

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

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des Polymères

Intitulé du mémoire

**Élaboration d'une membrane polymérique liquide à base
d'un biopolymère « chitosane »
Application à l'extraction-liquide-gel du bleu de méthylène**

Présenté par :
Amraoui Hiba
Nouali Amina

Encadré par :
Dr. N. Taoualit

Année universitaire 2020/2021

Résumé

L'objectif principal de cette étude est l'élaboration d'une membrane polymérique liquide-gel MLG à partir d'un support polymérique naturel : le Chitosane, ensuite d'appliquer cette membrane pour le traitement, la récupération et la concentration des espèces chimiques du colorant le Bleu de Méthylène.

Les films de chitosane ont été préparés à partir de la chitine extraite des carapaces de crevettes fraîches et rouges.

La technique d'extraction liquide est basée sur les principes de l'extraction liquide-liquide.

Le processus de l'extraction liquide-gel (LG) peut être résumé selon les étapes suivantes :

- 1. Préparation de la membrane liquide par simple immersion du support polymérique dans une solution organique d'extractant (TBP) dilué ou pas dans un solvant. Le petit volume de gonflement $V_{imp.}$ (ou $V_{org.}$) est utilisé pour la récupération des espèces extraites,*
- 2. une fois la membrane obtenue, elle est placée directement en contact avec une solution aqueuse de volume $V_{aq.}$ chargée d'une ou de plusieurs espèces à extraire.*
- 3. par diffusion, les espèces sont transférées, et donc concentrées dans le petit volume $V_{org.}$ de la membrane liquide.*

A la fin, une caractérisation des films élaborées par la microscopie IR à transformée de Fourier (FTIR).

Les résultats obtenus sont :

- Chitosane : un degré de désacétylation appréciable.
- Rendement d'extraction du Chitosane = 16,104 %.
- DDA = 60,35 %.
- Chitosane extrait soluble dans l'acide acétique
- Chitosane extrait insoluble dans l'eau et NaOH.
- τ des membranes non réticulées > τ des membranes réticulées.
- FTIR montre une diminution de l'intensité de certaines bandes due aux groupes amines du chitosane impliqués dans la formation des liaisons pendant la réticulation .

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تطوير غشاء بوليميري جل-سائل MLG من دعامة بوليميرية طبيعية : الشيتوزان ، ثم تطبيق هذا الغشاء لمعالجة و استعادة و تركيز الأنواع الكيميائية لصبغة المثلين الأزرق.

تم تحضير أغشية الشيتوزان من مادة الكيتين المستخرجة من قشور الجمبري الطازج والأحمر.

تعتمد تقنية استخلاص السائل على مبادئ استخلاص السائل- السائل.

يمكن تلخيص عملية استخراج الجل السائل (LG) في الخطوات التالية :

1. تحضير الغشاء السائل عن طريق الغمر البسيط للدعم البوليميري في محلول مستخلص عضوي (TBP) مخفف أو غير مخفف في مذيب. صغر حجم الانتفاخ في Vim . (أو Vorg) لاستعادة الأنواع المستخرجة.
2. بمجرد الحصول على الغشاء، يتم وضعه على اتصال مباشر مع محلول مائي بحجم Vaq، ويتم تحميله بنوع واحد أو أكثر ليتم استخلاصه.
3. ، يتم نقل الأنواع عن طريق الانتشار ، وبالتالي تتركز في حجم صغير Vorg. من الغشاء السائل. توصيف الأفلام التي تم تطويرها الفحص المجهرى IR لتحويل فورييه (FTI) النتائج التي تم الحصول عليها هي:
 - الشيتوزان: درجة ملحوظة من نزع الأسيتيل.
 - إنتاجية استخلاص الشيتوزان = 16.104%.
 - DDA = 60.35%.
 - مستخلص الشيتوزان القابل للذوبان في حمض الأسيتيك
 - مستخلص الشيتوزان غير القابل للذوبان في الماء و NaOH.
 - أغشية غير متقاطعة > أغشية متشابكة.
 - يظهر FTIR انخفاضاً في شدة بعض النطاقات بسبب وصول المجموعات الأمينية من الشيتوزان في تكوين الروابط أثناء التشابك.

Abstract

The main objective of this study is the development of an MLG liquid-gel polymeric membrane from a natural polymeric support: Chitosan, then to apply this membrane for the treatment, recovery and concentration of chemical species. Of the dye Methylene Blue.

The chitosan films were prepared from the chitin extracted from the shells of fresh and red shrimp.

The liquid extraction technique is based on the principles of liquid-liquid extraction.

The liquid-gel (LG) extraction process can be summarized in the following steps:

1. Preparation of the liquid membrane by simple immersion of the polymeric support in an organic extractant solution (TBP) diluted or not in a solvent. The small volume of swelling V_{imp} . (Or V_{org} .) is used for the recovery of the extracted species,
2. Once the membrane is obtained, it is placed directly in contact with an aqueous solution of volume V_{aq} . Loaded with one or more species to be extracted.
3. The species are transferred by diffusion, and therefore concentrated in the small volume V_{org} . Of the liquid membrane.

At the end, a characterization of the films produced by the Fourier transform IR microscopy (FTIR).

The results obtained are:

- Chitosan: an appreciable degree of deacetylation.
- Chitosan extraction yield = 16,104%.
- DDA = 60.35%.
- Chitosan extract soluble in acetic acid
- Chitosan extract insoluble in water and NaOH.
- τ uncrosslinked membranes > τ crosslinked membranes.
- FTIR shows a decrease in the intensity of certain bands due to the amino groups of chitosan arriving in the formation of bonds during crosslinking.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique département de Génie des procédés. Université Saad Dahleb à Blida. Il a été effectué sous la direction de Mme TAOUALIT .N Professeur à l'université de Blida.

Nous tenons tout d'abord à remercier infiniment Dieu, le tout puissant, qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour atteindre cette étape importante de notre vie et à bien mener ce modeste travail.

Ainsi, nous nous permettons d'exprimer notre reconnaissance à notre promotrice Mme TAOUALIT .N , qui a proposé et dirigé ce travail, pour son suivi, ses conseils, sa disponibilité ainsi que la confiance qu'elle nous a toujours témoignée tout au long du projet.

Nous tenons à remercier également Mr NACEUR.W pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour leurs remarques avisées, pour leurs aides précieuses.

Nous souhaitons adresser un remerciement particulier à Mme BEN NACEUR .H, Mme ARROUNE et Mme ZAHIRA pour leurs aides, leurs gentillesse et leurs soutiens tout au long de ce travail.

Je remercie tout particulièrement mes enseignants du primaire à la post graduation. Surtout les professeurs du département de Génie des procédés Saad Dahleb.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Au Nom de Dieu Clément est Miséricordieux

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin,

Mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, et ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, merci mes parents.

Mon frères : Mohamed

Mes sœurs : Zineb et Marwa

Mon fiancé et Futur mari : Bilal

Mes amies : Foumi Selma et Samar Selma

À toute ma famille,

A toutes mes amies adorables

A mon binôme Amraoui Hiba , qui a partagé avec moi les bons moments de ce travail.

Je tiens à remercier Madame Taoualit .N de sa disponibilité, ses conseils et sa passion.

Mes camarades de promotion Génie des Procédés.

Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Nouali amina

Dédicace

Au nom de dieu Clément est miséricordieux

A ma chère Maman

Autant de phrases aussi Expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et l'affection que j'éprouve pour toi

Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait.

A mon Cher Papa

Tu as su te montrer patient et compréhensif.

Ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

A ma sœur et ma moitié : Amani et ma nièce : Fasnime

A mon cher frère : Yazid

Merci d'être présent pour m'encourager et soutenu Dans mes moments les plus difficiles.

A toutes mes tantes et mes oncles

A mon Binôme Amina Nouali pour ne pas m'avoir déçu pendant la réalisation de notre travail et pour avoir été là dans les pires moments avant les bons.

A mes amies Asma , Romaiïssa, Maïssa, Nazzily, bouchra, Sarah, Aïcha , Feriel et Amel merci pour votre soutien et tous nos moments de folie ensemble.

A ma chère enseignante Bensalah Fatima

Aussi je ne pourrai oublier de dédier ce travail à tous ceux qui me sont chers.

AMRANI HIBA

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : structures chimiques de la chitine (a) et de chitosane (b).	6
Figure 1.2 : conversion chitine en chitosane par la désacétylation.	8
Figure 2.1 : schéma de principe de fonctionnement d'une membrane Permsélective.	12
Figure 2.2 : la réticulation de chitosane par glutaraldéhyde.	17
Figure 2.3 : la structure de « tri (n-butyle) phosphate »	20
Figure 4.1 : préparation de la matière première.	27
Figure 4.2 (a) filtration de la chitine après déminéralisation, (b) chitine produit.	27
Figure 4.3 : chitosane produit.	28
Figure 4.4 : spectroscopie IR du chitosane.	30
Figure 4.5 : (a) film de chitosane sans réticulant, (b) film de chitosane réticulant	31
Figure 4.6 : Spectroscopie IR du film de chitosane non réticulé.	32
Figure 4.7 : Spectroscopie IR du film de chitosane réticulé.	33
Figure 4.8 : Variation du taux de gonflement massique des différents films de chitosane dans la solution organique d'extractant pur et dilué dans le toluène	34
Figure 4.9 : Variation du taux de gonflement massique des différents films de chitosane dans la solution organique d'extractant pur et dilué dans l'octane.	35
Figure 5 : courbe d'étalonnage de bleu méthylène.	(Annexe B)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : propriété spécifique des biopolymères et les applications attendues.	5
Tableau 1.2 : quelques applications de chitosane.	11
Tableau 2.1 : propriétés physique de TBP.	20
Tableau 3.1 : propriétés des produits chimiques utilisés.	21
Tableau 4.1 : les résultats des caractéristiques de chitosane.	28
Tableau 4.2 : Test de solubilité du chitosane commercial et extrait.	29
Tableau 4.3 : Bandes caractéristiques IR du chitosane.	31
Tableau 4.4: Degrés d'acétylation DA et de désacétylation DDA de la chitine.	31
Tableau 4.5: Taux de gonflement massique des différents films élaborés de Chitosane.	33
Tableau 4.6 : Résultats d'absorbance d'extraction.	35
Tableau 5 : Préparation des échantillons pour la courbe d'étalonnage.	(Annexe)

TABLE DES MATIERE

RÉSUMÉ

REMERCIEMENTS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE 1

POLYMERES ET BIOPOLYMERES

INTRODUCTION	1
1.1. Définition de polymères	3
1.1.2. Propriétés des polymères	3
1.1.3. Classification des polymères	3
1.2. Définition des biopolymères	4
1.2.1. Propriétés des biopolymères et leurs applications	4
1.2.2 Classification des biopolymères	5
1.3. Chitine et Chitosane	5
1.3.1. Chitine	5
1.3.2. Chitosane	6
1.3.3. Obtention du chitosane	6

1.3.4. Préparation du chitosane	7
1.3.4.1. Préparation des carapaces	7
1.3.4.2. Déminéralisation	7
1.3.4.3. Déprotéinisation	7
1.3.4.4. Blanchiment	8
1.3.4.5. Désacétylation	8
1.4. Propriétés physico-chimiques du chitosane	8
1.4.1. Le degré d'acétylation ou le degré de désacétylation	8
1.4.2. Viscosité	9
1.4.3. Masse molaire	9
1.4.4. Solubilité	10
1.5. Application du chitosane	10

CHAPITRE 2

MEMBRANE LIQUIDE POLYMERIQUE

2.1. Définition de la membrane	12
2.2. Propriétés d'une membrane	12
2.3. Procédés membranaires à gradient de pression	12
2.4. Classification des membranes	13
2.4.1. Selon leur porosité	13
2.4.2. Selon leur morphologie	13
2.5. Membrane liquide	14
2.5.1 membrane liquide-gel (MLG)	14
2.6. Réticulation	15
2.7. Membrane à base de chitosane modifiée	15
2.8. Membranes à base de chitosane réticulé	16

2.9. gonflement	18
2.10. Extraction par membrane polymérique liquide	18
2.11 Extractants	19
2.11.1. Choix de l'extractant	19
2.11.2. Extractants choisis Tri (n-butyle) phosphate	19

CHAPITRE 3

MATERIALES ET METHODES

Introduction	21
3.1. Produits chimiques	21
3.2. Etude expérimentale	22
3.2.1. Extraction de la chitine	22
3.2.1.1. Déminéralisation	22
3.2.1.2. Déprotéinisation	22
3.2.1.3. Blanchiment	22
3.2.1.4. Préparation de chitosane	23
3.2.2. Caractérisation physico-chimique	23
3.2.2.1. Teneur en eau	23
3.2.2.2. Teneur en cendre	24
3.2.2.3. Test de solubilité	24
3.2.2.4. Caractérisation par FTIR	24
3.2.2.5. Mesure de degré désacétylation	24
3.2.3. Taux de gonflement massique de la membrane liquide- gels	25

3.2.4. l'étude cinétique de l'extraction liquide- gel	26
---	----

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Extraction et caractérisation de chitosane	27
4.1.1. Préparation de matière première	27
4.1.2. Préparation du chitine	27
4.1.3 Préparation du chitosane	28
4.1.4. Caractérisation physico-chimiques	28
4.1.4.1 Détermination de teneur en eau et en cendre	28
4.1.4.2. Détermination de la solubilité	29
4.1.4.3. Analyse de chitosane par FITR	29
4.1.4.4. Détermination du degré de désacétylation	31
4.2. Préparation des films réticulés et non réticulés à base de chitosane	31
4.2.1. Caractérisation des films de chitosane par FTIR	32
4.3. Résultats de l'étude du gonflement des polymères utilisés	33
4.4. Etude cinétique d'extraction de bleu méthylène par les MLG	35
CONCLUSION	37
ANNEXE	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, les méthodes de séparation et/ou de la concentration par les membranes ont eu un développement remarquable dans divers domaines d'application, à savoir; la biotechnologie, l'industrie alimentaire, l'industrie pharmaceutique, le textile, le traitement des eaux et des effluents industriels, etc.

Actuellement, les procédés membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, et/ou séparer des particules ou des micro-organismes en suspension dans un fluide. Ces procédés sont la mise en œuvre des membranes permselectives. Parmi les plus importantes figurent ; l'hyper filtration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'électrodialyse et la piezodialyse. Ils peuvent être utilisés dans de nombreux secteurs comme l'industrie pharmaceutique, industrie agro-alimentaire, la production de l'eau potable, l'environnement et la production d'énergie [1],

La séparation par membrane liquide est une technique récente fondée sur le principe de l'extraction par solvant mais présentant l'originalité de mettre en œuvre simultanément les opérations d'extraction et de dés-extraction [2],

Les membranes liquides ont reçu une attention considérable par de nombreux chercheurs en raison de leur forte sélectivité accomplie par les transporteurs (extractants) incorporés dans les membranes.

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux :

Les procédés sont réalisés à température ambiante (utilisable pour récupérer des molécules fragiles), particulièrement important dans l'industrie agro-alimentaire et la biotechnologie.

Ils ne nécessitent pas forcément l'utilisation d'extractants chimiques (séparation des gaz).

Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation.

L'intégration industrielle est facile : les équipements membranaires sont modulaires c'est-à-dire avec toujours un dimensionnement ajusté et les opérations peuvent être facilement conduites en continu et automatisée avec fiabilité.

L'environnement est respecté : les opérations intégrant les membranes sont à considérer comme des opérations propres.

Ils présentent, par contre, quelques inconvénients dont les principaux sont la durée de vie liée à la perte de résistance mécanique, qui peut être due à des nettoyages fréquents ou à l'utilisation des réactifs concentrés (acides, bases, détergents, ...etc.) [1].

L'objectif principal du présent travail est l'élaboration de membranes liquides polymériques et de les tester dans le traitement d'une solution aqueuse contenant le colorant : Bleu de Méthylène en système discontinu (batch).

La membrane liquide polymérique est constituée d'un polymère de base (support polymérique) et d'un transporteur (ou extractant : Tri Butyle phosphate TBP)

Ce présent mémoire est subdivisé en quatre chapitres comme suit :

- ✓ Chapitre 1 : consacré à une revue bibliographique sur les polymères et biopolymères,
- ✓ Chapitre 2 : un rappel théorique sur les membranes liquides polymériques,
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la présentation des matériels, produits et méthodes utilisés dans ce travail. Les méthodes de caractérisation et les protocoles expérimentaux utilisés y sont présentés.
- ✓ Le chapitre 4 est consacré à la présentation des différents résultats obtenus.

À partir de l'interprétation générale des résultats expérimentaux, nous présentons une conclusion générale avec quelques perspectives à envisager pour la suite de ce travail.

CHAPITRE 1 : POLYMERES ET BIOPOLYMERES

1.1. Définition du polymère

Un polymère est un composé chimique avec des molécules liées entre elles en de longues chaînes répétitives appelées motifs répétitifs.

Les polymères sont d'origine synthétique ou naturelle. Le caoutchouc, par exemple, est un matériau polymère naturel utilisé depuis des milliers d'années, il possède d'excellentes qualités élastiques, résultant d'une chaîne polymère moléculaire [3].

1.1.2. Propriétés des polymères

En fonction de l'utilisation souhaitée, les polymères peuvent être affinés pour tirer parti de certaines propriétés avantageuses telles que [4] :

- **réflectivité** : certains polymères sont utilisés pour produire un film réfléchissant , qui est utilisé dans une variété de technologies liées à la lumière.
- **résistance aux chocs** : les plastiques robustes qui peuvent résister à une manipulation brutale sont parfaits pour les bagages, les étuis de protection, les pare-chocs de voiture, etc.
- **fragilité** : certaines formes de polystyrène sont dures et cassantes et faciles à déformer à la chaleur.
- **translucidité** : les polymères transparents, y compris l'argile polymère, sont souvent utilisés dans les arts et l'artisanat.
- **ductilité** : contrairement aux polymères cassants, les polymères ductiles peuvent être déformés sans se désagréger. Les métaux tels que l'or, l'aluminium et l'acier sont connus pour leur ductilité. Les polymères ductiles, bien qu'ils ne soient pas aussi résistants que les autres polymères, sont utiles à de nombreuses fins.
- **élasticité** : les caoutchoucs naturels et synthétiques ont des propriétés élastiques qui les rendent idéaux pour les pneus de voiture et les produits similaires

1.1.3. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés, selon leur origine, en synthétiques, naturels et artificiels. Ces derniers résultent de la modification chimique des polymères naturels, le squelette macromoléculaire étant préservé lors de cette modification [3].

- ***Polymères naturels***

Ils sont issus des règnes végétale ou animale, dont l'utilisation est ancienne. On peut citer, la famille des polysaccharides (amidon, cellulose...etc.) celle des protéines (laine, soie...) et le caoutchouc naturel.

- ***Polymères artificiels***

Ces polymères sont obtenus par modification chimique d'un polymère naturel d'origine végétale ou animale. Exemple : Esther de cellulose et éther de cellulose.

- ***Polymères synthétiques***

Issus du génie de l'homme, sont obtenus par voie de synthèse, produits à partir des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation. Exemple : polyamide, polyester.

1.2. Définition du biopolymère

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 (celluloses et dérivés, amidons et dérivés, chitine et chitosane, etc.), les protéines (gélatine, gluten, etc.), les composés lipidiques (cires, acides gras et dérivés, etc.), l'ADN et l'ARN sont tous des exemples de biopolymères, dans lesquels les unités monomères sont respectivement des sucres, des acides aminés, des acides gras ou des acides nucléiques [5].

1.2.1 Propriétés des biopolymère et leurs applications

De par leur structure chimique, les biopolymère présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisées dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique le textile... [6].

Le tableau 1.1 regroupe les différentes propriétés des biopolymère et leurs applications.

Tableau 1.1: Propriétés spécifiques des biopolymère et les applications attendues [6]

Biopolymère	Propriété spécifique	Application ciblée
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti condensation, naturel	Emballage, sacs, films de paillage.
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires.
Polymères de synthèse à base d'acide lactique PLA	Anti-condensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles, fibres
Polyesters bactériens (Polyhydroxyalcanoates) PHA	anti-oxydantes, insolubilité dans l'eau, piézoélectriques	Médical.
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peintures, vernis

1.2.2. Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en trois groupes [6]:

- Polymères naturels partageables en deux familles : polysaccharides (amidon, cellulose, chitine) et protéines (animales ou végétales)
- Polymères synthétisés issus par des bactéries (fermentation), tels que le Polyhydroxyalcanoates (PHA) et le Polyhydroxybutyrate (PHB).
- Polymères obtenus indirectement par la polymérisation de monomères eux-mêmes→ issus de ressources végétales comme l'acide polylactique(PLA), résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales.

1.3. Chitine et Chitosane

1.3.1. Chitine

C'est le polysaccharide le plus répandu dans la nature, après la cellulose. Elle existe dans le règne animal sous forme de complexe avec les protéines et les minéraux.

Alors que dans le règne végétal, la chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons [7 ,8] et de certaines algues chlorophycées. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité des cellules, elle contribue au contrôle de la pression osmotique.

Chez les insectes la chitine représente 1,4% du poids sec, ce qui explique son non exploitation. Le pourcentage de la chitine dans les micro-organismes peut atteindre jusqu'au 20% du poids sec de la cellule. Néanmoins, l'extraction ne s'effectue qu'à titre expérimentale [9].

1.3.2. Chitosane

C'est un copolymère linéaire de N-acétyl-D-glucosamine et de Dglucosamine liés en β -(1-4), [10].

Cette macromolécule est obtenue par N-désacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine.

La Figure 1.1 représente les structures chimiques de la chitine et du Chitosane. Leurs structures diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C(2), acétamide pour la chitine et amine pour le Chitosane [10].

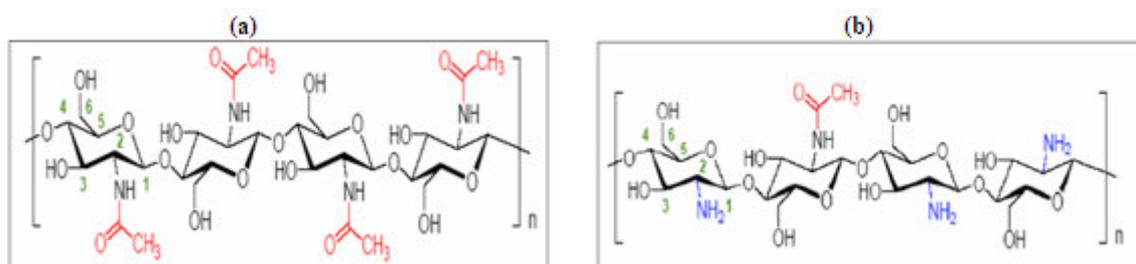


Figure 1.1: Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b)

1.3. 3.Obtention du Chitosane

La chitine est un copolymère de 2-acétamide-2-deoxy- β -D-glucose et 2-amino-2-deoxy β -D- glucose relie par des liaisons (1-4). Elle diffère des autres polysaccharides par la présence d'azote en plus du carbone d'hydrogène et d'oxygène dans la chaîne macromoléculaire [11]

Elle se trouve dans la carapace de crustacés, les exosquelettes des insectes et les parois cellulaires des champignons [12]. Elle est extraite principalement de la carapace de

crustacés tels que le crabe, les crevettes ou le homard [13]. Sa biosynthèse annuelle d'origine marine étant estimée à plus de 10^9 tonne [14].

1.3.4. Préparation du Chitosane

Les déchets de l'industrie des crustacés 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 (démminéralisation), la couleur (blanchiment) et les groupements d'acétamides (désacétylation) [14].

1.3.4.1 Démminéralisation

Elle est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique, à des concentrations de 1 à 10 mol.L^{-1} . La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 h à la température ambiante [15].

1.3.4.2. Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines. Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions bases de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH, K_2CO_3 , Ca(OH)_2 , Na_2SO_3 , CaSO_3 , ou Na_3PO_4 avec des concentrations de 0,1 à 5 mol.L^{-1} . La solution d'hydroxyde de sodium à concentration de (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 h à hautes températures (65-100°C) [16].

1.3.4.3. Blanchiment

A la fin des deux traitements (déprotéinisation et démminéralisation), il peut subsister une coloration due à des pigments résiduels [17].

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acides et alcalins. 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 [18,19].

1.3.4.4. Désacétylation

La désacétylation consiste en l'hydrolyse des groupements acétyles de la chitine. Le produit est introduit dans un réacteur avec une solution de NaOH à 50 %. Agitation de la solution à 100 °C pendant 24 heures. Le mécanisme correspondant est comme suit :



Chitine

Chitosane

Le Chitosane est collecté par filtration, lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Il est finalement séché dans l'étuve à 80 °C pendant 24 heures. Le Chitosane obtenu présente un degré de désacétylation d'environ 90 % [20].

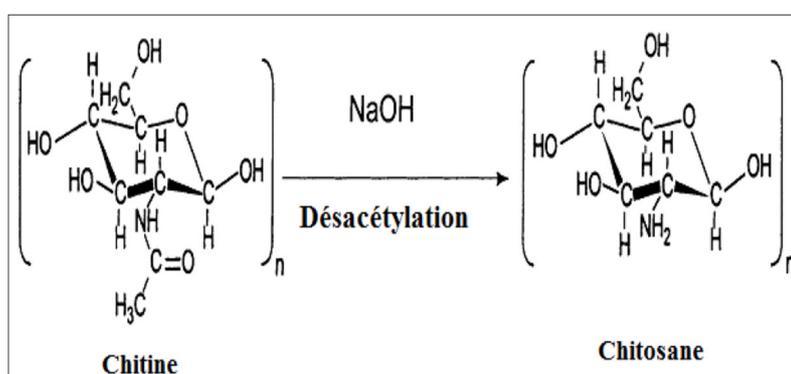


Figure 1.2: Conversion de la chitine en Chitosane par la désacétylation.

1.4 Propriétés physico-chimiques du Chitosane

1.4.1. Degré d'Acétylation (DA) ou Degré de Désacétylation (DD)

Le degré de désacétylation (DDA) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyle. Il influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire, viscosité, solubilité...). Il peut être obtenu par titrage volumétrique, par des méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge (IR), l'ultraviolet... Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR proposée par Khan et al. [21].

Le degré d'acétylation (DA) est déterminé en utilisant la formule de l'équation 1.2

$$\text{DA}(\%) = \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{100}{1,3} \quad (1.2)$$

$$\text{DD}\% = \% \text{NH}_2 = \left[1 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100 \quad (1.3)$$

Pour déterminer le degré de désacétylation (DDA), On a :

$$\text{DDA \%} = 100 - \text{DA \%} \quad (1.4)$$

- $A_{1655 \text{ cm}^{-1}}$: est l'absorbance à longueur d'onde 1655 cm^{-1} (Amide I 1655 cm^{-1}).
- $A_{3450 \text{ cm}^{-1}}$: est l'absorbance à 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 le rapport.

1.4.2. Viscosité

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [22]. La viscosité dépend également de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée).

Pour déterminer la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus employée est le viscosimètre [23 ,24]. Elle nécessite la connaissance des paramètres K et de la relation de Mark-Houwink [25].

$$[\eta] = K M^a \quad (1.5)$$

$[\eta]$: la viscosité intrinsèque.

M : poids moléculaire moyen de polymère.

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

1.4.3 Solubilité

La chitine n'est pas soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation. En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanole, et dans des mélanges tels que le diméthylacétamide/chlorure lithium, le diméthylformamide/chlorure de lithium ou l'acide trichloracétique / dichloroéthane [26].

Contrairement à la chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux, le chitosane est soluble dans l'acide faiblement dilués, comme l'acide acétique, lactique, citrique à des pH <6 formant des sels.

L'étude bibliographique a montré que la solution aqueuse de l'acide acétique est le solvant le plus approprié pour solubiliser le chitosane.

La solubilité de chitosane varie en fonction de son DA et la méthode de la désacétylation mise en œuvre. La distribution des groupes N- acétyle sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité des solutions données.

1.4.4. Masse molaire

Les chitosane obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de 200000 g.mol⁻¹ et un DA allant de 2 à 25%. La masse molaire et la répartition des motifs N-acétylés le long de la chaîne sont dépendantes de la méthode de désacétylation utilisée. De plus, un enchaînement successif de plusieurs motifs N-acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe, et par conséquent il modifie sa solubilité [27].

1.5 Applications du chitosane

De par leur bonne caractéristique et de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes telles que: la biocompatibilité, la biodégradabilité et la non-toxicité, la chitine et chitosane ont des applications étendues très diverses comme dans les industries alimentaires, de textile et de produits de beauté, en plus, des applications environnementales et biomédicales [28].

Le tableau 1. 2 présente quelques applications du chitosane [29].

Tableau .1.2.Quelques applications du chitosane

Domaines	Applications
Agriculture	Protection des plantes, traitement du sol. Enrobage (protection)
La technologie biomédicale	Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, anti-infectieux); agent anti-tumoral; effet hémostatique; augmentation de la coagulation du sang; fils de suture/bandage, ophtalmologie; lentilles de contact.
La biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes; matériaux stimulants de cellules; matrice pour l'affinité ou les membranes
Cosmétique et toilerie	Les laques pour les cheveux; lotion; crème pour le corps et les mains; shampooing; crèmes hydratantes.
L'industrie alimentaire	la conservation des nourritures de la détérioration microbienne; clarification et désacidification des jus de fruit et des boissons; agent émulsionnant; stabilisant de couleur; additives alimentaires des animaux....
Pharmaceutique	formant des gels et des capsules avec des polymères anioniques; transporteur des médicaments à libération contrôlée; produits dermatologiques (traitement de l'acné).
Autres	Textile (propriétés antibactériennes); pulpe et papier (résistance au mouillage); œnologie (clarification, désacidification); dentisterie (implants dentaires); photographie (papier).

CHAPITRE 2 : MEMBRANES LIQUIDES POLYMERIQUES

2.1. Définition de la membrane

Une membrane est une barrière, de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective sous l'effet d'une force motrice, des fluides ou des solutions afin d'arrêter certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare (Figure 2.1),[30].

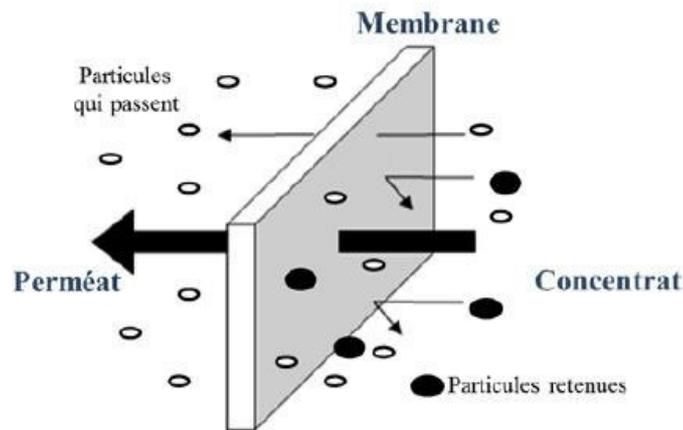


Figure 2.1: Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane perméable [31]

2.2. Propriétés d'une membrane

- ✓ Structure : barrière semi-perméable et sélective ou interface entre deux phases.
- ✓ Épaisseur : très faible (différence avec les filtres et lits).
- ✓ Transfert : transport d'un composé à travers la membrane.
- ✓ Force motrice : force ou énergie permettant le transfert d'un composé d'un côté à l'autre de la membrane (ΔP , ΔT , ΔC , ΔU).
- ✓ Sélectivité : séparation par des mécanismes de surface (phase dispersée/ phase continue) [32].

2.3. Procédés membranaires à gradient de pression

- **Osmose Inverse (OI) :**

Transfert de solvant à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration [32].

- **Nanofiltration (NF) :**
Concerne notamment la rétention des composés organiques de très faibles tailles [32].
- **Ultrafiltration (UF) :**
Retenir les espèces colloïdales de 0,01 μm à 0,1 μm sous une pression de 3 à 10 bars [33].
- **Microfiltration (MF) :**
Consiste à éliminer les espèces de 0,05 à 10 μm sous une pression de 0,2 à 2 bars [34].

2.4 Classification des membranes

2.4.1 Selon leur porosité

- ***Membranes poreuses :***

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres, Selon le type de membranes [35].

- ***Membranes denses :***

Ces membranes ne présentent aucune porosité, elles consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, de concentration ou d'une force de pression [35].

2.4.2 Selon leur morphologie

- ***Membranes isotropes ou symétriques :***

Des membranes isotropes, dites symétriques, dont les propriétés structurales sont constantes sur toute l'épaisseur, qu'elles soient denses ou poreuses. Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective [36].

- ***Membranes asymétriques ou anisotropes :***

Les membranes asymétriques ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. Ces membranes sont en général, constituées d'une très mince couche superficielle dénommée « peau » avec les pores les plus petits régissant sur la sélectivité et une sous-couche poreuse qui assure la résistance mécanique [36].

- **Membranes composites :**

Les membranes composites sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées [36].

2.5. Membranes liquides :

Les techniques utilisant des membranes liquides (ML) font l'objet de développements récents et ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs car elles permettent un transport actif et sélectif des espèces inorganiques, ioniques et organiques sous leur forme pure.

Une membrane liquide, en général, est un film mince non poreux, homogène, hydrophobe, typiquement constituée d'un liquide organique, non miscible à l'eau, maintenu entre deux phases aqueuses de compositions différentes. Sous l'effet du gradient de concentration, le soluté est transféré à travers la ML à partir de la phase source vers la phase de réception [37].

2.5.1. Membranes liquide-gel (MLG)

Les membranes liquides-polymériques-gels sont des réseaux de polymères gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide les rendent des matériaux uniques. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le support polymérique-gel.

Les MLG sont à la base d'un large spectre d'applications dans de nombreux domaines technologiques du fait de leurs propriétés réservoirs et de leurs fonctions barrière.

Elles sont très utilisées dans le domaine des super-absorbants (couches isolants pour câbles électriques) et des dépolluants (adsorption spécifiques ou concentration des métaux lourds ou de molécules inorganiques) [37].

Le support polymérique inerte non-poreux (dense), dans les MLG, est de base thermoplastique pour promouvoir la tenue mécanique de la membrane.

Plusieurs types de polymères de base ont été utilisés dans l'élaboration de ces membranes. Le polystyrène sous forme de billes, des polymères de type styrène-

divinylbenzène, les mousses polyuréthanes et le caoutchouc silicone [37] ont été les premiers à être utilisés.

2.6. Réticulation

En chimie macromoléculaire, la réticulation fait référence à des réactions dans lesquelles un grand nombre de macromolécules individuelles sont liées pour former un réseau tridimensionnel. Le lien peut être réalisé soit directement lors de la construction des macromolécules, soit par des réactions sur des polymères existants.

En chimie, les réticulations consistent en des passages de polymères d'un état où les macromolécules sont indépendantes à un état où elles sont reliées par des liaisons chimiques.

Le mélange d'une résine non-polymérisée ou partiellement polymérisée avec des produits chimiques spécifiques appelés réactifs de réticulation se traduit par une réaction chimique formant des liaisons transversales. Une augmentation de la réticulation des particules au cours d'une gélification. Le point de gel est généralement défini en reliant les agrégats afin de former une unité macroscopique sous la forme d'une chaîne cohérente.

Le processus de réticulation modifie les propriétés des substances réticulées. En général, on observe une augmentation de la dureté, de la ténacité, du point de fusion et une diminution de la solubilité. Le changement augmente avec le degré de réticulation, la proportion de points réticulés basée sur la quantité totale de polymère.

Un réticulant est caractérisé par au moins deux groupes réactifs. Les agents de réticulation avec deux groupes réactifs identiques sont appelés agents de réticulation homobifonctionnels, tandis que ceux avec deux groupes différents sont appelés agents de réticulation hétérobifonctionnels [38].

2.7. Membranes à base de chitosane modifié

La solubilité du chitosane en milieu acide et la présence des groupements fonctionnels d'hydroxyles et d'amines dans ces molécules permettent la modification chimique du chitosane et la production des gels, dans une variété de configuration, par exemple: billes, membranes, capsules, enduis, fibres et éponges [39].

L'utilisation du chitosane modifié présente certes des intérêts. Cependant la fabrication de membrane permet d'élargir les applications potentielles de ce biopolymère [40].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement pour améliorer : la résistance mécanique, la stabilité chimique, la distribution et la grandeur des pores, et les propriétés d'adsorption / désorption. Parmi ces méthodes : la formation de mélange physique avec d'autres polymères [41] ou/et la modification chimique par le greffage [42], la formation des réseaux de polymère interpénétré [43] et la méthode de réticulation [44].

2.8. Membranes réticulées à base de chitosane

Les membranes de chitosane naturel sont fortement gonflées dans les solutions aqueuses. Ces membranes gonflées perdent, habituellement, leur sélectivité et montrent une faible stabilité.

Le développement des procédures de réticulation des polysaccharides cationiques, comme le chitosane, a augmenté leurs champs d'application [45].

Les polysaccharides peuvent être réticulés par une réaction entre les groupes amines ou hydroxyles des chaînes polymériques avec un agent de réticulation pour former des réseaux réticulés insolubles dans l'eau [46].

Les matières de polymères réticulés ont une structure de réseau tridimensionnel et peuvent se gonfler considérablement dans les milieux aqueux sans dissolution.

La réticulation fixe deux unités structurales qui peuvent appartenir ou non à la même chaîne polymérique de chitosane [47] et forme un pont entre les chaînes polymériques. Ces unités structurales peuvent être des groupes amines ou hydroxyles [48]. Les groupes aminés de chitosane sont plus actifs que les groupes hydroxyles et peuvent être attaqués plus facilement par le réticulant.

Les agents de réticulation les plus communs et les plus utilisés avec le chitosane, jusqu'à présent, sont : les dialdéhydes comme le glyoxal, et le glutaraldéhyde en particulier [47].

Le chitosane peut être réticulé par d'autres produits chimiques tels que les époxydes : l'épichlorhydrine et l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol. Ces réticulants sont employés généralement pour stabiliser le chitosane dans les solutions acides [49].

Récemment, l'intérêt pour la modification du chitosane au moyen du glutaraldéhyde a augmenté. Les polymères obtenus, par cette modification, ont été utilisés pour différentes applications notamment pour l'immobilisation des protéines [50].

L'usage du glutaraldéhyde peut bloquer les groupes amines de chitosane : les deux groupes fonctionnels de glutaraldéhyde (-CHO) réagissent simultanément, au cours de la réticulation, avec deux sites de chitosane (-NH₂), [49-50] formant facilement des liaisons imines covalentes à travers la réaction de base de Schiff. La figure 2.3 représente l'établissement de la résonance avec les doubles liaisons éthyléniques adjacentes [45].

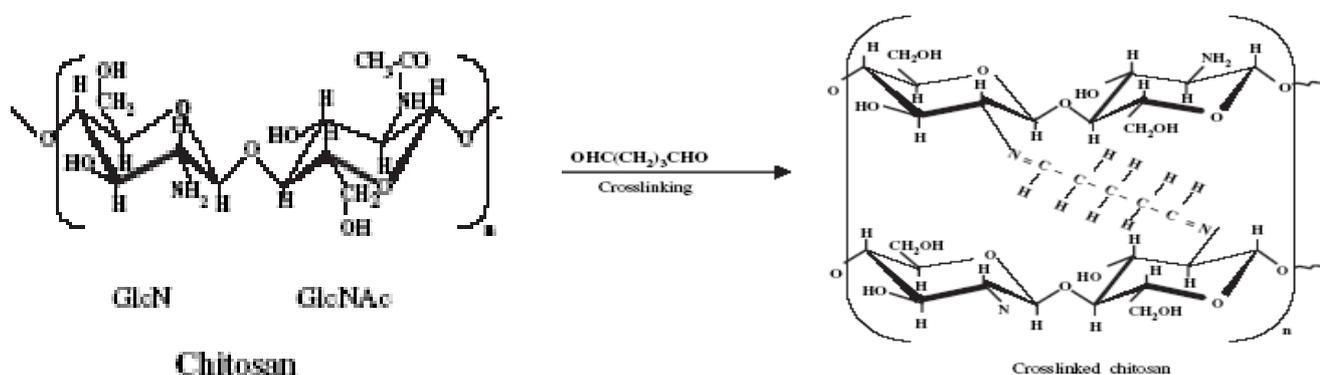


Figure 2.2 : Réticulation de chitosane par le glutaraldéhyde

Cette réaction est exécutée pour former des structures plus inertes et résistantes aux médias acides, c.-à-d. pour prévenir la dissolution du chitosane dans les solutions acides ou pour améliorer les propriétés de l'adsorption des métaux (augmente la capacité d'adsorption et la sélectivité) [51].

La réticulation est influencée par plusieurs paramètres : la température, le poids moléculaire, le pH et surtout la concentration de l'agent de réticulation. La réticulation est favorisée à haute température et à poids moléculaire élevé. De plus, puisque la réticulation exige particulièrement des unités réactives désacétylée, un haut degré de désacétylation de chitosane est favorable.

Les propriétés des hydrogels réticulés dépendent principalement de la densité de réticulation qui est l'un des facteurs les plus importants qui affecte le gonflement des membranes. D'ailleurs, un nombre critique de liaisons de réticulation par chaînes est nécessaire pour permettre la formation de réseaux [47].

La réticulation des membranes de chitosane leur confère des propriétés plus attrayantes (améliore la résistance mécanique et renforce la stabilité chimique du chitosane

dans les solutions acides) et permet l'adaptation de ces membranes en fonction des applications choisies.

2.9. Gonflement

Lorsqu'un composé macromoléculaire est mis en contact d'un solvant, il subit une augmentation de volume appelée : gonflement. Il résulte de la dilatation du réseau provoquée par la pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires.

Dans certains cas, on observe une dispersion à l'état individuel des macromolécules dans le solvant : c'est le phénomène de dissolution. Il s'agit des polymères mono ou bidimensionnel.

Cependant, lorsque le polymère est tridimensionnel (ou réticulé), il apparaît insoluble dans le solvant, il subit seulement un gonflement limité, car les liaisons pontales maintiennent la résistance mécanique du système. Ce gonflement peut être très faible ou même nul dans le cas des polymères ayant un taux de réticulation élevé [37].

2.10. Extractions par les membranes polymériques liquides

L'extraction par les membranes liquides est basée sur les mêmes principes que ceux de l'extraction liquide-liquide.

L'extraction par solvant ou l'extraction liquide-liquide est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles. L'une des phases est en générale une solution aqueuse, l'autre une solution organique non soluble (ou peu soluble) dans l'eau [37].

Le principe est relativement simple et consiste en fait à rendre soluble un sel ou un acide minéral dans un solvant organique en les complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. C'est un processus qui a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact.

L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agent complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse. Il s'en suit la formation d'un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer les molécules (cations + anions) du sel ou de l'acide. Ces molécules une fois complexées deviennent "solubles" dans la phase organique et peuvent y migrer grâce aux radicaux de l'agent complexant [37].

2.11. Extractants

Les travaux des chimistes analystes ont permis de sélectionner des réactifs appropriés au dosage des ions minéraux. Leurs travaux ont constitué un précieux guide pour la recherche de nouveaux extractants. Cependant, ces réactifs forment des complexes organiques ; de plus les analystes ne reculent plus devant l'emploi des réactifs exotiques, onéreux ou même toxiques.

C'est ainsi que des réactifs utilisés couramment en chimie analytique ont conduit à des extractants de très grande importance en hydrométallurgie [37].

2.11.1. Choix de l'extractant

Le choix de l'extractant est une opération délicate. Celui-ci doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels on peut citer [37]:

- Très grande sélectivité.
- Très bonne stabilité.
- Faible solubilité dans la phase aqueuse.
- Très grande solubilité dans la phase organique.
- Solubilité élevée du complexe extractant-espèce chimique dans la phase organique.
- Vitesse d'extraction et réextraction rapides.
- Faible coût.
- Faible toxicité.

2.11.2 Extractant choisi « Tri (n-butyle) phosphate »

Le tri (n-butyle) phosphate (TBP) est l'extractant le plus utilisé des extractants organophosphorés grâce à son pouvoir extractant élevé et sa stabilité tant du point de vue chimique que physique remarquable.

Plusieurs décompositions du TBP sont observées, la plus évidente c'est la thermique. De plus, la décomposition du TBP peut être catalysée par les acides issus de sa dégradation même.

L'oxychlorure de phosphate (POCl_3), l'eau, l'oxygène de l'air et bien d'autres produits, sont connus, pour être des agents dégradants du TBP [52].

Le **tableau 2.1** : décrit quelques propriétés physiques du TBP [37]

Tableau 2.1: Propriétés physiques du TBP

Formule	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P
État physique	Liquide incolore
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	266,32
Masse volumique (Kg. L ⁻¹)	0,979
Viscosité (mPa. s)	3,56
Point d'ébullition	298 °C à 760 mm Hg
Point de fusion	< -80 °C
Solubilité dans l'eau (g.100 mL ⁻¹)	0,6
Indice de réfraction	1,424 à 20°C
Tension interfaciale avec l'eau (mN.m ⁻¹)	2,3

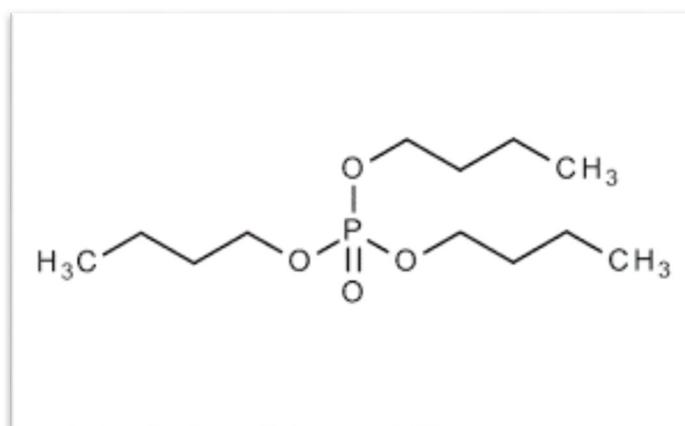


Figure 2.3 : la structure chimique de tri (n-butyle) phosphate (TBP)

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES

Introduction

Dans cette partie d'étude, nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans le présent travail. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes polymériques, le protocole des expériences d'extraction ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

3.1. Produits chimiques

Pour la préparation de la chitine et du chitosane, élaboration des différentes membranes et préparation des solutions aqueuses dans les différentes conditions expérimentales, nous avons utilisé les produits chimiques reportés avec leurs différentes propriétés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Produits chimiques utilisés

Produits utilisés	Formule chimique	Pureté (%)	Densité (g/cm ³)	Rôle
l'acide chlorhydrique	HCl	39	1.19	Déminéralisation de la chitine
L'hydroxyde de sodium	NaOH	98.8	2.13	Déprotéinisation et les dés acétylation de la chitine.
Acide acétique	CHCOOH	100	1.05	Solubilisation du chitosane.
L'eau oxygénée	H ₂ O ₂	/	1.45	Blanchiment du chitosane
Acétone	C ₃ H ₆ O	99	784	
Glutaraldéhyde	C ₅ H ₈ O ₂	25	1.06	Il est utilise comme agent de réticulation
Tri-butyl phosphate (TBP)	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	99	0.979	Extractant
Toluène	C ₇ H ₈	99	0.866	Solvant
Octane	C ₈ H ₁₈	99	0.730	Solvant
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	99	1.757	Colorant

3.2. Etude expérimentale

3.2.1 Extraction de la chitine

3.2.1.1 Déminéralisation

Dans la présente étude, la matière première utilisée est l'exosquelette frais de crevettes rouges. Les carapaces sont décortiquées à température ambiante, ensuite lavées puis séchées à l'air libre. Les fragments obtenus sont séchés à 100 °C pendant 24 h puis broyées.

La chitine a été extraite en utilisant plusieurs opérations (déminéralisation, déprotéinisation, blanchiment). Par désacétylation de la chitine, on obtient le « Chitosane »

La déminéralisation s'effectue en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 5M (1 :10) (m : v) sous agitation constante pendant 1 h à température ambiante. La réaction produit un dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première, le système doit être ouvert

Théoriquement la réaction (3.1) se termine lorsqu'il n'y a plus de dégagement de gaz.

Le contenu est ensuite filtré sur un tamis et rincé avec l'eau distillée jusqu'à la neutralité [53].



3.2.1.2. Déprotéinisation

Le retentât est introduit dans un flacon dans lequel on ajoute du NaOH 1,25 M (1 :10) (m : v) dans l'étuve à température 90°C pendant 18 h. Le contenu du flacon est à nouveau filtré et rincé avec l'eau distillée jusqu'à la neutralité [53].

3.2.1.3. Blanchiment

Lorsque l'eau de rinçage n'est pas colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20 ml d'eau oxygénée (H₂O₂) pour blanchir le produit. Un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles. Le contenu de flacon est à nouveau rincé à l'eau distillée jusqu'à la neutralité. Le filtrat est alors transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée dans l'étuve à 30 °C pendant 20 heures, ensuite à 90°C pendant 12 heures [53].

Le nouveau poids de la coupelle contenant le produit permet de déduire le rendement massique d'après la formule 3.2 suivante :

$$R_m = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.2)$$

Avec :

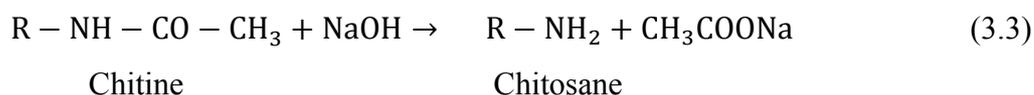
m_f : Masse finale (g)

m_i : Masse initiale (g)

3.2.1.4 Préparation de chitosane

Le chitosane a été obtenu par désacétylation de la chitine extraite par une solution de soude selon le mode opératoire suivant [53]:

- Traitement de la chitine par une solution de soude à 50 % (m : v) (1 :10) ;
- Agitation de la solution à 100 °C pendant 5 heures ;
- Placer la solution dans l'étuve à 100°C pendant 19h ;
- Filtration de la solution sur un tamis et récupération du chitosane ;
- Lavage du chitosane en continu pour éliminer la soude résiduelle selon la réaction 3.3 et jusqu'à la neutralité, pH=7.
- Rinçage avec l'eau distillée puis séchage dans l'étuve à 80 °C.



3.2.2 Caractérisation physico-chimique du chitosane

3.2.2.1. Teneur en eau

Pour estimer la part d'eau dans le produit, 1 à 2 g d'échantillon sont prélevés et pesés dans une coupelle de poids connu. Cette dernière est placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures, puis pesée après 30 min de refroidissement [54].

La teneur en eau est évaluée selon la formule suivante :

$$\% \text{ Humidité} = \frac{\text{poids de l'échantillon humide(g)} - \text{poids de l'échantillon sec (g)}}{\text{poids de l'échantillon humide (g)}} \times 100 \quad (3.4)$$

3.2.2.2 Teneur en cendres

Le principe de la détermination de la teneur en minéraux, sur leur effet à la chaleur. Environ 1 g d'échantillon est pesé dans une feuille de papier en aluminium de poids connu, celle est repliée et placée au moins 5h à température égale 500 C °. Après refroidissement, elle est de nouveau pesée.

La teneur en cendres est évaluée selon la formule suivante [55] :

$$\% \text{ cendres} = \left(\frac{\text{poids du résidu calciné (g)}}{\text{poids de l'échantillon sec (g)}} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

3.2.2.3 Test de solubilité

Le chitosane est testé pour sa solubilité dans les milieux acide, basique et neutre.

Selon Ngah et Fathithanle [57], le test de solubilité dans le milieu acide a été réalisé dans 5 % (v : v) de l'acide acétique 0,5 M. En milieu basique, le test a été effectué dans du NaOH puis dans de l'eau distillée pour le cas neutre [53].

3.2.2.4. Caractérisation par FTIR (infrarouge à transformée de Fourier)

La spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour le suivi de la conversion de la chitine en chitosane. Nous pouvons ainsi mettre en évidence l'apparition de certaines de façon très significative au cours de ces étapes de synthèse.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque SHIMADZU model UV- 1700 dans la plage de 400 - 4000 cm⁻¹ sur des pastilles de KBr à raison de 1 mg de chitosane et/ou de chitine / 100 mg de KBr. Avant l'analyse, chaque échantillon a été étuvé à 50°C pendant 24 heures [53].

3.2.2.5 Mesure du degré de désacétylation

Le degré d'acétylation (DA) et le degré de désacétylation (DDA) de la chitine ont été calculés en utilisant les deux équations respectivement 1,2 et 1,4

3.2.3. Elaboration des membranes de chitosane

Les membranes de chitosane ont été préparées selon la procédure décrite en [53] :

i) Préparation des films de chitosane

Une solution de chitosane 2% (w/v) est préparée comme suit :

Solubilisation de 2g de chitosane en poudre dans 100mL d'acide acétique 1% (v/v) sous agitation magnétique pendant 1h.

La solution obtenue est laissée sécher à la température de 30-40°C.

ii) Préparation des films réticulés par le glutaraldéhyde

Pour préparer des films réticulés de chitosane, différents volumes du réticulant : le glutaraldéhyde (GA) à 0,1% ont été ajoutés à la solution de chitosane préparée comme indiquée plus haut : 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 et 3mL.

La solution par la suite est agitée magnétiquement à la température ambiante puis laissée sécher.

iii) Préparation des membranes liquides polymériques

La préparation de la membrane liquide polymérique est réalisée par simple immersion (gonflement) du support polymérique dans une solution organique d'extractant pur ou dilué dans un solvant. Le polymère subit alors une augmentation de volume «gonflements» dû à la dilatation du réseau, provoquée par la pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires du polymère.

La quantité d'extractant dans la membrane polymérique-liquide est déterminée par une simple mesure du poids de polymère avant et après le gonflement, c'est le taux de gonflement. Ce dernier dépend du temps de gonflement et de la solubilité du polymère [37].

Une fois la membrane polymérique-liquide est obtenue, elle est directement mise au contact avec une solution aqueuse de volume chargée d'une ou de plusieurs espèces à extraire, ici, le colorant : Bleu de Méthylène.

Par diffusion, les espèces extraites sont transférées, et/ou donc concentrées dans la membrane.

3.2.3. Taux de gonflement massique des membranes-liquides-gels

Mode opératoire

Dans le but de déterminer le taux de gonflement maximum des polymères cités plus haut, des échantillons de masses connues ont été plongés chaqu'un et respectivement dans un flacon contenant le solvant organique pur ou dilué dans l'octane et le toluène. Tous les flacons ont été placés sous agitation mécanique à la température ambiante.

Le poids de polymère a été suivi par des pesées successives, effectuées en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un poids stationnaire qui correspond à l'équilibre de gonflement.

L'échantillon est débarrassé avant chaque pesée de l'excès de solvant se trouvant sur sa surface en le secouant puis remis rapidement dans la solution de gonflement pour la suite des opérations.

Cette étude de gonflement des polymères nous permet d'envisager l'étude des propriétés extractants dans les membranes-polymérique MLG et dans lesquels la concentration de l'extractant est connue.

3.2.4. Etude cinétique de l'extraction du bleu de méthylène par les MLG

Une fois la MLG est obtenue, elle est immédiatement plongée dans une solution aqueuse chargée en bleu de méthylène à une concentration initiale connue.

L'ensemble est ensuite placé sous agitation en système batch à la température ambiante.

Des prélèvements de même volume (1mL) de la solution aqueuse sont effectués au cours du temps pour être analysés pour déterminer la concentration du bleu de méthylène en solution aqueuse par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 598 (nm) en utilisant un spectrophotomètre de Shimadzu model UV-12700. Alors que la concentration en phase organique (concentrée ou retenue dans la membrane) est déterminée par la balance des masses. . Le mode de préparation des solutions et la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène sont donnés dans la partie Annexe B.

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Extraction et caractérisation du Chitosane

4.1.1. Préparation de la matière première

Les carapaces de crevettes fraîches et rouges ont subi un lavage (figure 4.1.a), puis un séchage (figure 4.1.b) et enfin un broyage (figure 4.1.c).

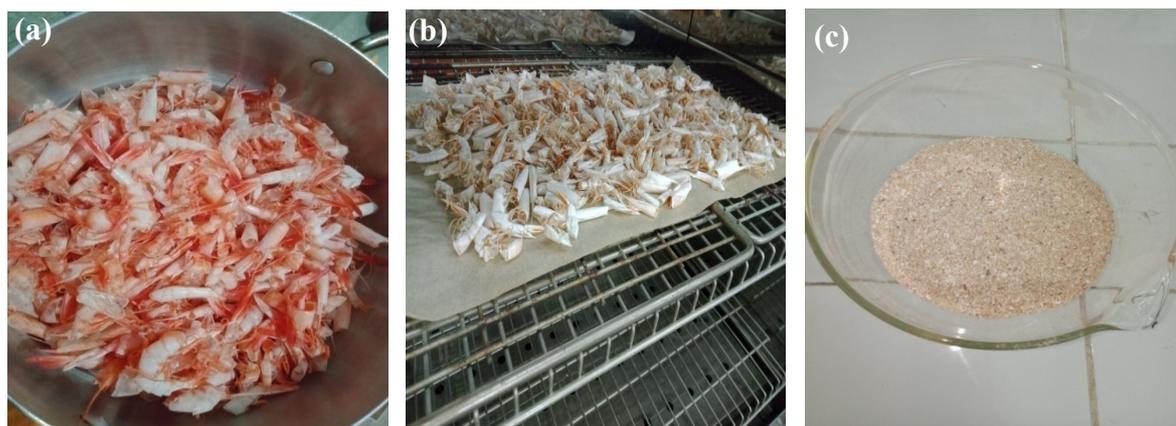


Figure 4.1 : Préparation de la matière première :

(a) : Carapaces lavées, (b) : Carapaces séchées, (c) : Carapaces broyées

4.1.2. Préparation de la chitine

L'extraction chimique de la chitine a été effectuée, comme déjà cité plus haut, en trois principales opérations : déminéralisation (figure 4.2.a), déprotéinisation et blanchiment.

Après l'obtention de la chitine (figure 4.2.b), nous avons obtenu un rendement massique égal à 16,104 %.



Figure 4.2: (a) : Filtration de la chitine après déminéralisation
(b) : Chitine produite

4.1.3. Préparation du chitosane « désacétylation de la chitine »

Le chitosane a été obtenu par désacétylation de la chitine extraite qui est traitée avec une solution de soude (50%), le chitosane obtenu est de couleur blanchâtre (figure 4.3).

Nous avons calculé le rendement massique après la désacétylation de la chitine. Il est égal à 61,10%.



Figure 4.3: Chitosane produit

4.1.4. Caractérisations physico-chimiques du chitosane

Après l'extraction du chitosane, il est important de le caractériser par la détermination de quelques paramètres physico-chimiques.

4.1.4.1. Détermination de la teneur en eau et en cendre

Les résultats de cette partie d'étude sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Les résultats des caractéristiques de chitosane

Caractéristique	Valeur
Teneur en eau	18(%)
Teneur en cendre	0,22 (%)

Nous remarquons que les carapaces utilisées dans la présente étude se caractérisent par un faible pourcentage d'humidité lié à la rigidité de leur structure ainsi par une faible teneur en cendres dues aux différences de la période saisonnière, de l'environnement extérieur dans lequel le crustacé est exposé et de leur habitat de reproduction.

4.1.4.2. Détermination de la solubilité

Afin de déterminer la solubilité du chitosane élaboré au niveau du laboratoire, nous avons déterminé la solubilité du chitosane commercial puis comparé les résultats. Le tableau 4.2 regroupe les résultats des tests de la solubilité obtenus pour les deux échantillons de chitosane : commercial et extrait au laboratoire.

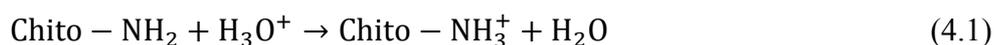
Tableau 4.2 : Test de solubilité du chitosane commercial et extrait

Solution	Chitosane extrait	Chitosane commercial
Acide acétique	Soluble	Soluble
Eau	Insoluble	Insoluble
NaOH	Insoluble	Insoluble

Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solvants alcalins concentrés ou dilués [57], cette insolubilité s'explique par la masse moléculaire élevée de chacune des chaînes polymériques et aussi par la formation de liaisons hydrogène entre différents groupes fonctionnels portés par chacune des unités [58].

Par contre il est soluble en milieu aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amines. Le meilleur solvant est l'acide acétique.

La solubilité du chitosane peut être représentée selon le mécanisme suivant :



4.1.4.3. Caractérisation du chitosane extrait par FTIR

Le spectre FTIR du chitosane préparé est représenté sur la figure 4.4.

Nous avons représenté sur la figure 4.4 (a), le spectre FTIR dans l'intervalle allant de 400 jusqu'à 1800 nm^{-1} , et sur la figure 4.4 (b), les bandes correspondantes aux longueurs d'onde de 1800 jusqu'à 4000 nm^{-1} .

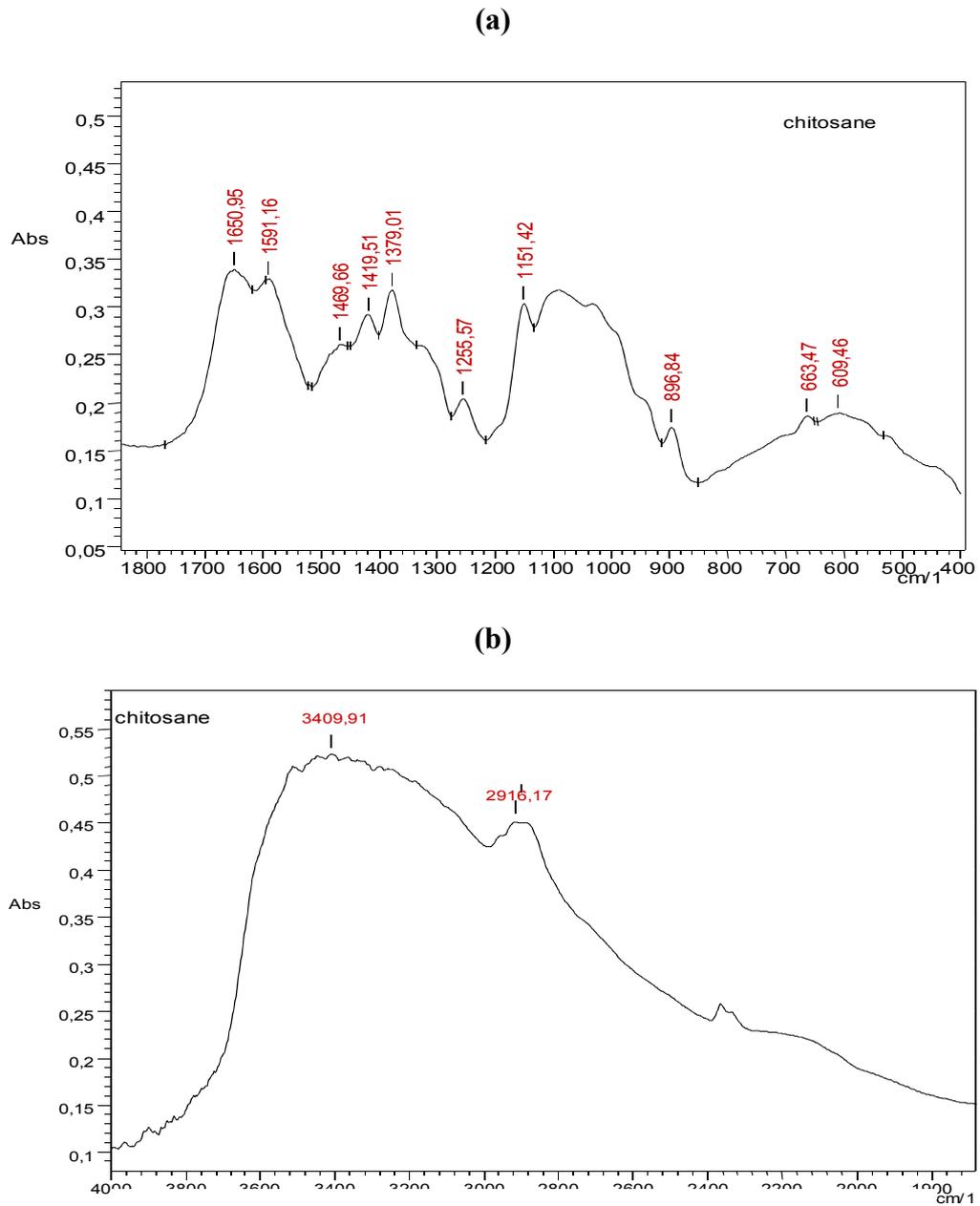


Figure 4.4 Spectre FTIR du chitosane

Le tableau 4.3 regroupe quelques bandes obtenues caractéristiques du chitosane.

Tableau 4.3 : Bandes caractéristiques IR du chitosane

Nombre d'onde (cm⁻¹)	Liaison et types de vibrations
3409,91	Vibration d'élongation du (O-H...O) : liaison hydrogène intermoléculaire
2916,17	Vibration d'élongation CH ₂ (symétrique)
1660,96	Vibration d'élongation C=O (Amide I, bifurcation des liaisons intermoléculaires, ponts hydrogène C=O...NH et O-H...O=C)
1591,16	Vibration d'élongation C-N et de déformation dans CONH (Amide II)
1379,01	Vibration d'élongation de C-OH
1151,42	Vibration d'élongation du C-O-C (liaison oxygène asymétrique)
896,84	Recourbement hors plans C-H (cycle glucose, liaison)

4.1.4.4. Détermination du degré de désacétylation

Les absorbances à 1655 et 3450 cm⁻¹ ont été obtenues à l'aide du spectre IR. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.4.

Tableau.4.4 : Degrés d'acétylation DA et de désacétylation DDA de la chitine

Echantillon	A₁₆₅₅	A₃₄₅₀	DA (%)	DDA (%)
Chitine désacétylée	0,269	0,522	39,64	60,35

4.2. Préparation des films réticulés et non réticulés à base de chitosane

La figure 4.5 montre les films préparés à base de chitosane respectivement pur et réticulé par le glutaraldéhyde.

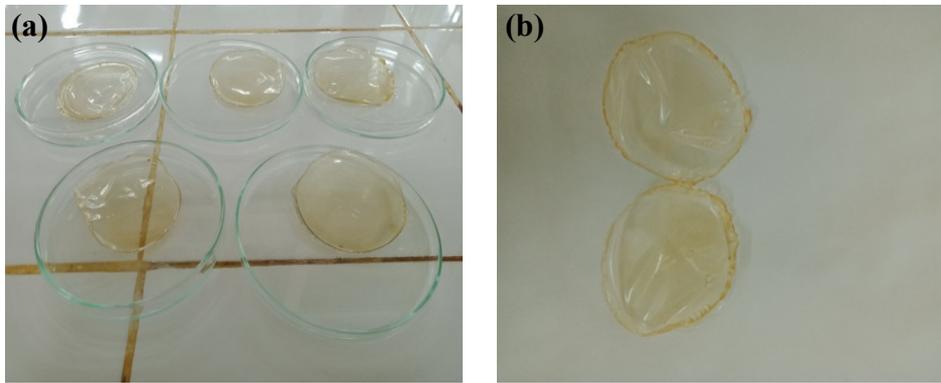


Figure 4.5 : (a) : Films de chitosane sans réticulant, (b) films de chitosane réticulés

4.2.1. Caractérisation des films de chitosane par FTIR

En comparant les spectres IR des films de chitosane non réticulé et réticulé respectivement sur la figure 4.6 et la figure 4.7, nous remarquons une diminution de l'intensité de la bande 1592 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} . Cette diminution est due aux groupes amines du chitosane qui sont impliqués dans la formation des liaisons pendant la réticulation.

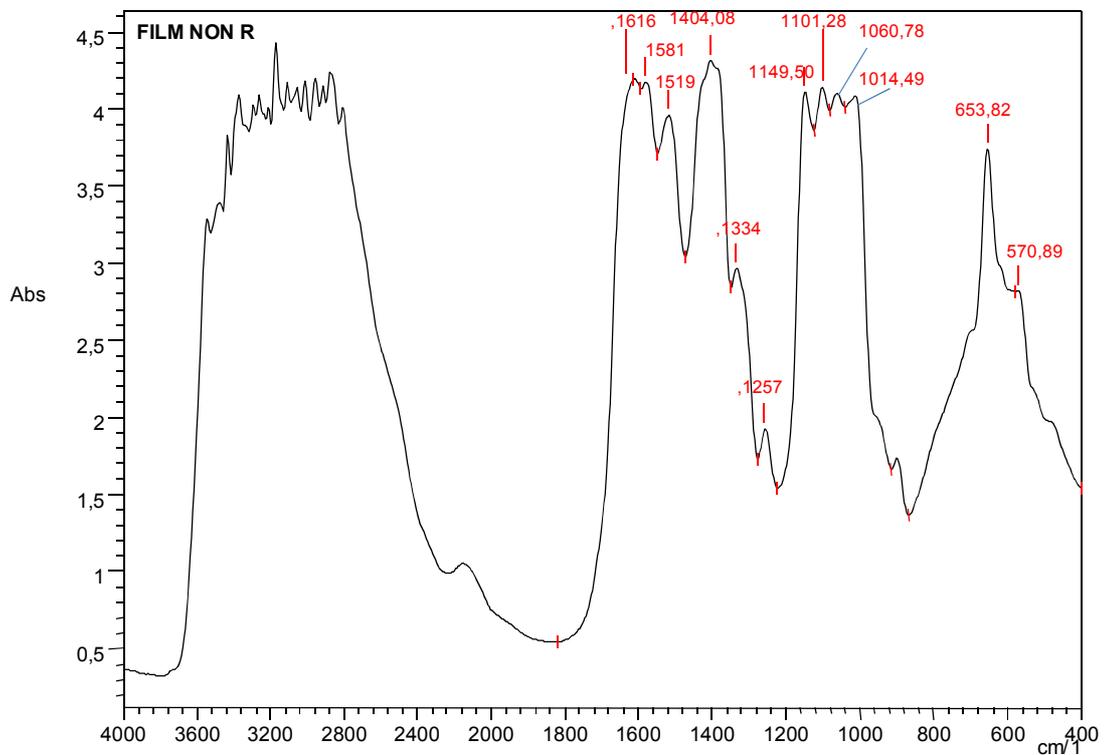


Figure 4.6 spectroscopie IR de film de chitosane non réticulé.

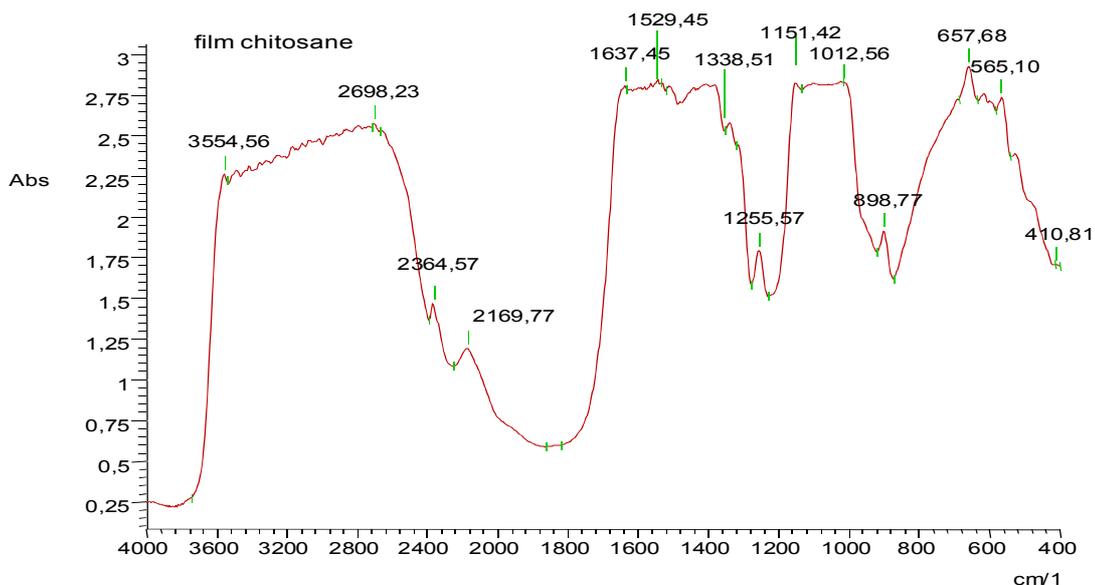


Figure .4.7 spectroscopie IR de film de chitosane réticulé.

4.3. Résultats de l'étude du gonflement des polymères utilisés

Les résultats donnant les taux de gonflement massique des différents films élaborés à partir du chitosane sont regroupés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5: Taux de gonflement massique des différents films élaborés de Chitosane

		Film de Chitosane (non réticulé)		Film de chitosane (réticulé)	
		τ	t(*)	τ	t(*)
Dans les solvants purs	Toluène	4.25	20	4.9	45
	Octane	4.45	45	5.83	45
Dans les différents systèmes (extractant/ diluant)	TBP/ Toluène	2.35	65	4.36	60
	TBP/ Octane	5	65	3.3	55

t(*) : temps d'équilibre de gonflement (minutes).

τ : Taux de gonflement massique .

Les valeurs du taux de gonflement massique obtenues à l'équilibre de gonflement, dans les solvants purs d'une part, et en présence d'extractant d'autre part, sont plutôt comparables pour une concentration de 0,2M en extractant. Les légères différences observées sont dues probablement aux différences de masse des prises d'essais.

Nous remarquons que le taux de gonflement augmente avec la structure moléculaire du solvant. Ainsi, avec des structures linéaires et simple telle que l'octane, un faible taux par rapport à ceux obtenus avec le toluène est obtenu.

En effet, le noyau benzénique présent dans la structure du toluène serait impliqué dans la polarité et l'augmentation des taux. D'un autre côté, les nœuds (ou la réticulation) de polymère favoriserait le piégeage des molécules en question [37].

Les figures 4.5 et 4.6 représentent la variation du taux de gonflement massique τ en fonction du temps dans les diluants purs, d'une part, et dans les systèmes extractant /diluant d'autre part.

Le gonflement massique maximal du support polymérique est obtenu à l'équilibre de gonflement. Il est atteint au bout de 20 à 65 min pour les films non réticulés et de 45 à 60 min pour les films réticulés

Le diluant influe fortement sur les caractéristiques du système à étudier car une forte interaction avec l'extractant peut se traduire par une modification de la solubilité de l'extractant dans les différentes phases [37].

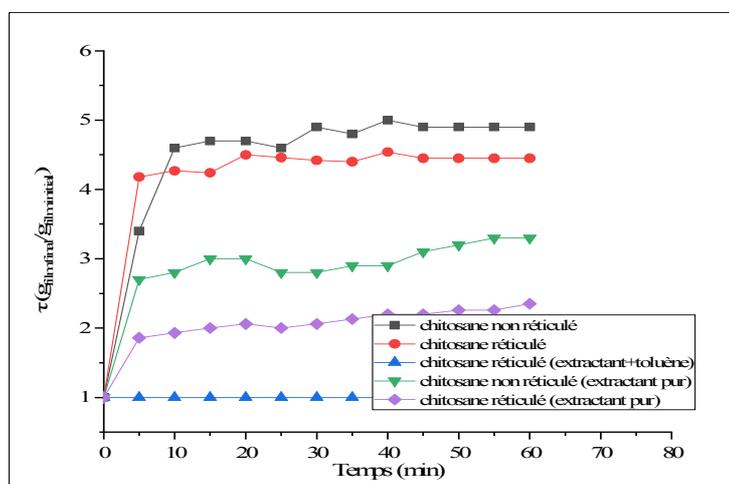


Figure 4.8 : Variation du taux de gonflement massique des différents films de chitosane dans la solution organique d'extractant pur et dilué dans le toluène.

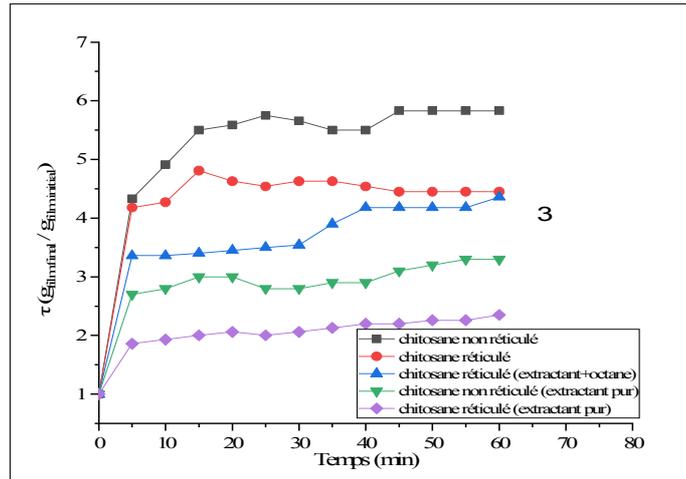


Figure 4.9 : Variation du taux de gonflement massique des différents films de chitosane dans la solution organique d’extractant pur et dilué dans l’octane.

4.4. Etude cinétique de l’extraction du bleu de méthylène par les MLG

L’étude de gonflement des polymères nous a permis d’envisager l’étude des propriétés extractantes de la MLG élaborée : Chitosane/TBP et dans laquelle le chitosane utilisé a été réticulé par 0,1mL de réticulant. Le volume de la phase aqueuse du bleu de méthylène est de 20 ml.

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Résultats d’absorbance de l’extraction.

t (min)	2	5	10	20	30	40	60
Abs (nm)	0.196	0.311	0.334	0.424	0.566	0.588	0.650

Nous remarquons clairement que l’absorbance du bleu de méthylène en fonction du temps augmente au lieu de diminuer ce qui indique qu’il s’agit sûrement d’interférences dues à la présence d’autres composés qui absorbent dans le visible à la même longueur d’onde que le bleu du méthylène 598 nm.

La présence de tels composés est due à la solubilisation, de la MLG, dont nous l’avons bien remarqué après quelques minutes d’extraction.

Nous pouvons constater alors que la MLG préparée a probablement relégué ces constituants une fois mise en contact avec la solution aqueuse du bleu de méthylène ce qui a provoqué la solubilisation de la membrane qui était initialement hydrophobe.

Des études approfondies sont envisageables en s'appuyant sur des outils et techniques de caractérisations plus poussées afin de chercher, d'élucider et d'interpréter le résultat de cette partie du présent travail.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre travail était à l'origine de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crevettes) en vue de les utiliser dans la fabrication des membranes qui sont distingués aux traitements des eaux usés. Le chitosane obtenu par cette voie possède un degré de désacétylation appréciable.

Les membranes de chitosane réticulées par le glutaraldéhyde ont montré une bonne capacité de gonflement, la multiplication des liens entre les chaînes du polymère cristallise sa structure et réduit l'accès à son réseau interne.

L'élaboration de membranes liquides-gels MLG à partir des films polymériques à base de chitosane en présence d'agent réticulant TBP en vue de leurs applications dans le traitement des milieux aqueux a fait l'objet du présent travail.

La préparation des membranes liquides-gels extractantes est simple, puisqu'il suffit de plonger le polymère dans une solution organique d'extractant.

Ces dernières membranes ont montré également une bonne capacité de gonflement

Enfin, à partir des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer que le chitosane peut être utilisé comme un bon support polymérique dans l'extraction des substances organique Grâce à son faible coût, il présente de meilleures caractéristiques.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes en termes d'application les membranes utilisées pour traiter des effluents liquides réels, d'étude d'autres méthodes de caractérisations physico-chimiques des membranes tels que la microscopie électronique à balayage (MEB), d'étude d'autres techniques de modification du chitosane à fin d'améliorer la capacité d'extraction , une étude approfondie sur les membranes à base des nanoparticules et enfin établir un plan d'expérience qui permettra d'optimiser les paramètres qui influencent sur l'extraction.

Références Bibliographiques :

- [1] Benyahya N. Séparation de Bi (III) et de Pb (II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé , Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Février 2015.
- [2] Ridjaline I. Boullak S. Contribution à l'étude d'extraction de cérium (III) par membrane liquide émulsionnée, mémoire de master, Université Amira .A Bejaia, Juin 2016.
- [3] Combette.P.et Ernoult.I. physique des polymères tome I : STRUCTURE, FABRICATION ET EMPLOI. Hermann éditeurs (2005).
- [5] Tharanathan R.N. Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future. Trends in Food Science and Technology. (14)(2003) 71-78.
- [6] BOUZIDIL ; S.CHANOUNE, Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalemment Biodégradable, Université A. MIRA – BEJAIA, 2017.
- [7] Kurita K. Marine Biotechnol 8 (2006) 203
- [8] Rinaudo M. Prog Polym Sci 31(2006)603
- [9] Muzzarelli R.A.A., Chitin. Pergamon Press, chap (1977).

- [10] Fatiha Chellet Biocompatibilité, Biodégradabilité et influence de la stérilisation sur le complexe- Xantane. Thèse de Maitrise Es Science appliquées (M-SC-A) Polytechnique de Montréal, Novembre 1999.
- [11] Barbara Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitine chitosane materials. *Separation and Purification Technology* 41 (2005) 305-312.
- [12] Roberts. G.A.F. Structure of chitin and chitosan. In : *Chitin Chemistry*. Edited by G.A.F Roberts. Mac Millan Press. Houndmills (1992) 1- 53.
- [13] Robert , Preparation of chitin and chitosan. In : *Chitin Chemistry*. Edited by G.A.F Roberts. Mac Millan Press. Houndmills G.A.F (1992) 54-84.
- [14] Onsoyen E. and Skaugrud O. (1990). Metal recovery using chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (49) 395-404 (Onsoyen et Skaugrud, 1990).
- [15] Dhieb B. Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane , Mémoire, Université LAVAL. Canada, 2014.
- [16] Mokrani N, Preparation et Etude du Comportement de Membranes Biopolymères Alginate de Sodium/Chitosane, Mémoire de Magister, Université Mohamed bougara boumerdes, 2013
- [17] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. (31) (2006)603-632.
- [18] Duarte M.L. Ferreira M.C. Marvão M.R. Rocha J. An optimized method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *Biological Macromolecules* 31, (2002)1–3
- [19] Brugnerotto J., Lizardi J. Goycoolea F.M., Argüelles-Monal W., Desbrières J., Rinaudo M., An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer* 42, (2001)3569–3580
- [20] Norsker M., Jensen M. and Adler-Nissen J. (2000). Enzymatic gelation of sugar beet pectin in food products. *Food Hydrocolloids*. (14) 237-243.

- [21] Khan.T.A. Peh.K.&`C`ing. Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosane films for wound dressing. Journal oh Pharmaceutical and Pharmaceutical Science .3(3).H .S. (2000) 3003-3371.
- [22] Wang W.,et XuD., Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation, International Journal of BiologicalMacromolecules, vol. 16, N°3, (1994) 149-152.
- [23] Chen R. H. et M. L. Tsaih, Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution , International Journal of Biological Macromolecules, vol. 23, N°2, (1998) 135-141.
- [24] Malek Amiali : Caractérisation des filme de chitosane par la permiabilité à la vapeur d'eau et gaz (CO₂ ,O₂).
- [25] Margurite Rinaudo, Michel Milas and Pham Le Dung : Characterisation of chitosane. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion . Int. J.Biol. Macromol . V. 15. (1993) October.
- [26] Djelad A., Préparation des matériaux composites Chitosane-Zéolithes. Applications dans l'adsorption du cuivre. These de doctorat, Université d'Oran, Algerie, 2011.
- [27] Li J. M., Meng X. G, Hu C. W, Du J, Adsorption of phenol, p-chlorophenol and pnitrophenol onto functional chitosan. Bioresour. Technol, 100 (2009) 1168–1173.
- [28] Ayer B., Elvan Y., Nesrin H., Evaluation of chitosan as potential medical iron (III) ion adsorbent, Turk. J. Med. Sci, 30 (2000) 341-348.
- [29] Grégorio C., Pierre-Marie B., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies. Prog. Polym. Sci. (2007).
- [30] Hassen Nasri, Développement de nouvelles membranes de filtration à base de coproduits et purification de l'acide phosphorique, Thèse de doctorat en chimie, Faculté des Sciences de Sfax.(2015).
- [32] Naceur M.W Cours techniques séparatives par les procédés membranaires .université de Saad Dahleb-Blida 1.

- [33] Saidou Nourou DIOP, Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile , thèse de doctorat en chimie, microbiologie et traitement de l'eau, Faculté des Sciences et Techniques (2010).
- [34] Walha K., Ben Amar R., Quemeneur F., Jaouen P., Déminéralisation des eaux saumâtres du Sud Tunisien par électrodialyse ou par osmose inverse, Journal de la Société Chimique de Tunisie, 9 (2007) 133-142
- [35] Ming-YongZhou, Li-FengFang,Chuang-ChaoSun,Chun-ErLin, Bao-KuZhu,Jiang-HuaChen, Pore size tailoring fromultrafiltration to nanofiltration with PVC-g-PDMA via rapid immersion thermal annealing, Journal of membrane science, 572(2019) 401-409.
- [36] Khettal N., Contribution à la synthèse d'une membrane à base d'argile pour le traitement des effluents liquides,Thèse de doctorat, Tlemcen, Algérie.
- [37] TaoualitN., Techniques membranaires de l'extraction-concentration-récupération des espèces métalliques et organiques. Application aux traitement des eaux, Thèse de Doctorat, 2018, Blida1,Algérie
- [38] Kebiche Senhadji, O, Sahi, S., Kahloul, N., Tingry, S., Benamor, M., Sera, P., "Extraction du Cr (VI) par membrane polymère à inclusion", Sciences et Technologie A, Volume B, n° 27, (Juin 2008), 43-50.
- [39] Djelad A. Préparation des matériaux composites Chitosane-Zéolithes. Applications dans l'adsorption du cuivre. Thèse de doctorat, Université d'Oran, Algerie, (2010/2011).
- [40] Hong P. Z., Li S. D. Ou C. Y., Li C. P., Yang L., Zhang C. H., thermogravimetric Analysis of Chitosan. Journal of Applied polymer Science, 105 (2007) 547-551.
- [41] Chuang W. Y. Young .T. H. Yao C. H. Chiu W. Y. properties of the poly (vinyl alcohol) /chitosane blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro, Biomaterials 20 (1999) 1479-1487.
- [42] Yang J. M. Huang M.J. Huang, Yeh .T.S. Preparation of poly (acrylic acid) modified polyurethane membrane for biomaterial by UV radiation without degassing, J. Biomed. Mater. Res. 45 (1999)133-139.

- [43] Peniche C. Arguelles-Monal W. Arguelles-Monal, N. Davidenko, R. Sastre, A. Gallardo, Roman J. S., Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and inter polymer complexation, *Biomaterials* 20 (1999) 1869-1878.
- [44] Yeom C.K., Lee, K.H., pervaporation separation of water –acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde, *J. Membr. Sci.* 109 (1996) 257-265.
- [45] Barreiro-Iglesias, R. Coronilla. R. Concheiro. A, Alvarez-Lorenzo, C: Preparation of chitosan beads by simultaneous cross-linking/insolubilisation in basic pH behaviour. *European Journal of Pharmaceutics Sciences* Varma AJ, Deshpande SV, Kennedy JF. Metal complexation by chitosan and its derivatives. *Carbohydr Polym* 2004;55:77–93. 7-84. 24 (2005) 7 (24).
- [46] Berger J. Reist, M., Mayer J.M., Felt O. Peppas, N.A. Gurny R.: Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosane hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004) 19-34.
- [47] Baroni P. P. Vieira, R.S Meneghetti, E. da Silva. M.G.C., Beppu M.M: Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes, *J. Hazard. Mater.* (2007).
- [48] Ngah W.S, Endud, C.S. Mayanar, R *React. Funct. Polym.* 50 (2002) 181.
- M.S. Chiou, H.Y. Li Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads *Chemosphere* 50 (2003) 1095–1105.
- [49] Beppu M.M, Vieira, R.S. Aimoli, C.G. Santana C.C. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. *Journal of Membrane Science* 301 (2007) 126–130.
- [50] Hsien, T.Y., Rorrer, G.L. Effects of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosane beads. *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 2455-2475.
- [51] Attou, M., Contribution à l'étude systématique de la Synthèse, la Dégradabilité et la Caractérisation du TBP, Haut-commissariat à la recherche (1986), Alger.

[52] Bennacer Nour el Houda KEBAILI Mouna Étude de l'activité du chitosane à base de l'exosquelette de crevette rouge dans l'inhibition de la corrosion acide d'un acier ordinaire.

[53] Gririfa Soufyane et Bourkaib Camilia, Formulation d'une suspension médicamenteuse à libération prolongée, Master en génie des procédés, Spécialité Génie chimique, Université de Blida 1 (2016).

[54] Elias Assaad; Etude du processus de coagulation-floculation du système montonorillonire-chitosane dans l'élimination de métaux de transition; Université du Québec à Montréal.

[55] Ngah W.S.W and Fatinathan .S: adsorption of cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan –GLA beads and chitosan – alginate beads. Chemical engineering journal, 143,62,72. 2008.

[56] Cho, y. Jang W. J, et al. Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins. Biomacromolecules 1 (4): (2000)609-614.

[57] Solomons, T. W. G. Fryhle C. B Chimie organique (trad. de la i ème Éd. adap. de N. Voyer). Montréal, Modulo Éditeur(2000).

Web références :

[4]<https://www.greelane.com/fr/science-technologie-math%C3%A9matiques/science/what-is-a-polymer-820536>.

[32] https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-fonctionnement-dune-membrane-permselective-GQ-Lu-et-al-105_fig5_249991198.

Annexe A



Figure 3.2. montage représente l'étape de déprotéinisation de chitine.

Annexe B

Tableau 5 : Préparation des échantillons pour la courbe d'étalonnage.

[c] mol/l	5	10	15	20	25	30
V2	0.5	1	1.5	2	2.5	3
Abs	0.065	0.19	0.23	0.26	0.34	0.41

La Courbe d'étalonnage est illustrée sur la figure ci-dessous

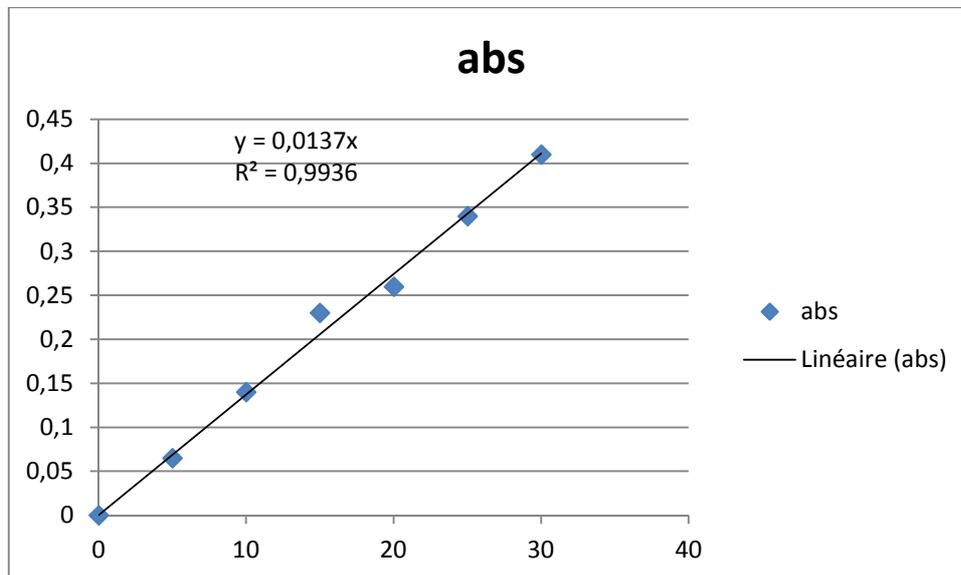


Figure 5 : courbe d'étalonnage de bleu méthylène.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre travail était, à l'origine, de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crevettes) en vue de les utiliser dans la dépollution des rejets industriels. Le chitosane obtenu par cette voie possède un degré de désacétylation appréciable, cependant encore à un taux assez faible pour nous permettre d'obtenir des membranes.

Les membranes de chitosane réticulées par le glutaraldéhyde ont montré une bonne capacité de gonflement, la multiplication des liens entre les chaînes du polymère cristallise sa structure et réduit l'accès à son réseau interne.

L'élaboration de membranes liquides-gels MLG à partir des films polymériques à base de chitosane en présence d'agent réticulant TBP en vue de leurs applications dans le traitement des milieux aqueux a fait l'objet du présent travail.

La préparation des membranes liquides-gels extractantes est simple, puisqu'il suffit de plonger le polymère dans une solution organique d'extractant.

Ces dernières membranes ont montré également une meilleure capacité de gonflement.

Finalement, à partir des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer que le chitosane peut être utilisé comme un bon support polymérique dans l'extraction des substances organiques grâce à son faible coût, il présente de meilleures caractéristiques.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes en termes d'application les membranes utilisées pour traiter des effluents liquides réels, d'étude d'autres méthodes de caractérisations physico-chimiques des membranes tels que la microscopie électronique à balayage (MEB), d'étude d'autres techniques de modification du chitosane à fin d'améliorer la capacité d'extraction, une étude approfondie sur les membranes à base des nanoparticules et enfin établir un plan d'expérience qui permettra d'optimiser les paramètres qui influencent l'extraction.

Annexe A



Figure 3.2 l'étape de déprotéinisation de chitine.

Annexe B

Tableau 5 : Préparation des échantillons pour la courbe d'étalonnage.

[c] mol/l	5	10	15	20	25	30
V2	0.5	1	1.5	2	2.5	3
Abs	0.065	0.19	0.23	0.26	0.34	0.41

La Courbe d'étalonnage est illustrée sur la figure ci-dessous

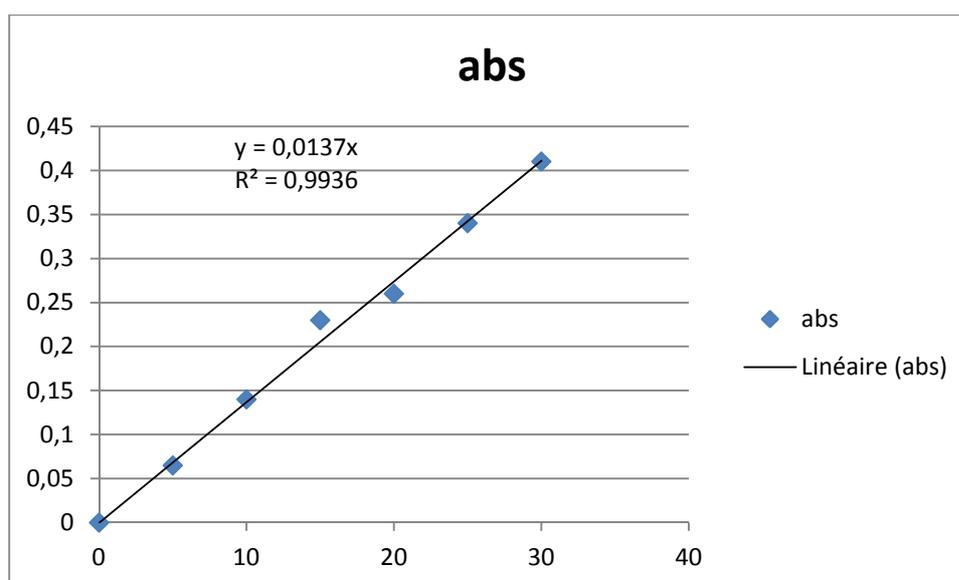


Figure 5 : courbe d'étalonnage de bleu méthylène.

