à 19°, 23°, 32° , 33° , 36° , 38° et 40° sont attribués à des pics caractéristiques du chitosane . Les pics situés à 2 théta égale à 15° et 18° sont attribués à des pics caractéristiques de l'alginate [61], ce qui prouve que le matériau synthétisé renferme les deux biopolymères à savoir le chitosane et l'alginate:

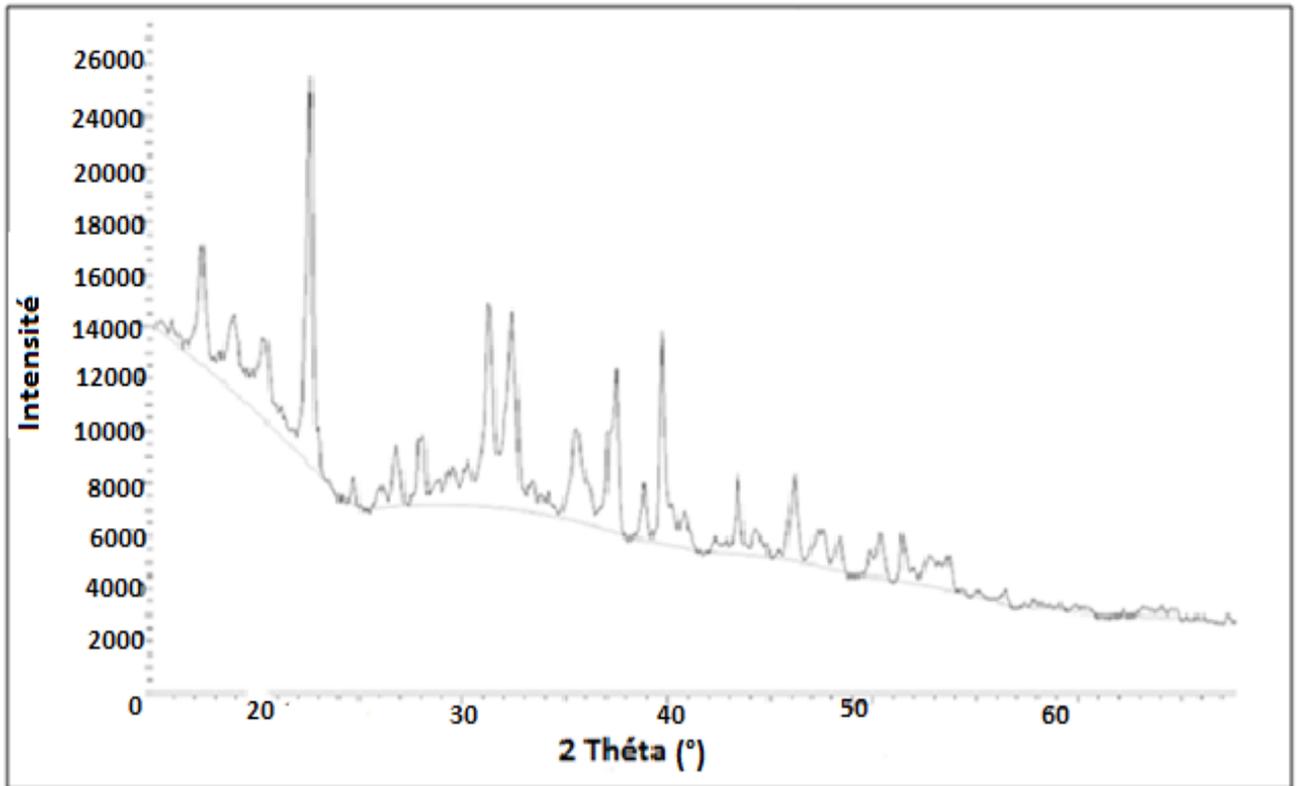


Figure III.8 . Diffractogramme DRX du composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude .

III.3.1.3.Détermination du pH_{pzc} :

La figure III.9 représente la variation du potentiel pH_{pzc} en fonction de différents pH étudiés, analysant la figure, le pH_{pzc} de l'adsorbant (Chitosane/Alginate) modifié par la soude a été trouvé dans l'intervalle de : $4.5 < \text{pH} < 9.8$. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 4.5 et elle est chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 9.8 [62].

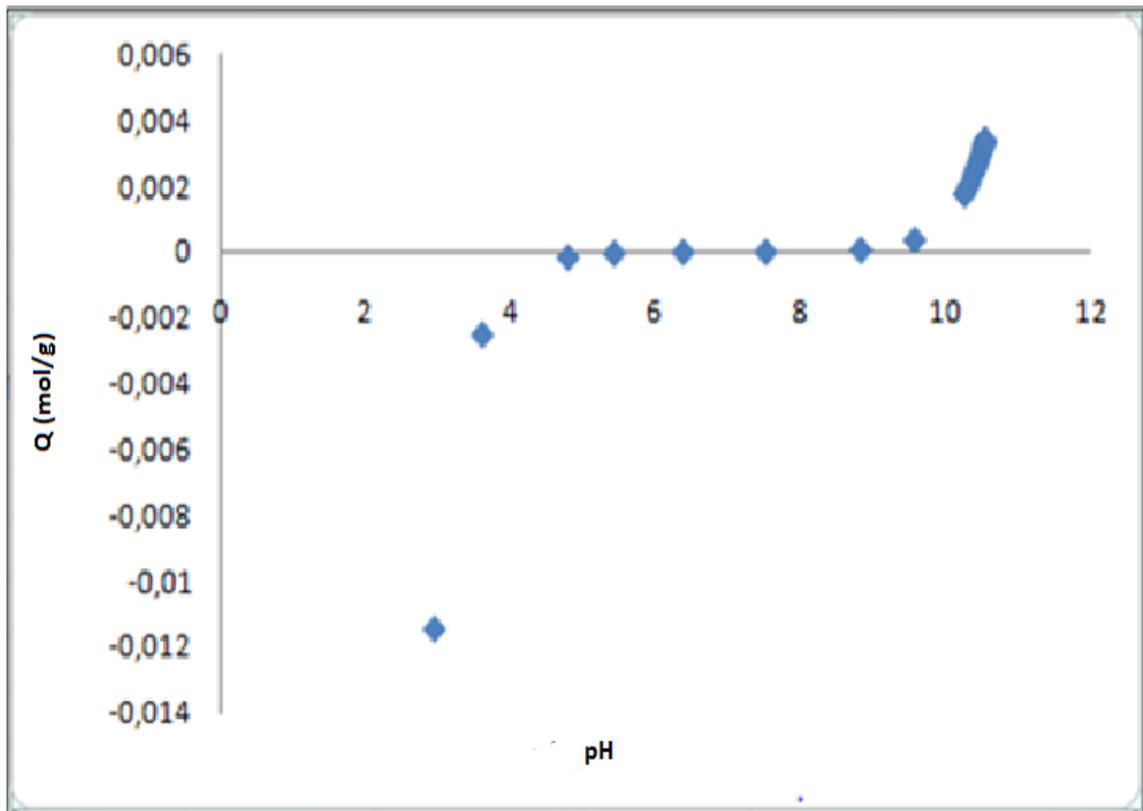


Figure III.9: Détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) du composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude .

III.3.2. Réaction de modification du composite (Chitosane /Alginate) par l'épichlorohydrine :

La littérature a apporté que les biopolymères (Chitosane/ Alginate) possèdent un vaste champs d'application et cela est due à leurs multiples caractéristiques telles que: ressources abondantes, biocompatibilité, biodégradabilité ..etc. Cependant les groupements fonctionnels de ces biopolymères sont très réactifs. Le groupement amine du chitosane est facilement combiné avec les ions H^+ . Aussi il favorise sa solubilité dans le milieu acide, ce qui peut entraîner la dégradation de l'adsorbant par conséquent sa capacité d'adsorption devient faible, des études [63] ont montré qu' une modification chimique du chitosane peut augmenter sa stabilité dans le milieu acide. Le chitosane peut être réticulé soit intramoléculaire ou intermoléculaire avec un aldéhyde bifonctionnel tels que l'épichlorohydrine. L'adsorbant (Chitosane/ Alginate) modifié par l'épichlorohydrine a été caractérisé par plusieurs techniques à savoir:

III.3.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Le spectre FTIR du composite (Chitosane/ Alginate) est présenté sur la figure III.10 , les bandes caractéristiques sont comme suit :

- 3875.40- 3475.39 : Bande caractéristique des groupements OH.
- 3475.39 : Bande caractéristique de la vibration et d'élongation de la liaison N-H
- 2919.52 : Forte bande caractéristique de la vibration et d'élongation de la liaison O-H
- 1639.37 : Bande caractéristique de la vibration de la liaison N-H
- 1403.28 : Bande caractéristique de la vibration de la liaison C-O
- 1058.22 : Bande caractéristique de la vibration et d'élongation de la liaison C-N

Il a été remarqué que ce spectre renferme pratiquement les mêmes bandes d'absorption qui ont été trouvés pour la première modification ce qui indique que le matériau synthétisé renferme les deux biopolymères à savoir : le chitosane et l'alginate .

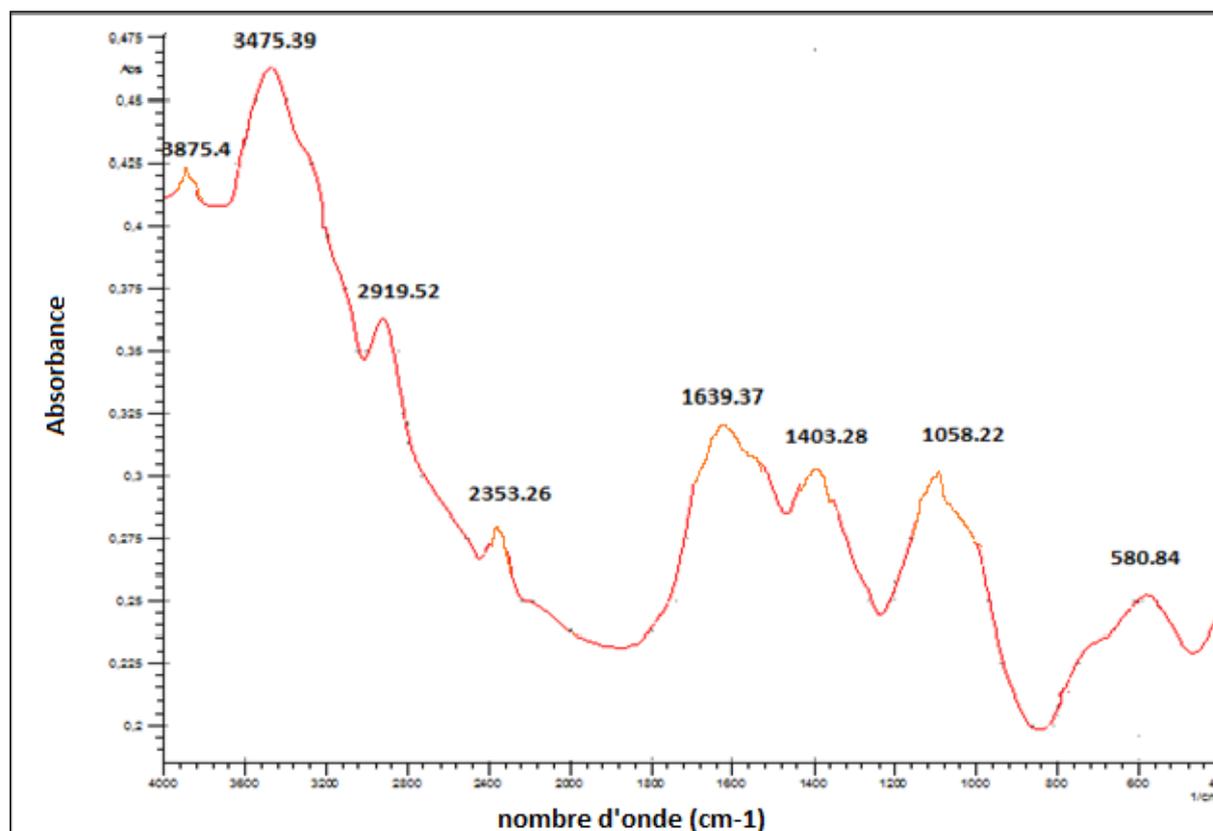


Figure III.10 . Spectre FTIR du composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'épochlorhydrine .

III.3.2.2: Caractérisation par (DRX) :

La figure III.11 représente le diffractogramme de composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'épochlorhydrine, analysant cette figure, il a été remarqué que :

Les pics situés à 2 θ un grand pic égale à 19° et des pics à 27°, 39° et 50.5° sont attribués à des pics caractéristiques du chitosane ; les pics situés à 2 θ égale à 15° à 18°, sont attribués à des pics caractéristiques de l'alginate [64], ce qui prouve que le matériau synthétisé renferme les deux biopolymères à savoir le chitosane et l'alginate.

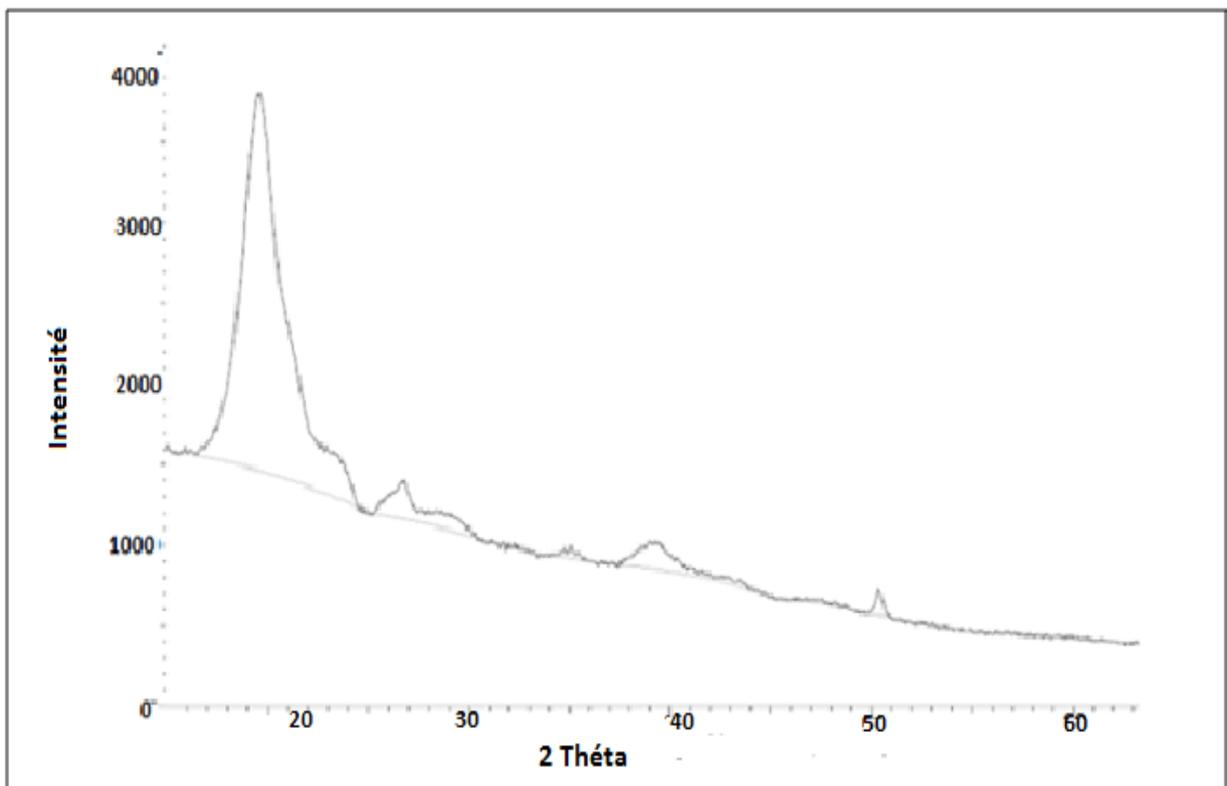


Figure III.11 . Diffractogramme DRX du composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'épochlorhydrine.

III.3.2.3.Détermination du pH_{pzc} :

La figure III.12 représente la variation du potentiel pH_{pzc} en fonction de différents pH étudiés pour le composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'épochlorhydrine. Analysant la figure, le pH isoélectrique pour l'adsorbant en question a été trouvé dans l'intervalle de : 6 < pH < 9.5.

La surface est chargée positivement pour des pH au dessous de l'intervalle $6 < \text{pH} < 9.5$ et chargée négativement pour des pH au dessus de l'intervalle $6 < \text{pH} < 9.5$ [65].

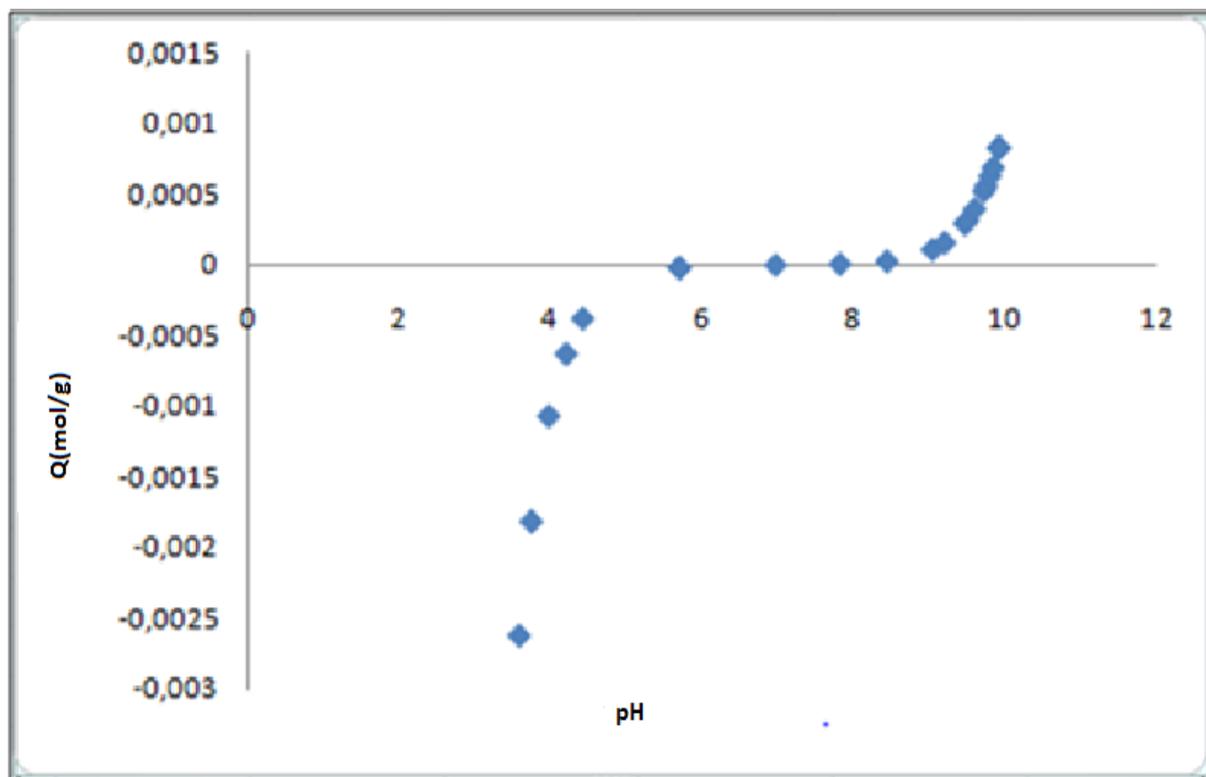


Figure III.12 . Détermination du point de charge nulle pH_{pzc} du composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'épochlorhydrine .

III.4. Etude de l'adsorption :

III.4.1. Adsorbant :

Parmi les objectifs de cette étude est la synthèse de nouveaux adsorbants sur la base des biopolymères tels que le chitosane et l'alginate en essayant de modifier leurs structure afin d'augmenter leurs pouvoir chélate dans l'élimination des polluants choisis. Ce travail repose sur l'étude de comportement chélate de trois adsorbants à savoir : le chitosane, le composite (Chitosane /Alginate) modifié par la soude et le composite (Chitosane /Alginate) modifié par l'épochlorhydrine.

III.4.2. Adsorbat :

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés par le test de l'efficacité des adsorbants synthétisés au cours de cette étude dans l'élimination des molécules de l'acide salicylique à partir des solutions contaminées.

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 10 mg/L de l'acide salicylique, cette dernière possède un pH égal à 6.78. A partir de laquelle, nous avons préparé par dilution successive une série de solutions filles de concentration variée.

D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont quantifiées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde $\lambda=230$ nm ; afin de bien mener cette étude, une courbe d'étalonnage a été effectuée en traçant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution de l'acide salicylique en utilisant un spectrophotomètre UV- VIS. La figure ci dessous représente la courbe d'étalonnage qui a été effectuée avec un R^2 est égal à 0.99.

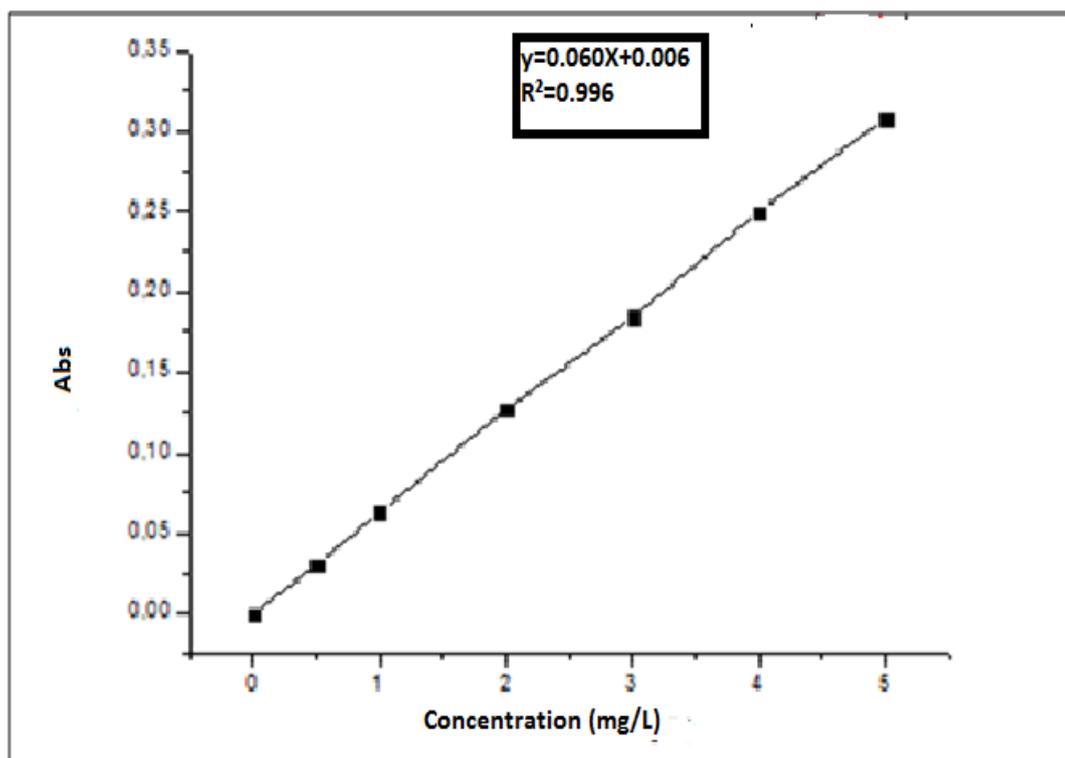


Figure III.13. Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique .

III.4.3.Effet du temps sur la cinétique d'adsorption :

La détermination du temps à l'équilibre a été effectuée à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur à 120 min . Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de capacité de 50 mL. En faisant varier le temps de 5 min jusqu'à 4 h , les échantillons prélevés ont été filtrés en utilisant un papier filtre de 45 µm ainsi des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-visible ont été effectuées. La figure III.14 représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le chitosane en fonction du temps. D'après cette dernière, la courbe obtenue à l'issue de ces expériences a montré que le processus d'adsorption comporte deux parties bien distinctes. Durant la première partie (60 min) , La capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur égale à 2.20 mg/g et au cours de cette période une grande quantité de l'acide salicylique a été éliminée à partir de la solution. La deuxième partie, est pratiquement plus lente et suivie d'un palier horizontal qui correspond à un état d'équilibre entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est atteint au bout de (40 min) avec une capacité d'adsorption de l'ordre 2.20 mg/g.

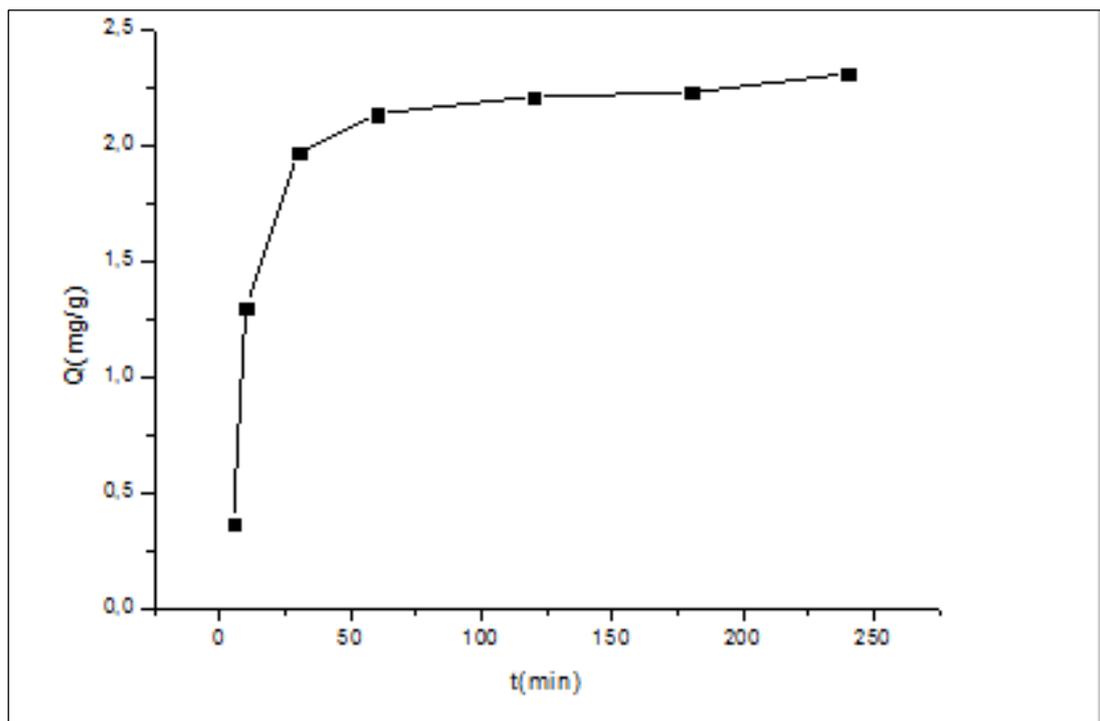


Figure III.14. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le chitosane en fonction de temps.

La figure III.15 représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'hypochlorhydrique en fonction du temps. D'après cette dernière, la courbe obtenue à l'issue de ces expériences a montré que le processus d'adsorption comporte deux parties bien distinctes. Durant la première partie (60 min) la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur égale à 3.8 mg/g et au cours de cette période une grande quantité de l'acide salicylique a été éliminée à partir de la solution. La deuxième partie, est pratiquement plus lente et suivie d'un palier horizontal qui correspond à un état d'équilibre entre la phase liquide et le solide. Cet équilibre est atteint au bout de (40min) avec une capacité d'adsorption de l'ordre 3.8 mg/g.

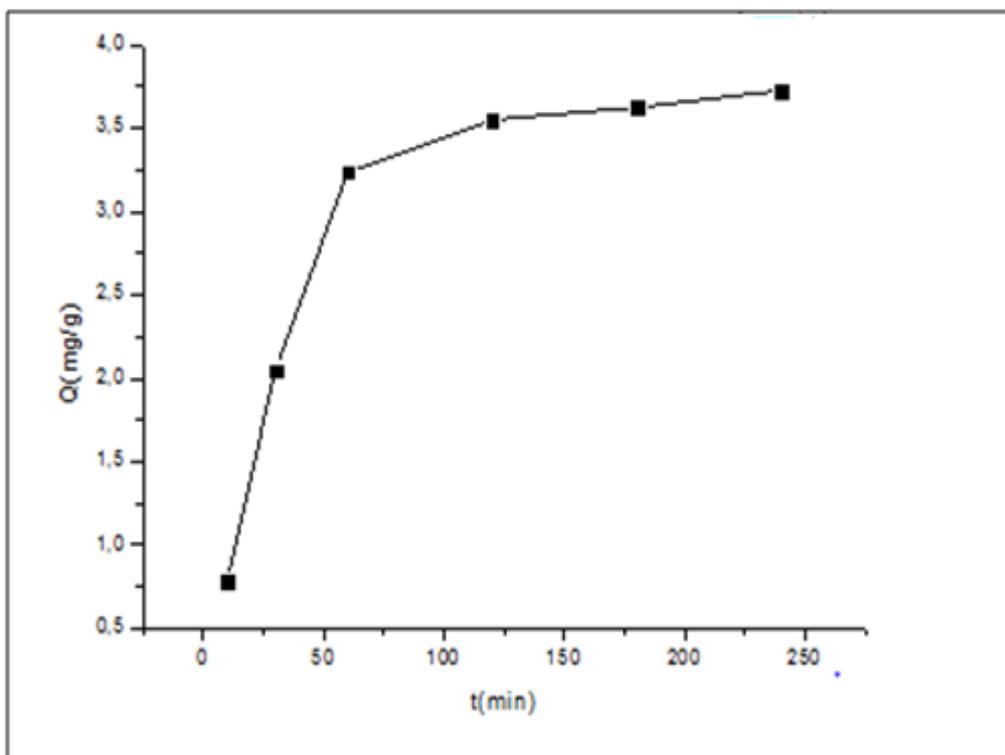


Figure III.15. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'epochlorhydrique en fonction de temps.

La figure III.16 représente la capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude en fonction du temps. D'après cette dernière, la courbe obtenue à l'issue de ces expériences a montré que le processus d'adsorption comporte deux parties bien distinctes. Durant la première partie (60 min) la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur égale à 2.4 mg/g et au cours de cette période une grande quantité de l'acide salicylique a été éliminée à partir de la solution. La deuxième partie, est pratiquement plus lente et suivie d'un palier horizontal qui correspond à un état d'équilibre entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est atteint au bout de (40min) avec une capacité d'adsorption de l'ordre 2.4 mg/g.

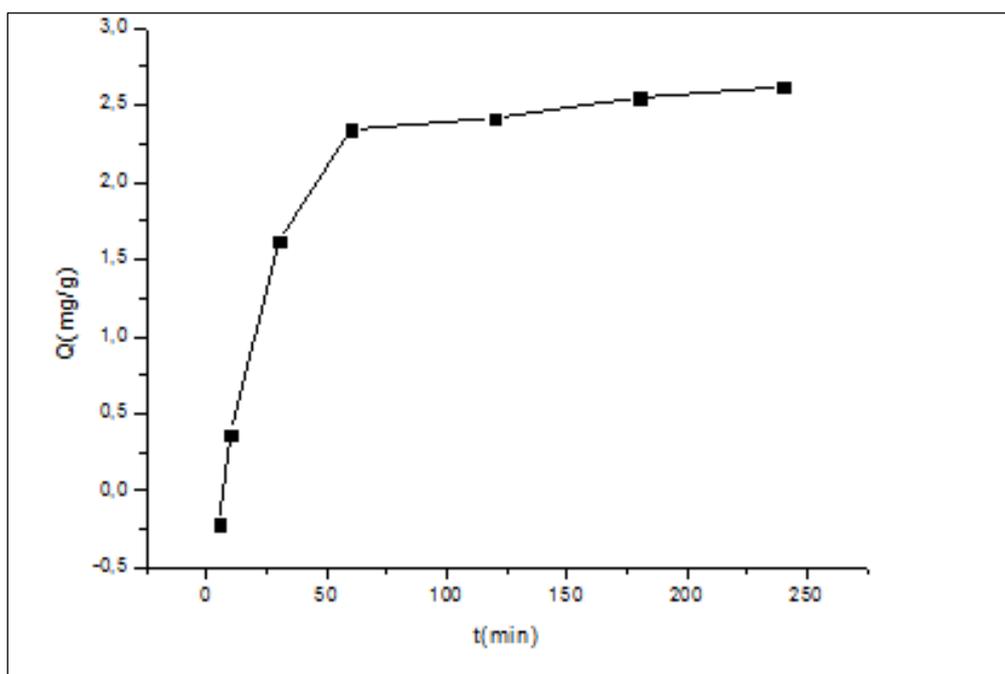


Figure III.16. Capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur le composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude en fonction de temps.

Au cours de ce travail, une extraction du chitosane a été effectuée, ensuite une caractérisation de ce dernier a été faite, en utilisant des formules qui ont été notées dans le chapitre I afin d'avoir une idée sur ses propriétés physico-chimiques d'une part, de l'autre part d'autres techniques analytiques telles que la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX) et la détermination du pH_{pzc} . Ensuite des réactions de modification sur le composite (Chitosane /Alginate) en utilisant la soude ou bien l'épochlorhydrine ont été réalisées afin d'investir ces nouvelles propriétés des matériaux

synthétisés après la modification dans l'élimination des polluants émergents à partir des eaux contaminées.

La capacité d'adsorption maximale de l'acide salicylique a été enregistrée sur le composite (Chitosane /Alginate) modifié par l'épochlorhydrine, la valeur a été trouvée de l'ordre 3.8 mg/g, celle sur le composite (Chitosane /Alginate) modifié par la soude a été trouvée de l'ordre de 2.4 mg/g et en dernier lieu celle sur le chitosane a été trouvée de l'ordre de 2.2 mg/g.

Le résultat trouvé montre bien que l'objectif de cette étude a été bien atteint puisque la valeur maximale de la capacité d'adsorption a été enregistrée sur l'adsorbant (Chitosane / Alginate) modifié par l'épochlorhydrine. Cela est peut être expliqué par :

L'adsorbant (Chitosane / Alginate) possède un nombre important des groupements fonctionnels comme : les groupements hydroxyles, carboxylatesetc, par rapport le chitosane tout seul , ces groupements ont renforcé le pouvoir chélate du nouveau adsorbant synthétisé.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude est la synthèse d'un adsorbant à base de biopolymère utilisé comme adsorbant pour le traitement des effluent contenant des polluants émergents dans le cadre d'une démarche relative à la recherche des procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette étude consistait en une synthèse bibliographique dont la première partie est consacrée pour les biopolymères et la fin de cette dernière est dédiée aux polluants émergents.

La deuxième étape a été consacrée en premier lieu, à la valorisation des sous-produits marins (carapaces de crevettes) pour l'obtention de la chitine qui sera par la suite transformée en chitosane et cela à l'aide de plusieurs étapes à savoir: le déminéralisation, la déprotéination et le blanchiment en obtenant un rendement massique de l'ordre de 43%. le chitosane obtenu a été caractérisé par la détermination du pHpzc, la spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayon X (DRX). En second lieu, un adsorbant sur la base du chitosane et alginate a été synthétisé et cela dans l'objectif d'obtenir un adsorbant possédant plusieurs groupements fonctionnels en associant les diverses propriétés des deux biopolymères d'une part, de l'autre deux réactions de modification chimique sur le composite (Chitosane /Alginate) à savoir : l'une par la soude et l'autre par l'épochlorhydrine ont été effectuées afin d'améliorer le pouvoir chélate du composite synthétisé. Ce dernier a été caractérisé aussi par la détermination du pHpzc, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX), ces techniques ont montré l'existence de ces biopolymères dans sa composition ce qui prouve que notre synthèse a été bien réussite.

Les essais d'adsorption, ont permis de mettre en évidence l'efficacité de l'adsorbant synthétisé dans l'élimination de l'acide salicylique. L'influence de certains paramètres tels que la cinétique d'adsorption, le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de l'acide salicylique sur les adsorbants à savoir : le chitosane et le composite (Chitosane /Alginate) a été étudiée et les résultats sont comme suit :

- Les essais d'adsorption de l'acide salicylique sur l'adsorbant chitosane et le composite (Chitosane/Alginate) modifié par les deux réactions ont été effectués à une température égale à $25C^0$, à un pH égal à 6.78, une masse de 0.1 mg et une concentration initiale de l'ordre de 10 mg/L. Dans ces conditions, la capacité d'adsorption du chitosane a été trouvée de l'ordre de 2.2 mg/g qui correspond à un

temps d'équilibre de 90min, celle du composite (Chitosane/Alginate) modifié par la soude a été trouvée à l'ordre de 2.4 mg/g et un temps de 100 min et celle de la capacité du composite (Chitosane/Alginate) modifié par l'épochlorhydrine a été trouvée à l'ordre de 3.8 mg/g et un temps d'équilibre de 120 min.

Les résultats trouvés montrent bien que l'objectif de cette étude a été bien atteint puisque la valeur maximale de la capacité d'adsorption a été enregistrée sur l'adsorbant (Chitosane / Alginate) modifié par l'épochlorhydrine. Cela est peut être expliqué par :

L'adsorbant (Chitosane /Alginate) possède un nombre important des groupements fonctionnels comme : les groupements hydroxyles, carboxylatesetc, par rapport le chitosane tout seul , ces groupements ont renforcé le pouvoir chélate du nouveau adsorbant synthétisé.

En perspectives, on envisage les points suivants :

- Approfondir la caractérisation de l'adsorbant étudié avec d'autres techniques tels que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET), analyse élémentaire (CHNO)...etc.
- Tester les adsorbants étudiés avec d'autres substance émergente à savoir: l'acide l'acétyle salicylique, diclofénac ...etc

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : K.Varum, O.Smidsrod. «Structure-properties relationship in chitosans in: Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility». S. Dumitriu, New York: Marcel Dekker 2nd .(2005).
- [2] : B. SANCEY ; « Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluent de rejets industriel » ; thèse de doctorat ; France. (2011).
- [3] : K. Seffah, N. Bensacia, A. Skender, E Flahaut, A. Hadj-ziane-zafour "Synthesis and characterization of nano-magnetic material based on (carbon nanotubes / nickel ferrite): Application for the removal of methyl orange dye from contaminated water", Algerian Journal of Environmental Science and Technology, Vol.3. No1. (2017), 45-53.
- [4] N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, O. Hulea , A. Boos , F. Garin " Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with–COOH".C.R. Chimie (2014), [http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.\(2014\).03.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.(2014).03.007).
- [5] : D. Sophie ."The compelling facts about plastics : an analysis of plastics production, demand and recovery for 2006 in Europe"; Chemical Engineering Journal, Vol 28, (2013)
- [6] : J. B. Goodenough, "Magnetism and the chemical bond. Interscience monographs on chemistry, Inorganic chemistry section", Interscience Publishers, (1963).
- [7] : GrégorioCrini et Pierre-Marie Badot et Eric Guibal Préface de George la chitine et chitosanes du biopolymère. (2007)Préface de George.Presses universitaires de Franche-Comté.
- [8] : R. M. Akila, "Fermentative production of fungal chitosan, à versatile biopolymer (perspectives and its applications). Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research, Vol .5(4), (2014) 157-170.
- [9] : P. Kumar Dutta, O. Dutta , V S Tripathi, "Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications". Journal of scientific & Industrial Teseach, Vol.63, (2004). 20-31.
- [10] : M. Khorrami, G. D. Najafpour, ,H. Younesi, M. N. Hosseinpoura , "Production of Chitin and Chitosan from Shrimp Shell in Batch Culture of Lactobacillus plantarum". Progress in polymer science, Vol.31, (2012). 217–223.
- [11]:N.E.Suyatma. "Développement de films biodégradable à base de chitosane : études du mélange /PLA, de la planification et de la comptabilisation" .Thèse de doctorat, France (2006).
- [12] : A.L. Debbaudt, M.L. Ferreira, M.E. Gschaidner. "Theoretical and experimental study of

M₂ adsorption on biopolymers III, Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd", Carbohydrate Polymers. Vol.56, (2004). 321–332.

[13]: J. Brugnerottoa, J. Lizardib, F.M. Goycooleab, W. ArguÈelles-Monalc, J. Desbrie Áresa, M. Rinaudoa. "An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization", Polymer, Vol.42, (2001), 3569-3580.

[14] : C. CHAOUAT. "Conception de nouveaux systèmes de formulation d'actifs dépigmentants, en vue de leur utilisation par voie cutanée". Thèse de doctorat. France , (2013).

[15]: M. George, T. E. Abraham « Polyionic hydrocolloids for the intestinal déLivery of protein drugs: alginate and chitosan". Journal. of controlled Release, Vol.114, (2006) .

[16] : M. J. Zohuriaan-Mehr. "Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization", Iranian Polymer Journal, Vol. 14 (3), (2005), 235-265.

[17]: C.Chatelet, O. Damour , A.Domard. "Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films".Chemestry in polymer, Vol.22 , (2001), 261-268.

[18] : A.Riccardo, A. Muzzarelli, M. El Mehtedi, M. Mattioli-Belmonte, "Emerging Biomedical Applications of Nano-Chitins and Nano-Chitosans Obtained via Advanced Eco-Friendly", Technologies from Marine Resources. Vol.12, (2014), 5468-5502.

[19]: A. Aljawish ,"Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques » Technologie of chitosan ;Vol 115,(2001),3568-120

[20]: k. Bruno Sarmento, M. Francisco. G.AlejandroSosnik, J. das Neves ."Chitosan and chitosan derivatives for biological applications chemistry and functionalization", Progress in polymer science , Vol.10, (2011), 10,156-234.

[21] : M. N.Morjani, V .Achutha & Khasim “Parameters affecting the viscosity of chitosan from prawn waste". Journal of Food Science and Technology”, Vol 12(2002), D.I.1975.

[22] :L.Wang, R. M. Shelton, P. R. Cooper, M. Lawson, J. T. Triffitt, J. E. Barralet. "Evaluation of sodium alginate for bone cell tissue engineering". Biomaterials, Vol.24(20). (2003), 3475-3481.

[23] : C.Grégorio, B Pierre-Marie. "Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, For dye removal from aqueous solution by adsorption processes using batch studies".ProgPolymer , Vol 34, (2007),123-236.

[24] : B. Manz. . “Cross-linking properties of alginate gels determined by using advanced NMR imaging and Cu²⁺ as contract agent”, Biophysioresour Technol , Vol 29(2004), K.I, 241-324

[25] : M. Bodard, D Chritien, M.C. Verdus, «Mise au point sur lesphycocolloïdes». Bull kolden , Vol.12, (1983), 103-210

- [26] : J. P. Delpech, M. A. Figueres, N. Mari, "Technique du moulage, Alginates et Bandes Plâtrées ", Editions Eyrolles, Paris,(2000).
- [27]: M. S. Alistair, « Food polysaccharides and their applications», thèse de doctorat , South Africa ,(2003)
- [28] : N.H Tai, M.K. Yeh, JH Liu, " Synthesis and Magnetic Properties'', Carbon, Vol.42,(2004), 2774-2777
- [29] : L. Payet , F .Ponton ; P. Agenly , J. colinart; L.Grpassiord , "Rhèologie caractérisation rhéologique de la gélification de l'alginate et de chitosane : effet de la température'', Chemical Science Journal, Vol.2 ,(2002) .46-51,
- [30] : A. Hang, «composition and properties of alginates », thèse de doctorat, Trondheim, (1964).
- [31]: F.Rauch; M.Dornish "alginate in An introduction to biomaterial" Guelcher SA; JO. Hollinger CRS press.Vol.14.(2006).
- [32] : M. Bodard, D Chritien, M.C. Verdus, «Mise au point sur les phycocolloïdes». Bull. Soc. Bot. N. France, (1983).
- [33] E.A. Baldwin, M.O. Nisperos-carriedo, R.A.Baker, « Use of edible coating to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. Food Science and Nutrition", Vol 35.(1995)
- [34] :S.J. Allen. "Types of adsorbent materials in: «use of adsorbent for the removal of pollutants from wastewaters »". McKay G; ed. CRC press, Vol. 5. (2005).
- [35] : O.P.Sahu.P.K.Chaudhari . Review on chemical treatment of industrial wastewater.(2013). Rights reserved, 17(2),241-257.
- [36] : Farid Zemoul. Etudes des proprietés physic Mecanique et thermique .Memoire de Magistère. (2009).Boumerdes
- [37] : J.Biomater, « Chemical modification of biopolymers-mechanism of model graft copolymerization of chitosane", Scopolym Ed article, (1993) .
- [38] : R.Jayakmar, « Sulfated chitin and chitosane as novel biomaterials. Macromol », Science Vol 175, (2007).
- [39] :W. Res, « Chemical modification of chitosane and equilibrium study formercury ion removal", Science and Technologie, Vol 42. (2003)
- [40] : V. Héquet, Y. Andrès, M. Pelaez, D.D. Dionysiou, "Effects of the pollutants émergents", Workshop of the Nano water Cluster, Aachen, Germany, Vol. 7, (2010).

- [41] : C.G. Groat, « United states government printing office, Washington”, Washington, DC, Vol.397,(2002). 20402
- [42] : C. B.Maude, J.Alice, M. Catherine, B. Gilles, « Contamination des milieu aquatique par les substances pharmaceutiques et cosmétique-Etat des lieux et perspectives.(2009).
- [43] : E.Gollet, AC. Alder , W.Giger, " Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt valley watershed, Switzerland", Environmental Science and Technology, Vol.36,(2002),3645-3651
- [44] : P.E. Zuccato, D. Calamari,M.Natangel, R.anelli , "Presence of therapeutic drugs in the environment”, The lancet, Vol.355,(2000).
- [45] : El hadji boubacar LY “nouveaux matériaux composites thermoformable à base de fibre de cellulose”. These de doctorat de l’INP Grenoble. Janvier (2008)
- [46] : N. M. Velings, M. M. Mestdagh « Polymer Gels and Networks », Journal of Scientific & Industrial. Vol 31.(1995)
- [47] : S.Zhu, Y.Lui, G. Ming zeng, L .Hua jiang « Adsorption of emerging contaminate metformin using graphene oxide », Chemical Engineering Journal, Vol. 179, (2017).
- [48] : S.Álvarez, J.A. Peres, V. Gil-Álvarez, G. Ovejero, J. García, « Effective adsorption of on-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials», Chemical Engineering Journal, Vol.03, (2017).
- [49] : C. Kittel, Chemical and molecular Phys . Vol.70, (1952), 965.
- [50] : M. Liado, S. sandans , L. Luque, « Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal- based activated carbons », Process safety and environment protection, Vol.158, (2016).
- [51] : G .Xiao, R .Wen, D.Wei « Effects of the hydrophobicity of adsorbate on the adsorption of salicylic acid and 5 sulfosalicylic acid», Fluid Phase Equilibria, Vol. 10, (2016).
- [52] : H. Laribi-Habchi, A. Bouanane-Darenfed, N. Drouiche , A. Pauss, N. Mamen .” Purification,characterization, and molecular cloning of an extracellular chitinase from Bacillus licheniformis stain LHH100 isolated from wastewater samples in Algeria”. Int Biol Macromol abréviation, Vol 35, (2015)
- [53] : L.Chabane “ Etude physico-mecanique des billes gelifiees composite à base de montmorillonites pontees, d’alginate et de polyvinyl alcool: application à l’adsorption dynamique de polluants organique sur lit fix” , these de doctorat ; Algérie ,(2017).
- [54] : X.Chen, H.Yang. Z. Gu, Z. Shao. "Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation". J. Appl. Polym. Sci., Vol. 79, (2001).

- [55]: S. BawaWaje, M. Hashim, W. D.Wan Yusoff, Z. Abbas, X-ray « diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared using mechanical » Alloying and sintering. Vol 29, (2009).
- [56]: B. Bjellqvist. "The focusing positions of polypeptides in immobilized pH gradients can be predicted from their amino acid sequences". Electrophoresis, Vol. 14, (1993).
- [57] : R.Karthik , S.Meenakshi "Removal of Cr (VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibre", Int J Macromol , Vol.72, (2015)711-717
- [58] : Y Abbood Ren HA . H.F Peng, K Huang, " Magnitic EDTA- modified chitosanes SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption" . Chem Eng J 226:300-311, (2013)
- [59]: Y.Xiaofeng, "Modification of chitosane /calcium alginate /Fe₃O₄ hydrogel microsphere for enhancement of Cu (II) adsorption" . G11:502,(2004)
- [60] : WSW. Ngah , S.Fatinathan "Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan -GLA beads and chitosan-alginate beads". Chem Eng J , Vol.143 (1-3) , (2008):62-72
- [61] : Smitha B, Sridhar S, Khan AA, "Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes", Eur Polym J 41(8), (2005), 1859-1866.
- [62] S.J.Allen, G. McKay .Y.H. Khanderk. "Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite". Journal of Chemical Technology and Biotechnol. .Vol 45. (1989).
- [63]: F. Wang, "Preparation of chitosan and epichlorhydrin cross-linked adsorbents and adsorption property of dye", Vol 428-426(2013), pp584-587.
- [64] A. Benttayeb , E Guibal, A, Morsli, R, Kessas, "Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd (II) , Cu (II) and Pb (II)", Chemical Engineering Journal, Vol.428-426, (2013)584-587
- [65] : D. Imessaoudene, "Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire", thèse de doctorat, Algérie, (2014).