

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

UNIVERSITE Saad Dahlab-Blida1

Faculté de technologie



Master en Génie des procédés

Option : Génie de l'Environnement

Thème de mémoire

Essais de valorisation d'un sous-produit de la pêche (beta chitosane) pour une utilisation dans l'élimination de nitrate des eaux usées.

Présenté par :

- Maarouf Ismahane
- Trikaoui Dalila Sabrina

Encadré par :

- M_{me} Laribi Hassiba
- CO-promoteur :**
- M_r Boulhabel Elias

Année universitaire : 2021/2022

R emerciements

En premier lieu, je tiens à remercier ALLAH le tout Puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donnée la force et la volonté pour finaliser ce travail

Nos profonds remerciements s'adressent particulièrement à notre encadrant Mme LARIBI HASSIBA pour son aide et ses conseils et à notre co-encadreur Mr Boulhabel elias de nous avoir prodiguée tout au long de notre travail et pour sa disponibilité

On remercie infiniment l'ingénieure de laboratoire M_r mourad

D édicacés

*-Je dédie ce modeste travail à ma chère mère
et mon cher père.*

-A mes sœurs: layla , amina et naama .

-A mes frères : mohamed , djilali et hamza

Ismahane

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

DEDICACE

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Introduction générale2

CHAPITRE I synthèse bibliographique

I.1. Les eaux usées.....5

I.1.1. Définition des eaux usées.....5

I.1.2. Différentes catégories d'eaux usées.....5

I.1.2.1 Eaux usées domestiques.....5

I.1.2.2. Eaux usées urbaines.....5

I.1.2.3. Eaux usées industrielles.....5

I.1.3.Impacts sur l'environnement.....6

I.1.3.1. Sur la santé :.....6

I.1.3.2.Sur le sol :.....6

I.1.3.3.Sur les cultures :.....6

I.1.3.4. Maladies à transmission hydriques (MTH).....7

I.1.3.5.Sur l'atmosphère.....7

I.1.4.Composition des eaux usées.....7

I.1.4.1.Matières en suspension.....7

I.1.4.2. Micropolluants organiques et non organiques.....7

I.1.4.2.1 Eléments traces.....8

I.1.4.2.2 Micropolluants organiques.....8

I.1.4.3.Substances nutritives.....8

I.2. Les Nitrate.....8

I.2.1. Propriétés physico-chimiques.....8

I.2.2. Source de contamination.....	9
I.2.3. Origine des nitrates dans les eaux.....	10
I.2.4. Les effets des nitrates.....	10
I.2.4.1. Effets sur l'organisme et risques sanitaires.....	10
I.2.4.1.1. La méthémoglobinémie.....	10
I.2.4.1.2. Autres effets.....	11
I.2.4.2. Effet sur l'environnement.....	11
I.2.4.2.1. Eutrophisation.....	11
I.2.4.2.2. Marées vertes.....	12
I.2.5. LES NITRATES EN ALGERIE.....	13
I.3. Chitine et chitosane.....	14
I.3.1.Introduction.....	14
I.3.2.Historique.....	14
I.3.3. Les sources de la chitine et du chitosane.....	15
I.3.4.Structure chimique du chitosane.....	17
I.3.5. Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane.....	18
I.3.5.1.Déminéralisation.....	18
I.3.5.2.Déprotéinisation.....	18
I.3.5.3.La décoloration.....	18
I.3.6.préparation de chitosane a partir de chitine (processus de désacétylations).....	18
I.3.7.Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et du chitosane.....	21
I.3.7.1.Le degré de désacétylation (DDA).....	21
I.3.7.2.La viscosité.....	21
I.3.7.3.Solubilités.....	22
I.3.7.4.Cristallinités.....	23
I.3.8.Les propriétés du chitosane.....	24
I.3.8.1.Propriétés biologiques.....	24

I.3.8.2.Propriétés physico-chimiques.....	24
I.3.8.3.Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide.....	24
I.3.9.Modification du chitosane.....	24
I.3.9. 1.Modifications physiques.....	25
I.3.9. 2. Modifications chimiques.....	25
I.3.10. Applications générales du chitosane.....	26
I.3.10. 1.Agriculture.....	26
I.3.10. 2.Technologie biomédicale.....	26
I.3.10. 3.Biotechnologie.....	26
I.3.10. 4.Chimie industrielle.....	26
I.3.10. 5.Cosmétique.....	26
I.3.10. 6.Industrie alimentaire.....	26
I.3.10. 7.Domaine pharmaceutique.....	26
I.3.10. 8.Autres.....	26
I.3.11. Applications du chitosane dans le domaine de traitement des eaux.....	27
I.3.12. les avantages et inconvénients de chitosane.....	30
I3.12.1 Avantages.....	30
I.3.12.2 Inconvénients.....	30

CHAPITRE II : méthodes et caractérisations

II.1. Produits et Matériels.....	32
II.1.1 les produits.....	32
II.1.2.Le matériel.....	32
II.2.méthode.....	33
II.2.1.Préparation de la matière première.....	33
II.2.2.Procédé d'extraction de la chitine à partir des plumes de calamar.....	33
a)Déminéralisation.....	34

b)Déprotéinisation.....	34
c)Blanchiment.....	34
d) désacétylation.....	35
II.2.3. préparation des billes de chitosane.....	35
• La gélification.....	35
• La formation des billes de chitosane.....	36
II.2.4. Dosage des nitrates.....	36
II.2.4. 1.Principe.....	36
II.2.4.2.Réactif (solution de réserve).....	37
-solution de soude 1N.....	37
-solution de sulfate de cuivre.....	37
-solution d'hydrazine a0.1M.....	38
-solution d'acide sulfanilique.....	38
-solution &-naphthylamine.....	39
-solution d'E.D.T.A.....	39
-solution d'acetate de sodium.....	40
-solution mère de nitrate a 1000mg/l.....	40
-solution étalons.....	40
II.2.4.3.Préparation des solutions de travail.....	41
a)mélange réducteur à préparer au moment de l'emploi.....	41
b) solution de soude à 0.05M.....	41
c) mélange colorant (conserver en flacon brun).....	41
II.2.4.4. Mode opératoire.....	42
II.2.5.caractérisation de chitosane.....	42
II.2.5.1.le poids moléculaire.....	42
II.2.5.2.Degré de désacétylation.....	43
II.2.5.3.Point de charge nulle (pHpzc).....	43

II.2.6.caractérisation des billes de chitosane.....	44
II.2.6.1.procédé d'adsorption en batch.....	44
II.2.6.2. influence du temps de contact.....	45
II.2.6.3. influence de la dose de l'adsorbant.....	45
II.2.6.4. influence de PH.....	46
II.2.7. Méthode d'analyses.....	46
II.2.7.1 la spectrophotométrie ultra violet (UV-visible).....	46
➤ Les conditions d'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible.....	47
II.2.7.2.spectroscopie infrarouge.....	47
➤ Application de l'infrarouge.....	48
II.2.7.3.La microscopie électronique à balayage.....	48

Chapitre III : Résultat et discussion

III.1.La masse de la chitine et chitosane.....	50
III.2. Détermination du poids moléculaire.....	50
III.3. Détermination du degré de désacétylation.....	50
III.4.Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR).....	51
III.5.Caractérisation par la microscopie électronique à balayage.....	52
III.6.Point de charge nulle de chitosane.....	53
III.7.Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption.....	53
➤ Effet de temps a différente PH.....	53
➤ Capacité d'adsorption des billes de Chitosane.....	55
➤ Effets de la masse des billes.....	56
Conclusion.....	59

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Eutrophisation d'un lac.....	12
Figure I.2: Individus de grande dimension d'Ulva armoricana, en suspension dans l'eau	13
Figure I.3 : Structure chimique du chitosane.....	17
Figure I.4 : Structure chimique de la chitine et du chitosane.....	17
Figure I.5: Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation alcaline (NaOH à 40%).....	19
Figure I.6: Conversion enzymatique de la chitine en chitosane par l'enzyme la désacétylase (CDA.EC 3.5.1.41).....	19
Figure I .7 : Méthode de production de la chitine et du chitosane.....	20
Figure I.8: Mécanisme proposé pour la solubilisation de la chitin.....	22
Figure I. 9 : Différentes formes de chitosane	25

Chapitre II

Figure II.1 : plume de calamar séchée et broyée.....	33
Figure II.2 : étape de déprotéinisation.....	34
Figure II.3 : préparation de gel.....	35
Figure II.4 : les billes de chitosane.....	36
Figure II.5 : solution de soude.....	37
Figure II.6 : solution de sulfate de cuivre.....	37
Figure II.7 : solution d'hydrazine.....	38
Figure II.8 : solution d'acide sulfanilique.....	38
Figure II.9 : solution &-naphthylamine.....	39
Figure II.10 : solution d'E.D.T.A.....	39
Figure II.11 : solution étalons.....	40
Figure II.12 : mélange réducteur.....	41

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Composants majeurs typique d'eau usée domestique.....	7
Tableau 1.2: Les principales sources de chitine d'après MATHER et NARANG.....	16
Tableau I.3: Arrangements des chaînes dans les trois formes de chitine.....	23
Tableau I. 4 : Adsorption des colorants par des adsorbants à base de chitosane.....	28
Tableau I .5 : Adsorption des éléments traces métalliques par des adsorbants à base de chitosane.....	29
Tableau I. 6 : Adsorption d'autres types de polluants par des adsorbants à base de chitosane.....	30

Chapitre II

Tableau II .1 : la masse, le temps et le volume utilisé.....	45
Tableau II .2 : les quantités de masse varient.....	45
Tableau II .3 : le pH varie.....	46

Chapitre III

Tableaux III. 1 : effet de temps dans pH=4.....	53
Tableaux III.2 : effet de temps dans pH=7.....	53
Tableaux III.3 : Capacité d'adsorption des billes de Chitosane.....	55
Tableaux III.4 : Effets de la masse des billes.....	56
Tableaux III.5 : Les résultats des calculs de la capacité intrinsèque d'adsorption des billes.....	57

Liste des abréviations et symboles

DA: degré d'acétylation.

Da: dalton.

DDA : degré d'acétylation.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

kDa : Kilo Dalton.

MES : Matière en suspension.

pH : potentiel d'hydrogène.

UV: ultra-violet.

a : constante de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.

K : constante de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada.

[η]: viscosité intrinsèque de la solution.

η : viscosité de la solution

η_0 : viscosité de solvant pur

η_{sp} : Viscosité spécifique.

η_{inh} : Viscosité inhérente.

β : sucre dans sa forme cyclique dont le groupement hydroxyle attaché au carbone anomérique est en position équatoriale.

M : Masse moléculaire

t : temps.

C : concentration

A : Absorbance.

V : Volume

°C : degré Celsius

Résumé

L'application des matériaux à base de biopolymères en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux a suscité une attention considérable ces dernières années.

L'objectif de ce travail porte sur la synthèse des billes à base de chitosane et l'élimination d'un polluant présentes dans l'eau par adsorption sur des biomatériaux, la chitine a été extraite des plumes de calamar puis transformée en chitosane par désacétylation.

Le chitosane ainsi synthétisé a été caractérisé et ses principales caractéristiques tel que le DDA, le poids moléculaire ont été déterminé selon les méthodes : spectroscopie Infrarouge (FTIR) et le viscosimètre.

L'étude des effets de quelques paramètres opératoire (temps de contact, pH, masse de l'adsorbant) qui affectent le processus d'adsorption montre que le pourcentage d'adsorption de nitrate sur le chitosane (bille de chitosane) est 4.75% à pH=7 et pH=4.

Mot clés : biopolymère, chitine, chitosane.

ملخص

حظي تطبيق المواد القائمة على البوليمر الحيوي كمادة ماصة في معالجة المياه باهتمام كبير في السنوات الأخيرة.

يتعلق الهدف من هذا العمل بتركيب حبيبات الكيتوزان والقضاء على الملوثات الموجودة في الماء عن طريق الامتزاز على المواد الحيوية ، تم استخراج الكيتين من القشرة الداخلية للحبار ثم تحويله إلى كيتوزان عن طريق نزع الأسيتيل.

تم تمييز الكيتوزان الذي تم تصنيعه بهذه الطريقة وتم تحديد خصائصه الرئيسية مثل DDA والوزن الجزيئي وفقاً للطرق: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومقياس اللزوجة.

أظهرت دراسة تأثيرات بعض معاملات التشغيل (زمن التلامس ، ودرجة الحموضة ، وكتلة المادة الماصة) التي تؤثر على عملية الامتزاز أن نسبة امتصاص النترات على الكيتوزان (حبة الكيتوزان) هي 4.75% درجة حموضة = 7 ودرجة حموضة = 4.

الكلمات المفتاحية: البوليمر الحيوي ، الكيتين ، الشيتوزان

Abstract

The application of biopolymer-based materials as adsorbents in water treatment has received considerable attention in recent years.

The objective of this work relates to the synthesis of chitosan-based beads and the elimination of a pollutant present in water by adsorption on biomaterials, chitin was extracted from squid feathers then transformed into chitosan by deacetylation .

The chitosan thus synthesized was characterized and its main characteristics such as DDA and molecular weight were determined according to the methods: infrared spectroscopy (FTIR) and the viscometer.

The study of the effects of some operating parameters (contact time, pH, mass of the adsorbent) which affect the adsorption process shows that the percentage of nitrate adsorption on chitosan (chitosan bead) is 4.75% a pH = 7 and pH = 4.

Key words: biopolymer, chitin, chitosan.

Introduction générale

Introduction générale

Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale, en particulier dans les pays en voie de développement. Parmi ces sources de pollution, la production des eaux polluées, souvent rejetées dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable, provoque une dégradation de la qualité physico-chimique et biologique de ce milieu et génère de nombreuses maladies hydriques (document OMS, 1989 ; Document PNUD, 2006) et des problèmes importants de santé (Abid, 2009).

Par ailleurs, de nombreux travaux ont été menés afin d'éliminer, par voie physico-chimique ces polluants et la matière en suspension présents dans ces eaux (Edline, 1993 ; Rezeg et Achour, 2005). Les procédés suivis ont nécessité plusieurs étapes de traitement ainsi que l'utilisation des produits chimiques tels que le chlorure de fer, le sulfate d'alumine et les polymères synthétique (Document OMS, 1989) qui ont cause des effets néfastes sur la santé humaine.

Les recherches ont été orientées, depuis quelques années, vers les produits chitineux, un polymère naturel de haut poids moléculaire, formé d'unités de N-acétylglucosamine. En particulier, le chitosane produit par désacétylation de la chitine issue de la valorisation des déchets de crustacés apparait le plus attractif économiquement dans le traitement des eaux (Arai et al ; 1968). Grace à ses propriétés intrinsèques. Son abondance en plus de sa biodégradabilité et sa non toxicité. C'est un excellent flocculant (zemmouri , 2008). Ces propriétés sont primordiales ou la protection de l'environnement joue un rôle important.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés de valorisation d'un sous produits de la pêche (beta chitosane) pour une utilisation dans l'élimination de nitrate des eaux usées.

Ce mémoire est structuré en trois parties :

1. Une partie théorique organisée en deux chapitres :
 - Etude de la chitine et du chitosane : sources, structures chimiques, caractéristique applications (chapitre 1).
 - Mode de préparation de la chitine et du chitosane, méthodes de caractérisation du chitosane (chapitre 2).
 - Application des biopolymères dans les procédés de l'élimination de nitrate (chapitre 2).
2. Une partie expérimentale qui comporte les étapes suivantes :
 - consacrée aux matériels et méthodes.
 - préparation de chitosane et les billes de chitosanes.
 - caractérisation de chitosane par la détermination du degré de désacétylation (DDA), du poids moléculaire.

- application de ces chitosanes dans l'élimination de nitrate dans les eaux usées .dans ce cas, différentes doses ont été utilisées dans effet de temps et effet de ph et effet de masse.
- puis analyses physico-chimiques.

3. le dernier chapitre (chapitre 3) est réservé à la présentation des résultats ainsi qu'aux interprétation et discussion.

Chapitre I : partie bibliographique

I.1. eaux usées

I.1.1. Définition des eaux usées

Une eau usée appelée encore eau résiduaire ou effluent est une eau qui a subi une détérioration après usage. La pollution des eaux dans son sens le plus large est défini comme « Tout changement défavorable des caractéristiques naturelles (biologiques ou physico-chimiques) dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines » (**Bettache, 2013**).

I.1.2. Différentes catégories d'eaux usées

Suivant l'origine des substances polluantes on peut les diviser en trois grands rangs:

I.1.2.1 Eaux usées domestiques

Désigne les eaux résiduaires qui proviennent des différents usages domestiques, Qui contiennent des matières minérales et des matières Organiques. Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et les matières Organiques constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses (formés de Carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote, et dans certains cas d'autres corps tels Que soufre, phosphore, fer, etc.) La composition de ces eaux est à peu près la même pour toutes les habitations (**Boumont, et al, 2004**).

I.1.2.2. Eaux usées urbaines

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de Ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours publiques).

Les eaux qui ruissellent entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organiques tel que : La terre, les limons, les boues, les silts, les sables, les déchets végétaux Et toute sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides venant des Jardins, détergents utilisés pour le lavage des cours, des voies publiques, des automobiles, Débris microscopique de caoutchouc venant de l'usure des pneumatiques des véhicules (**Desjardins, 1997**).

I.1.2.3. Eaux usées industrielles

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique et urbaines sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, laboratoire d'analyses médicales, etc.

La variété des eaux usées industrielles est très grande, certains de ces eaux sont toxiques pour la flore et la faune aquatique, ou pour l'homme, ce qui mène a bien distingué les eaux résiduaires des liquides résiduaires de certaines industries (**Edline, 1979**). Les rejets industriels peuvent donc suivre trois voies d'assainissement (**Baumont, et al, 2004**).

- ils sont directement rejetés dans le réseau domestique.
- ils sont prétraités puis rejetés dans le réseau domestique.
- ils sont entièrement traités sur place et rejetés dans le milieu naturel.

I.1.3.Impacts sur l'environnement :

L'augmentation des volumes de rejets et les flux polluant font que le pouvoir auto-épurateur des eaux de surface devient largement insuffisant pour recevoir toutes les eaux d'égouts sans causer des effets néfastes sur la sante, le sol et la couverture végétale (RIJNART ,1990).

I.1.3.1. Sur la santé :

L'identification de risque éventuel est liée à la présence d'un large spectre de pathogènes intestinaux dans les eaux usées. Ainsi l'isolement de ces derniers, dans l'environnement (eau, sol, végétaux.....) est souvent pris comme risques pour la santé des populations avoisinantes. (BOUTIN, 1981) Par ailleurs la transmission des pathogènes et l'intoxication par les substances chimiques peuvent avoir lieu selon deux modes :

- par contact direct : avec les eaux usées : c'est le cas des ouvriers agricoles.
- par contact indirect : lors de l'ingestion des aliments qui fixent et amplifient le risque apporté par les eaux usées. Dans le milieu continental, le risque est souvent indirect, par la contamination des aliments irrigués par les eaux usées brutes, notamment se consommer crue.

En effet le risque sanitaire d'une réutilisation des eaux usées brutes peu se situé à deux niveaux :

- Un risque réel et effectif : c'est le risque de contracter la maladie ;
- Un risque théorique et potentiel : il représente une étape d'identification des risques mais il ne peut pas assimiler un risque réel. (OMS, 1989)

I.1.3.2.Sur le sol :

Les propriétés du sol peuvent être modifiées par les pratiques d'épandage. La connaissance du SAR (Rapport d'Absorption du Sodium) de l'effluent, est alors importante. Il y a un danger si le SAR approche de la valeur de 10 (DEGREMONT, 1989). Outre la perte de sa structure par l'apport de fortes quantités en sodium et/ou en autres élément salinisant, le sol peut être le siège d'accumulation d'élément traces au niveau des premières couches à cause de leur mobilité réduite ; ce qui peut conduire à la déstabilisation des équilibres biologiques et donc à la stérilisation progressive du sol. (JELLAL, 1996)

I.1.3.3.Sur les cultures :

Parmi les problèmes qui peuvent se poser par l'utilisation des eaux usées à des fins agricoles, celui de la salinité .Dès l'instant où l'accumulation des sels dans la zone racinaire atteint une concentration, on assiste à une baisse de rendement ou arrêt de la croissance du végétal. Cette action inhibitrice est attribuée à :

- L'augmentation de la pression osmotique qui entraine la diminution ou l'arrêt de l'absorption de l'eau ;
- L'accumulation de certains ions (Cl-, Na+.....), au niveau des feuilles de la plante après assimilation qui se traduit par des effets toxiques. De même, un excès en azote peut causer un retard de maturation et une grande sensibilité aux maladies.(AYERS & WESTCOT , 1985)

I.1.3.4. Maladies à transmission hydriques (MTH) :

Dans la nature l'eau n'est pas toujours source de vie, loin s'en faut. Elle véhicule nombre de micro-organismes, bactéries, virus et protistes en tout genre, qui y vivent et s'y développent, ainsi que le nombre de parasites dont les hôtes ont besoin d'eau pour vivre ou se reproduire.

I.1.3.5. Sur l'atmosphère :

La collecte et le traitement des eaux usées entraînent également le rejet dans l'atmosphère de certains produits chimiques volatils, notamment le méthane, le dioxyde de carbone, d'oxyde d'azote, de sulfure d'hydrogène, de thiol, du chlore (s'il est utilisé dans le processus de traitement).

Divers produits chimiques peuvent également être libérés dans l'atmosphère mais en quantités moins élevées. (RODIER, 2005)

I.1.4. Composition des eaux usées :

La composition des eaux usées illustré dans le tableau N°1, est extrêmement variable en fonction de leur origine.

Tableau I.1: Composants majeurs typique d'eau usée domestique (Baumont, et al, 2004).

Constituants	concentration (mg/l)		
	Fort	Moyen	Faible
Solides totaux	1200	700	350
Solides dissous (TDS)	850	500	250
Solides suspendus	350	200	100
Azote (N)	85	40	20
Phosphore (P)	20	10	6
Chlore	100	50	30
Alcalinité (en CaCO ₃)	200	100	50
Graisses	150	100	50
DBO ₅	300	200	100

I.1.4.1. Matières en suspension :

Les matières en suspension sont en majeure partie de nature biodégradable, la plus grande part des micro-organismes pathogènes contenus dans les eaux usées est transportée par les MES. Elles donnent également à l'eau une apparence trouble, un mauvais goût et une mauvaise odeur. Cependant, elles peuvent avoir un intérêt pour l'irrigation des cultures (Faby, 1997).

I.1.4.2. Micropolluants organiques et non organiques

Les micropolluants sont des éléments présents en quantité infinitésimale dans les eaux usées, a voie de contamination principale, dans le cas d'une réutilisation des eaux usées épurées, est l'ingestion, C'est la contamination par voie indirecte qui est généralement préoccupante. Ainsi, certains micropolluants, comme les métaux lourds ou les pesticides, peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants, et notamment dans les plantes cultivées. Il peut donc y avoir une

contamination de la chaîne alimentaire et une concentration de ces Polluants dans les organismes (**Baumont, et al, 2004**).

I.1.4.2.1 Eléments traces

Les métaux lourds que l'on trouve dans les eaux usées urbaines sont extrêmement nombreux ; les plus abondants sont le fer, le zinc, le cuivre et le plomb. Les autres métaux (manganèse, aluminium, chrome, arsenic, sélénium, mercure, cadmium, molybdène, nickel, etc.) Sont présents à l'état de traces (**Cauchi, et al, 1996**).

I.1.4.2.2 Micropolluants organiques

Les micropolluants d'origine organique sont extrêmement nombreux et variés, ce qui rend difficile l'appréciation de leur dangerosité. Ils proviennent de l'utilisation domestique de détergents, pesticides, solvants, et également des eaux pluviales : eaux de ruissellement sur les terres agricoles, sur le réseau routier, etc. Ils peuvent aussi provenir de rejets industriels quand ceux-ci sont déversés dans les égouts ou même des traitements de désinfections des effluents par le chlore (**Xanthoulis, 1993**).

I.1.4.3.Substances nutritives

L'azote, le phosphore, le potassium, et les oligo-éléments, le zinc, le bore et le soufre, indispensables à la vie des végétaux, se trouvent en quantités appréciables, mais en proportions très variables par rapport aux besoins de la végétation, dans les eaux usées épurées ou non. D'une façon générale, une lame d'eau résiduaire de 100 mm peut apporter à l'hectare :

- De 16 à 62 kg d'azote,
- De 2 à 69 kg de potassium,
- De 4 à 24 kg de phosphore,
- De 18 à 208 kg de calcium,
- De 9 à 100 kg de magnésium,
- De 27 à 182 kg de sodium (**Faby, 1997**).

I.2. Les Nitrate

I.2.1. Propriétés physico-chimiques:

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de 62g/Mol. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- NO_3^- . Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique. (Santé Canada, 1992)

Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau ; ils migrent donc aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent ce que les plantes peuvent utiliser.

Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre,

de formule KNO_3), le nitrate de sodium (NaNO_3), le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés.

Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques. (Adam, 1980)

I.2.2. Source de contamination :

En raison de la stabilité de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates, donc elles sont des sources potentielles de ce dernier. (Adam, 1980 ; Egboka, 1984). Résidus de la vie, animale et humaine, les nitrates sont présents dans le sol à l'état naturel.

Cependant une pollution aux nitrates est tout de même à déplorer. Les origines en sont diverses :

- D'une part, on constate qu'une proportion non négligeable soit 55% provient des rejets de nitrates liés aux activités agricoles. On trouve en tête de liste l'utilisation d'engrais dans les cultures. Les plus fortes teneurs s'observent soit dans les zones de cultures céréalières et maraîchères, soit dans les zones d'élevage intensif où la production d'engrais de ferme épandue dépasse souvent les capacités d'épuration des sols et des cultures.

- Par ailleurs, 35% concernent les activités domestiques avec pour principal acteur les déjections humaines et les fosses septiques.

- Enfin, 10% sont attribués aux activités industrielles avec notamment l'industrie alimentaire qui durant plusieurs années a utilisé les nitrites comme agents antimicrobiens, particulièrement pour prévenir le botulisme, dans les produits de salaison comme par exemple dans les viandes et les saucisses.

- L'industrie lourde détient aussi sa part de responsabilité avec les émissions de moteurs à combustion interne ; le nitrite de sodium utilisé comme agent anticorrosif dans les liquides de refroidissement ; le nitrate d'ammonium dans les blocs à geler et l'azote gazeux dans le soudage à l'arc.

- Dans l'industrie pharmaceutique, les nitrates et les nitrites sont essentiels à la synthèse de certains médicaments notamment le nitrate d'argent topique utilisé pour le traitement des brûlures, les antipaludiques, la nitroglycérine, les anti-diarrhéiques, les diurétiques, les antidotes pour les intoxications au cyanure et au sulfure d'hydrogène et les vasodilatateurs utilisés pour le traitement de la coronaropathie. (Mammeri, 2007).

I.2.3. Origine des nitrates dans les eaux :

Les nitrates existent dans les eaux à l'état naturel en absence de pollution. Leur concentration, alors, n'excède pas en général 3 mg/l à 5 mg/l dans les eaux superficielles et quelques mg/l dans les eaux souterraines. (Ould Ali, 2004).

La majorité de la pollution azotée de l'eau provient de l'agriculture. En agriculture, l'azote a un rôle bénéfique et il est utilisé volontairement. Mais dans le milieu aquatique c'est un résidu ou un excédent. L'agriculture serait donc responsable de 2/3 de la pollution azotée de l'eau, les usages domestiques 2/9 et l'industrie 1/9. Les apports d'azote dus à l'eau des rejets domestiques et industriels sont estimés à 340 000 t/an à 10 % près, tandis que les diverses activités agricoles en apportent 720 000 t/an, à 15% près.

I.2.4. effets des nitrates :

La présence d'ion nitrate dans les eaux engendre deux principaux impacts (Casellas, 2002) :

- 1- Sanitaire en étant cause potentielle de méthémoglobinémie et source de nitrosamines.
- 2- Ecologie en contribuant aux phénomènes d'eutrophisation.

I.2.4.1. Effets sur l'organisme et risques sanitaires :

Les nitrates ne sont pas toxiques en eux-mêmes. C'est leur transformation en nitrites et composés nitrosés (nitrosamines et nitrosamides) qui peuvent provoquer des troubles caractéristiques. (Ratel, 2002).

I.2.4.1.1. La méthémoglobinémie :

C'est l'effet le plus anciennement connu, et sûrement le seul scientifiquement prouvé, des nitrates. (Mammeri, 2007). La méthémoglobine est une forme d'hémoglobine qui ne permet pas le transport d'oxygène. Chez un individu normal, environ 0,8 % de l'hémoglobine se trouve sous forme de méthémoglobine. La méthémoglobinémie correspond à l'accumulation anormale de méthémoglobine, lorsqu'elle est trop importante, le transport de l'oxygène ne se fait plus correctement avec des conséquences plus ou moins graves. Les symptômes de cette maladie apparaissent lorsque le taux de méthémoglobine atteint 10 % avec les premiers signes de cyanose (coloration bleue de la peau). Lorsque la méthémoglobine dépasse 20 %, des signes plus sérieux se font jour, comme des maux de tête, vertiges, tachycardie, asthénie... Des troubles de conscience et des signes neurologiques suivent au-delà de 60 % et, à partir de 70%, l'intoxication peut-être mortelle. (L'hirondel, 1996).

Les personnes les plus menacées sont les nourrissons de moins de 6 mois car leur hémoglobine est plus facilement oxydable en méthémoglobine. Le pH de leur estomac est proche de la neutralité, les nitrates s'y transforment donc plus aisément en nitrites et leur alimentation à base d'eau et de légumes (carottes, épinard...) leur apporte beaucoup de nitrates. (Sades, 2010).

Notons aussi qu'il existe une enzyme qui régénère l'hémoglobine empêchant l'accumulation de méthémoglobine inactive, elle est appelée méthémoglobine-réductase ou NADH-cytochrome b5 réductase. Cependant, chez le nourrisson, cette enzyme est inactive d'où sa forte sensibilité.

I.2.4.1.2. Autres effets :

D'autres effets des nitrates sur l'homme sont supposés mais pour l'instant, aucun n'est scientifiquement prouvé.

◆ Les nitrosamines : ce sont le produit de réaction entre des dérivés des nitrates et certains acides aminés. Le caractère cancérigène de ces nitrosamines a été établi chez l'animal et est suspecté chez l'homme par extrapolation. (Bougherara, 2006).

- ◆ L'augmentation du risque de mort foetale
- ◆ L'augmentation du risque de malformation congénitale
- ◆ L'augmentation du volume de la glande thyroïde
- ◆ L'apparition plus précoce de l'hypertension artérielle

D'autres études épidémiologiques (National Toxicology Program, 2001) ont permis de constater une faiblesse de la reproduction et du développement chez les animaux à la suite d'une exposition à de très fortes doses de nitrites. (Banas, 2007).

Tout ceci n'est que suppositions, tantôt démontrées puis réfutées, le danger des nitrates reste à prouver malgré tout celui-ci ne viendrait pas de sa forme NO_3^- - mais d'une forme dérivée, le nitrite NO_2^- . (Levallois *et al.*, 1998).

I.2.4.2. Effet sur l'environnement :

L'effet principal des nitrates sur l'environnement consiste à favoriser la croissance végétale. Cet impact, qui peut apparaître bénéfique dans un premier temps, s'avère désastreux pour les écosystèmes aquatiques lorsque la prolifération végétale est poussée à l'excès. Il ya l'apparition du phénomène d'eutrophisation. (Danas, 2007).

I.2.4.2.1. Eutrophisation :

L'eutrophisation est décrite comme la dégradation particulière de la qualité des eaux calmes telles que les lacs, ce processus naturel est très lent : il peut s'étaler sur des siècles ou des millénaires, et parfois sur de plus longues périodes encore.

Les nitrates en excès dans l'eau sont une des causes, avec les phosphates, de l'eutrophisation des milieux aquatiques (Jacques Capblancq *et al.* 2002). Ce phénomène se manifeste par une prolifération massive de plantes et d'algues, qui réduisent la teneur en oxygène dans l'eau, parfois jusqu'à une teneur létale. L'eutrophisation devient un vrai problème dans la région des grands lacs en Amérique du nord, en Europe, en Mexique, dans la Nouvelle Zélande, au Maroc et dans d'autres pays. Les lacs sont devenus :

- verts et nauséabondes : Dégagement de H_2S , NH_3 , et du CH_4 néfastes pour les espèces vivantes, dû au développement des bactéries anaérobies,
- invivables pour les poissons à cause de la prolifération parfois massive des cyanobactéries
- malsains en tant qu'eau potable,

- La turbidité du milieu accentue de façon considérable l'appauvrissement en oxygène en empêchant la photosynthèse de s'effectuer et provoquant ainsi l'asphyxie de la faune et de la flore aquatique.

- inimaginables comme lieux de délasserment d'où la diminution de la fréquentation des touristes, (Idrissi, 2006).



Figure I.1 : Eutrophisation d'un lac. (Bachagha-Talhi, 2009).

I.2.4.2.2. Marées vertes :

C'est un type particulier d'eutrophisation marine côtière provoqué par un enrichissement excessif des eaux en nutriments. Il s'agit de la prolifération massive d'algues vertes, généralement du genre *Ulve*, au printemps et en été. Ces algues s'accumulent ainsi sur l'estran en quantité très importante. Plusieurs régions du globe ont été touchées par ce phénomène, on peut citer la lagune de Venise avec 500 000 t d'ulves sur 500 km² en 1987.

En France les neufs dixièmes des tonnages d'ulves ramassées chaque année proviennent de Bretagne. (Alain Ménesguen, 2003). Ce phénomène a les mêmes conséquences que pour l'eutrophisation en plus de répercussions sur le tourisme car les nuisances sont tous d'abord d'ordre visuel et olfactif, mais la putréfaction des tonnes d'ulves dégage de l'hydrogène sulfureux, non seulement nauséabond mais aussi néfaste pour les espèces vivantes du milieu incitant les touristes à fuir les plages touchées par la marée verte. (Sades, 2010).



Figure I.2: Individus de grande dimension d'*Ulva armoricana*, en suspension dans l'eau (Alain Ménesguen, 2003).

I.2.5. LES NITRATES EN ALGERIE : (Rapport du Secrétariat d'Etat d'Environnement, 1999 ; Ministère de l'Environnement Algérien, 2003).

L'Algérie comme tous les autres pays du monde, est touchée par ce fléau. Le problème des nitrates a fait son apparition dans plusieurs régions de notre pays. Une étude récente réalisée par l'Agence Nationale des Ressources Hydriques (ANRH) et l'université de Blida montre que dans la wilaya de Blida, la procédure de contamination des eaux a atteint un niveau critique. Les concentrations en nitrates ont été mesurées pendant une période (1990- 1993), ce qui a permis de déterminer les zones les plus touchées dans la région d'étude.

- La zone du haut Cheliff s'est avérée durant la période considérée la plus touchée avec des teneurs allant jusqu'à 270mg/l.

- La zone de Mitidja a fait l'objet d'un suivi de 1985-1993 lequel a montré que les parties Est centre de la Mitidja présentaient des teneurs notables en nitrate notamment dans la région Réghaia pour atteindre en 1993 une valeur de 200 mg/l. La partie ouest de la Mitidja ne présente quand à elle pratiquement aucun signe de pollution par les nitrates.

En 1990, l'ANRH a mené une campagne de mesure de la pollution de la nappe de Sidi Bel Abbas. Les eaux souterraines captées par des puits présentaient des teneurs en nitrate variant de 60 à 196mg/l. Les plus faibles mesures correspondaient à des zones de faible perméabilité des formations géologiques.

- Dans les trois cas cités ci-dessus, seuls quelques rares cas de mort de nourrissons par méthémoglobinémie ont été rapportés par les services d'hématologie.

- L'ANRH a également procédé en 1990 à la détermination des teneurs en nitrate au niveau de quelques barrages du nord algérien (Kheddara, Ghrib, Hamiz, Bouroumi et Derdeur) ainsi que certains oueds alimentant ces barrages (Harbil, Kheddara et Issar). Il a été observé que les plus fortes teneurs apparaissent en saison chaude (étiage) et pouvaient atteindre 56mg/l, mais

restaient globalement inférieures à la norme de l'OMS (50mg/l). Un risque d'eutrophisation des plans d'eaux a été rapporté.

- Une étude réalisée en 1992 montre que dans une région du pays dont l'écosystème est différent, le problème est le même. En effet, il a été mesuré dans la région de l'Oued des teneurs dépassant les 150mg/l.

- La pollution en nitrates représente un sérieux problème pour l'environnement à cause des rejets déversés dans les rivières et de l'utilisation excessive des engrais en agriculture. Le degré de pollution varie d'une zone à l'autre avec des teneurs qui dépassent parfois celles que préconise l'OMS. L'état actuel de pollution des nappes souterraines est le résultat de substances nitratées infiltrées quelques années auparavant, l'importance du temps de transfert dépendant de la profondeur de la nappe aquifère et de la structure de la roche. Les quantités d'engrais azotés employés n'ont guère diminué, voire ont augmenté – malgré la sensibilisation des agriculteurs – parce que les surfaces de terres dévolues aux labours ont progressé. (Derradji, Bousnoubra, Kherici, et *al.*, 2007).

I.3. Chitine et chitosane

I.3.1.Introduction:

Le chitosane est un polysaccharide formé des copolymères de glucosamine et Nacétylglucosamine. Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles.

Ce biopolymère est, de plus en plus, utilisé pour récupérer et éliminer des polluants présents dans les effluents (urbains et industriels) (**Crini et al., 2009**). Le chitosane présente de nombreuses propriétés physiques, chimiques et biologiques qui peuvent être mises à profit dans des procédés de décontamination des eaux comme l'adsorption, la coagulation/floculation et l'ultrafiltration membranaire (**Crini et al., 2009**). Cependant, avant d'utiliser ce polymère, il convient de connaître son origine, sa nature et ses principales caractéristiques

I.3.2.Historique:

En 1811, le professeur Henri Braconnot, a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon (**Kedou, 2008**). Il appela cette substance «<fungine>», en 1823 Odier a extrait un composé similaire, à partir de la cuticule de l'exosquelette d'un insecte (**Kurita, 1979**). En traitant une cuticule de coléoptère par de la potasse à chaud, il a obtenu un produit insoluble qu'il nomma chitine (mot grec qui signifie tunique ou enveloppe). Odier fut intrigué par le fait que les insectes et les champignons possédaient le même composant structural. En 1859, Rouget remarqua que la chitine modifiée, préparée à partir de la chitine traitée par de la potasse à chaud, était soluble dans des solutions aqueuses et les acides dilués. Cette propriété a alors été utilisée pour distinguer cette nouvelle substance de la chitine. Le nom chitosane a été introduit pour la première fois en 1894 par Hoppe – Seyler (**Vetter 2007**) mais la découverte du chitosane est néanmoins attribuée à Rouget (**Sannan et Kurita, 1976; Atkins, 1985**).

Bien que la chitine et le chitosane soient connus depuis le 18^{ème} siècle, les recherches ont réellement commencé à partir des années 1930.

A cet effet, on peut signaler les 9 brevets pris en 1936 par G.W. Rigby, employé de la société du pont de Nemours et Co (Tolaimate, 2003).

Cependant, les recherches ont véritablement démarré après la seconde guerre mondiale dès 1950 (Sannan et Kurita, 1976; Atkins, 1985; Tolaimate, 2003). Différentes raisons peuvent expliquer ces différents <<trous>> historiques (Sannan et Kurita, 1976; Rudall, 1969). En effet, les problèmes majeurs rencontrés dans la chimie de la chitine résident non seulement dans sa préparation et son mode d'extraction, mais également dans sa mise en œuvre liée à la difficulté de mise en solution du fait de son insolubilité (Mather et Narang, 1990; Weiss, 2003). A partir des années 1970, la chitine et le chitosane ont commencé à susciter un réel intérêt en raison notamment des grandes quantités de déchets que produisaient les conserveries américaines et japonaises, ont alors cherché à valoriser ces déchets et ont lancé les premiers programmes des recherches.

De nombreux brevets sur les procédés d'obtention de modification et d'utilisation de la chitine et du chitosane ont été déposés à cette époque. Le premier congré international a eu lieu en 1977 à Boston USA. Actuellement, ces biopolymères font l'objet de nombreuses recherches, tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué, et intéressent de nombreux domaines.

I.3.3. sources de la chitine et du chitosane:

La chitine est produite par les insectes (blattes, coléoptère, fourmis), les arachnides (scorpions, araignées), les animaux marins (crabes, crevettes, homards, langoustines, calamars) et les champignons (Rudall, 1969; Sannan et Kurita, 1976; Atkins, 1985; Muzzareli, 1986; Hudson et Jekins, 2003).

Dans le règne animal, la chitine est un élément de soutien des téguments de certains invertébrés (insectes, crustacés, mollusques, nématodes). On la retrouve en particulier dans la composition de leur cuticule, et à un degré moindre au niveau de la paroi intestinale, du tube digestif, des trachées, des tendons musculaires et du squelette interne. Cette cuticule contient également des protéines, des lipides et du carbonate de calcium. En réalité, les structures chitineuses ne sont jamais constituées de chitine seule; elle est généralement complexée à des protéines sous la forme de glycoprotéines, ce qui confère des propriétés de rigidité (ou de souplesse) aux cuticules. La chitine est également un constituant majeur des endosquelettes de céphalopode comme les sèches et les calamars. Au niveau des autres règnes biologiques, elle est signalée dans les parois cellulaires des champignons et de certaines algues chlorophycées.

La chitine est également présente dans certaines levures et bactéries. Le tableau. I.1 donne les principales sources de chitine (Atkins, 1985; Mather, 1990; No et Meyers, 1997; Struszczyk, 2002; Viney et Harish, 2002; Weiss, 2003).

Tableau 1.2: Les principales sources de chitine d'après MATHER et NARANG [1990]

Sources	Sites de présence	Teneur en chitine(en %) _a
Arthropodes		2-72

<ul style="list-style-type: none"> • Crustacés • Insectes • Arachnides 	Exosquelette cuticule	6-40
Mollusques <ul style="list-style-type: none"> • Seiches • Pieuvres/calmars 	coquille dents plumes tubes	33
Pogonophores	capsule d'oeufs	3-30
Cnidaires	membranes	0,2-38
Annélides <ul style="list-style-type: none"> • Sangsue • Lombric 	soies	
Brachiopodes	cuticules coquilles	4-29
Champignons <ul style="list-style-type: none"> • Levures • Ascomycètes • Pénicillium • Blastocladiacés • Chytridiacés 	Paroi cellulaire Tige spore	2,9-20,1
Algues lichen	paroi cellulaire	faible

a est rapporté à la masse sèche.

Le meilleur rendement d'extraction de la chitine est actuellement observé chez les crustacés qui constituent donc la principale source au niveau industriel. Cependant, la proportion de la chitine dans ces déchets peut varier de 15 à 30 % en masse sèche pour certaines carcasses de crabes à 30 à 40% pour les crevettes grises (**Muzzareli, 1986; Mather, 1990**). Décalcifiées, les cuticules sont constituées de 55 à 85 % de chitine.

Le chitosane est une substance très peu ré pondue dans la nature (**Hudson, Jekins , 2003; Sandford, 2003; Weiss, 2003**). Elle n'est signalée que dans l'exosquelette de certains insectes (comme par exemple la paroi abdominale des reines de termites) et dans les parois cellulaires d'une classe particulière de champignons (les égomycètes), de bactéries et de levures. Il n'y a donc pas de sources primaires de chitosane exploitable, la production étant assurée par la transformation des déchets issus de la pêche; alors la principale source de chitosane est le traitement chimique de la chitine par hydrolyse basique ou désacétylation.

I.3.4. Structure chimique du chitosane

Le chitosane, dérivé désacétylé de la chitine, est un copolymère linéaire flexible, sa structure chimique résulte de l'enchaînement d'unités de répétition N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine liées en β (1-4). Il se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière des champignons et chez quelques insectes. La chitine est ainsi la source la plus importante du chitosane.

La chitine et le chitosane peuvent être représentés par une structure chimique unique (Figure I. 10) qui correspond à des séries de copolymères liés par des liaisons β -(1-4) où l'un ou l'autre des deux groupements $-NH_2$ et $-NH-CO-CH_3$ est présent sur le carbone-2 de chaque unité glycosidique. Ces deux biopolymères se distinguent par le degré d'acétylation (DA). En général le terme chitosane est donné à tout copolymère dont le DA est inférieur à 50 % (Rauch F, Dornish M (2006)).

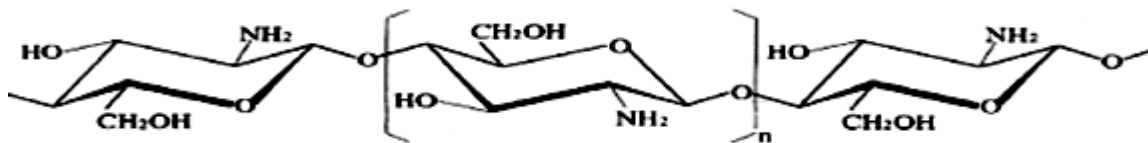


Figure I.3 : Structure chimique du chitosane.

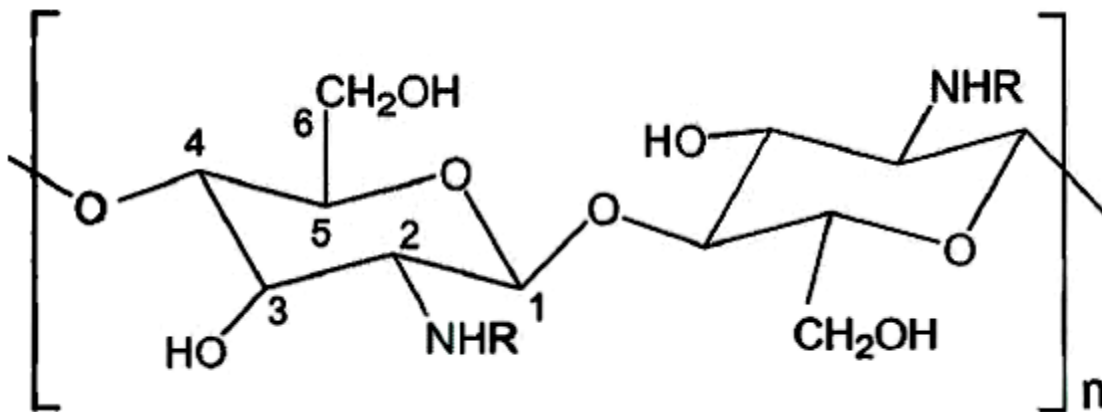


Figure I.4 : Structure chimique de la chitine et du chitosane. R = H ou COCH₃

I.3.5. Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane:

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

I.3.5.1.Déminéralisation: 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 variables de 1 à 10 M. La durée de traitement acide est de l'ordre de 1 à 48h à la température ambiante (Nugraha, 2006).

I.3.5.2.Déprotéinisation: A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (chitinoprotéines). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃ ou Na₃PO₄ à des concentrations variables de 0,1 à 5 M. La solution d'hydroxyde de sodium (~10% massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est variable et de l'ordre de 0,5 à 72 heures et à haute température (65-100 °C) (Nugraha, 2006).

I.3.5.3.La décoloration: La chitine obtenue à partir des ressources de crustacés doit être décolorée après les traitements acides et alcalins (No et al., 1989). Les pigments formant un complexe avec la chitine, peuvent être éliminés par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, la solution d'hydrochlorite de sodium (NaOCl) (No et al., 1989), le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (Moordjani et al., 1975; Brine et Austin, 1981; Crini et al., 2009).

I.3.6.préparation de chitosane a partir de chitine (processus de désacétylations) :

Il existe une multitude de méthodes de préparation du chitosane (Rudall, 1969; Sannan et Kurita, 1976; Atkins, 1985; No , 1997; Muzzarlli et Peter 1997; Struszczyk, 2002; Vineyand, 2002 ; Sandford, 2003; Hudson et Jekins, 2003). En général, le chitosane est produit par une désacétylation partielle de la chitine dans une solution d'hydroxyde de sodium concentrée à une température de 110-115°C durant quelques heures, en atmosphère inerte et en présence d'un agent réducteur(NaBH₄). Le chitosane obtenu possède généralement un taux de désacétylation de 70-80 % (Muzzarlli ,1973). Il se présente sous la forme d'un solide amorphe ayant une couleur orange brulé.

Dans des conditions acides ou basiques, la majorité des groupements amides sont, en principe, hydrolysables. Mais, à cause de la fragilité des liaisons glycosidiques de la chaîne de chitine, l'hydrolyse acide est à éviter dans ce genre de réaction. En outre, l'arrangement trans des substituants en C-2 et C-3 augmente la résistance du groupement acétamide en position C- 2 à l'hydrolyse alcaline (Babak et al., 1999). En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différentes qualités de chitosane à partir d'une même chitine.

L'équation suivante montre la réaction de désacétylation de la chitine

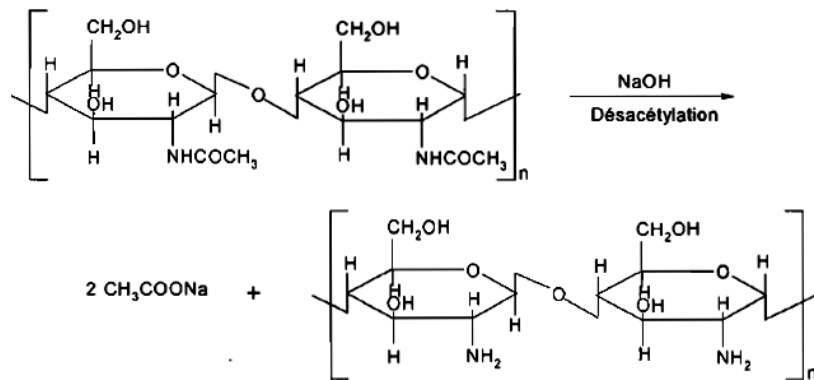


Figure I.5: Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation alcaline (NaOH à 40%) (Kumer, 2000)

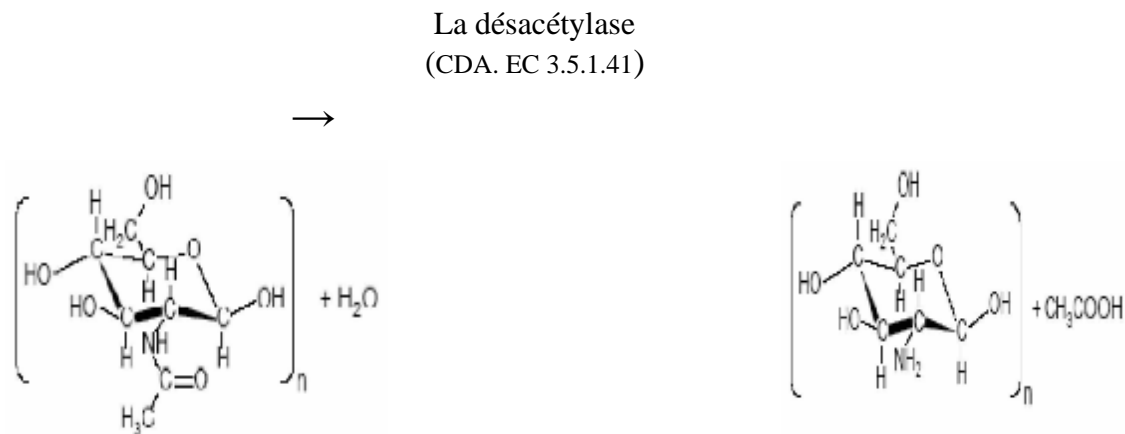


Figure I.6: Conversion enzymatique de la chitine en chitosane par l'enzyme la désacétylase (CDA.EC 3.5.1.41) (Tsigos et al., 2000).

Généralement, la désacétylation est effectuée avec l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40-50%) (Muzzarelli, 1977), à une température supérieure ou égale à 100°C, pendant au moins 30minutes, pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine (No et Meyers, 1995).

Remarques:

- Ce processus de production du chitosane est coûteux et limite ses applications. La simplification de la production du chitosane par élimination de l'étape de la décoloration de la chitine réduirait considérablement le coût de production.
- En jouant sur la durée de traitement alcalin et sur la température, il est aussi possible d'obtenir différents types de chitosanes à partir d'une même chitine.

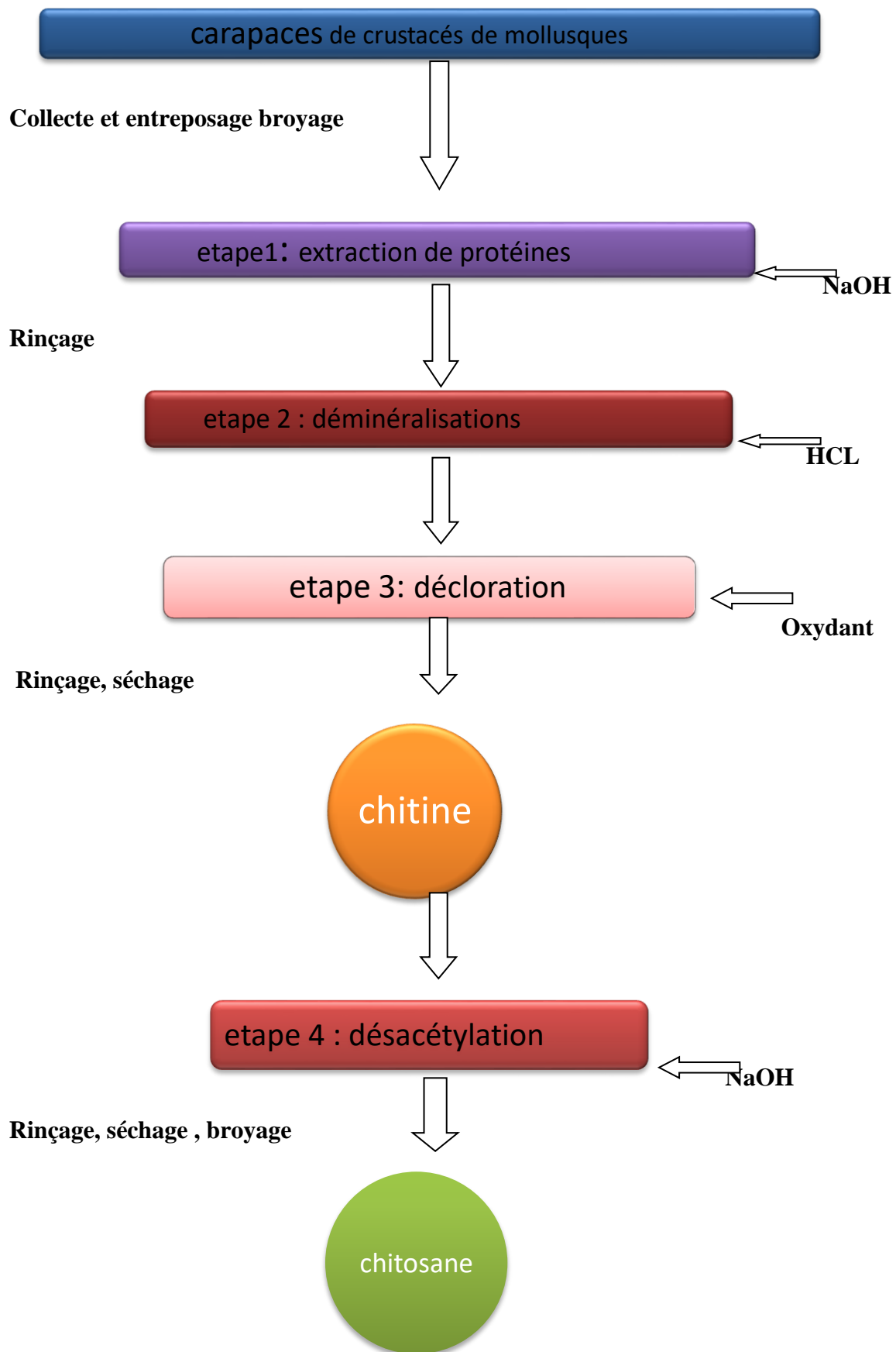


Figure I . 7 : Méthode de production de la chitine et du chitosane

I.3.7.Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et du chitosane:

Le chitosane est caractérisé par le degré de désacétylation (DDA) et par la masse moléculaire (MM), dont la détermination nécessite la mise en solution du polymère (solubilité) (**Crini et al., 2009**).

I.3.7.1.Le degré de désacétylation (DDA):

La chitine et le chitosane, correspondant actuellement à la même famille de polymères, varient seulement sur la proportion en groupements acétyle qui est désignée par le degré de désacétylation (DAA).

Le DDA est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimique telles que la solubilité, la charge globale, la réactivité et les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture et la résistance à la traction (**Rinaudo, 2006**). Il influence, également, les propriétés biologiques (**Chatelet et al., 2001**) comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité immunologique.

Le degré de désacétylation (DDA) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane elle représente la fraction d'unité glucosamine par rapport au nombre total d'unités. Depuis 30 ans, diverses méthodes ont été développées pour sa détermination, elles comprennent:

- la spectroscopie infra rouge (**Bruggnerotto et al., 2001; Acharya et al.; 2004;**),
- la spectroscopie U-V (**Magami et Roberts, 1988; Liu et al., 2006**),
- la résonance magnétique nucléaire RMN (**Heux et al., 2000**),
- les titrages volumétriques (dosage des groupements–NH₃ + formé après protonation des groupements amine-NH₂): par dosage conductimétrique (**Yu et al., 1999**), et par dosage pH métrique (**Tolaimate et al., 1999**). Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR proposée par **Khan et al (2000)** .

Dans ce mémoire, le dosage conductimétrique basique et la spectroscopie FTIR ont été adopté.

I.3.7.2.La viscosité:

L'étude de la viscosité de solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour la détermination des masses moléculaires des polymères linéaires. Les perturbations produites dans l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes se traduisent par une augmentation de la viscosité du système.

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus, il est désacétylé, plus il y a des groupements amine libres, plus le chitosane est soluble et par conséquence sa viscosité est plus importante (**Wang et Xe ,1994**). La viscosité dépend également:

→de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration) (**Chen et al., 1998**),

→de la température (elle chute lorsque la température augmente) (**Chen et al., 1998**),

→du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) (**Berth et al., 1998**).

→du pH (plus le pH est bas plus la viscosité est élevée.) (**Keddou, 2008**),

Pour sa détermination, il existe différentes méthodes et la plus employée est «la viscosimétrie». Cette dernière nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de *Mark-Houwink et Sakurada* (Rinaudo et al., 1993).

$$[\eta] = K.M^a$$

Où:

[η] : viscosité intrinsèque.

M : Poids moléculaire moyen.

a et K : constantes pour un système solvant/soluté donné.

I.3.7.3.Solubilités:

La chitine est une substance inerte, insoluble dans l'eau, et également dans la plupart des solvants, comme la cellulose, les acides concentrés la dégradent. Par chauffage, la chitine se décompose vers 250°C sans fondre. Elle est soluble dans un mélange diméthylacétamide /chlorure et de lithium.

La solubilité de la chitine dans DMAc /LiCl semble dépendre du degré d'acétylation. Plus le degré d'acétylation est élevé, plus le pourcentage de solubilité est élevé. Cela démontre l'importance du groupement N-acétyle dans le mécanisme de solubilisation. Selon Paner et Beste, il y aurait formation de complexes cationiques faibles entre LiCl et DMAc. Ces complexes solubiliserait ensuite le « polyélectrolyte » formé par l'interaction des ions chlorures avec les groupements N-acétyle et hydroxyle de la chitine (figure.I.3) (Paner, 1976)? La structure exacte du complexe de solubilisation chitine-LiCl-DMAc n'est toutefois pas encore connue précisément.

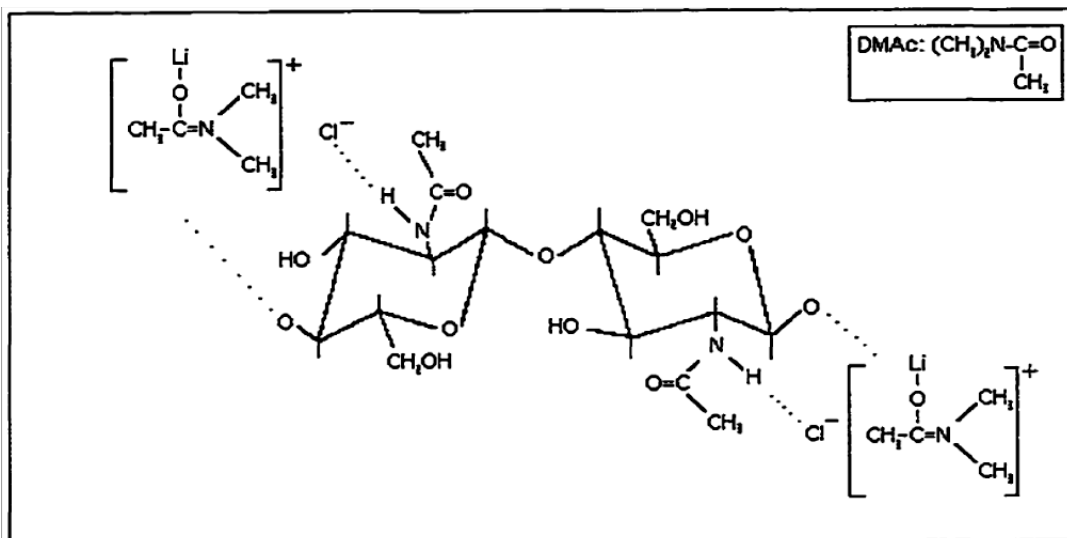
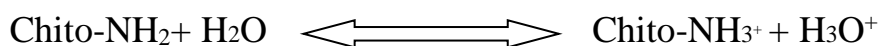


Figure I.8: Mécanisme proposé pour la solubilisation de la chitine [1976]

En revanche, sa désacétylation partielle en milieu basique permet d'obtenir le chitosane; à l'état solide, le chitosane montre une structure irrégulière semi-cristalline; lorsque celui-ci est de faible poids moléculaire et 100% désacétylé, sa structure est cristalline. Le chitosane sous forme -NH₂ est insoluble dans l'eau, dans les acides concentrés, les bases et les solvants organiques. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent une dissolution facile. En effet, il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupes amines suivant l'équilibre:



Comme pour tous polyélectrolytes, le pK_a du chitosane dépend plus particulièrement du degré de neutralisation des groupes NH_3^+ . Le pK_a va également dépendre du DA. En effet, la densité de charges varie d'un DA à l'autre pour un même degré de neutralisation de groupements NH_3^+ . Toutefois, quelle que soit la valeur du DA (comprise entre 0 et 25 %), pour des masses moléculaires suffisamment élevées, la valeur limite du pK_a obtenue à un degré de neutralisation égal à 1, est $pK_0 = 6,5$, pK_0 étant le pK_a intrinsèque du chitosane. La solubilité du chitosane varie donc en fonction de la distribution et du pourcentage d'acétylation sur les chaînes (Domard, 1987; Aiba, 1991; Rinaudo et al., 1999).

I.3.7.4. Cristallinités:

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés (l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de dégonflement dans l'eau et les propriétés diffusionnelles) (Muzzareli, 1977; 1986). La cristallinité est en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X (Rudall, 1969; Sannan et Kurita, 1976).

La chitine possède une structure cristalline très ordonnée. On la retrouve sous trois formes polymorphes (α , β et γ) qui diffèrent selon l'arrangement des chaînes dans la région cristalline (Tableau I.3) et qui impliquent différents réseaux de liaisons hydrogène (Duarte et al., 2002).

La chitine α est la forme la plus abondante et semble aussi être la plus stable puisque les chitines β et γ peuvent être transformées en chitine α par des traitements appropriés (Rudall, 1963; Rudall, 1973; Saito et al., 1997). Blackwell a suggéré en 1988 que la chitine γ soit un mélange distordu de chitines α et β plutôt qu'une troisième vraie forme polymorphe.

Tableau I.3: Arrangements des chaînes dans les trois formes de chitine.

forme	arrangement des chaînes	schématisation	maille
Chitine α	Antiparallèle	↓↑↓↑↓↑	orthorhombique monoclinique
Chitine β	parallèle	↑↑↑↑↑↑	
Chitine γ	deux parallèles pour un antiparallèle	↑↑↓↑↑↓	

Ces chaînes, sous forme d'hélice, sont toutes dirigées suivant le même axe et donnent lieu à trois allomorphes distincts:

A. La chitine α : les chaînes sont disposées de façon antiparallèle, ce qui donnent naissance à de nombreux ponts hydrogène, ceci conduit à la rigidité et la faible réactivité de la chitine α . L'analyse par spectroscopie de diffraction des rayons X met en évidence une structure cristalline de type orthorhombique (Rudall, 1969; Sannan et Kurita, 1976).

B. La chitine β : les chaînes sont parallèles entre elles. Les ponts d'hydrogène sont inexistant, ce qui confère à la chitine β des propriétés de solubilité et de caractère hydrophile dans l'eau. La chitine β est cristallisée dans une maille monoclinique.

C. la chitine : l'alternance de deux chaînes parallèles pour une antiparallèle est supposée (Keddou, 2008).

I.3.8. propriétés du chitosane: (Rudall, 1969; Sannan et Kurita, 1976; Athins, 1984; Muzzareli, 1986)

I.3.8.1. Propriétés biologiques:

- biodégradable et biorésorbable assurées par des enzymes hydrolysant le chitosane en oligomères (Hasirci et al., 2001; Chen et al., 2004; Liu et al., 2005).
- biocompatible (absorbante, non fermentescible) (Ueno et al., 2001) importance fondamentale pour son utilisation thérapeutique potentielle (Rinova, 1996).
- non toxique (Rao et al., 1997).
- bioactif (antimicrobienne, antifongique, anti tumorale, anti cholestérol, anticoagulante) (Kornprobst, 2005)
- mucoadhésive : facilite les absorptions intracellulaires.

I.3.8.2. Propriétés physico-chimiques :

- structure D-glucosamine semi-cristalline
- aminopolysaccharide linéaire
- teneur en azote élevée
- capacité à former des liaisons hydrogène (pouvoir gélifiant)
- réactivité des groupements amine
- base faible (caractère nucléophile de la fonction amine) (pKa=6.3)
- insolubles dans les solvants organiques
- conductivité ionique
- solubles dans les solutions acides diluées
- nombreux groupements réactifs (activation chimique)

I.3.8.3. Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide :

- polyamine cationique (interaction avec des molécules anioniques)
- forte densité de charge.
- excellent flocculant Ses bonnes propriétés chélatantes autorisent des applications dans le traitement des eaux usées. Ses groupements amine libres sont en effet capables de fixer tous les métaux de transition et les radionucléides (Piron et al., 1997; Domard et al., 2000).
- propriétés d'encapsulation.
- matériaux pour l'isolation de la biomolécule.

I.3.9. Modification du chitosane

Le chitosane est un matériau qui peut être modifié de manière relativement facile par voie physique ou par voie chimique (greffage de groupements fonctionnels spécifiques). Ces modifications ont pour but d'augmenter les performances de fixation (augmenter les sites fonctionnels), d'améliorer la sélectivité (en apportant des groupements spécifiques qui conduisent éventuellement à changer le mécanisme de fixation), d'accélérer le mécanisme de transfert (en minimisant la résistance aux mécanismes de transfert), de stabiliser le matériau (en limitant la dégradation ou la solubilisation du polymère), ou encore d'étendre le champ d'application du bioadsorbant (en modifiant en particulier la plage de pH).

I.3.9. 1. Modifications physiques

La solubilité du chitosane en milieu acide permet de décliner le chitosane sous différentes formes. Le principe des procédés de transformation physique comprend une phase initiale identique pour tous les conditionnements développés (**Blackwell J (1973), Roberts GA F (1992)**): le chitosane est d'abord mis en solution en milieu acide, souvent en milieu acide acétique. Il est ensuite extrudé dans un fluide (air, gaz, solution...) au travers d'une aiguille à débit relativement lent pour préparer des billes de gel ou au travers d'une filière à débit plus élevé pour préparer des fibres. Dans le cas de la préparation de membranes, la solution visqueuse de chitosane est étendue sur une surface lisse. L'étape de neutralisation est une étape commune à tous les conditionnements. Dans le cas des billes de chitosane, les dimensions obtenues vont généralement de quelques centaines de microns à quelques millimètres.

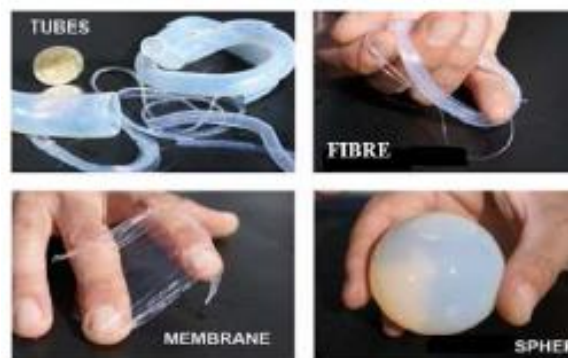


Figure I. 9 : Différentes formes de chitosane

I.3.9. 2. Modifications chimiques

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques singulières attribuées à la présence des groupes amines et hydroxyles. Ces groupes permettent des modifications chimiques du chitosane. Les nombreux dérivés peuvent être classés en trois grandes classes de polymères :

- Les polymères modifiés obtenus par greffage fonctionnel.
- Les gels et réseaux réticulés.
- Les matériaux composites (matériau hybrides).

Les principales réactions chimiques utilisées sont, par exemples, l'acylation (chitosanes N, O acétylés), l'alkylation, la formation de base de Schiff, la carboxyméthylation (carboxyméthylchitosane) et la carboxyalkylation. On peut également greffer sur les chaînes du chitosane des ligands comme les cyclodextrines ou des monomères (acrylonitrile, monomères vinyliques, mlétacrylates) par des réactions dites de copolymérisation-greffage obtenues en utilisant des radicaux libres (réactif de Fenton, Ce^{4+} , des radiations (γ , $60Co$)) ou encore des micro-ondes.

I.3.10. Applications générales du chitosane

Les propriétés biologiques et physico-chimiques du chitosane sont à l'origine de nombreuses applications. Il est, entre autres, non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, le coût de sa fabrication est peu élevé (Crini et al., 2008). Le tableau I.7 présente quelques applications du chitosane.

I.3.10. 1.Agriculture :

Protection des plantes ; augmentation des rendements de récolte (réduction de la croissance des mycètes phytopathologique) ; enduit de graine et d'engrais ; traitement du sol.

I.3.10. 2.Technologie biomédicale :

Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, anti-infectieux) ; 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 de suture/bandage, ophtalmologie ; lentilles de contact.

I.3.10. 3.Biotechnologie :

Immobilisation des cellules et des enzymes ; matériaux stimulants de cellules ; matrice pour l'affinité ou les membranes.

I.3.10. 4.Chimie industrielle :

Purification d'eau (chélation des métaux) ; 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.

I.3.10. 5.Cosmétique :

Les laques pour les cheveux ; lotion ; crème pour le corps et les mains; shampooing ; crèmes hydratantes.

I.3.10. 6.Industrie alimentaire :

Régime alimentaire et fibre diététique ; activité hypocholestérolémie (liaison cholestérol, acides gras et mono glycérides) ; la conservation des nourritures de la détérioration microbienne ; la bioconversion pour la production de produits alimentaires à valeur additionnée; rétablissement des déchets de la transformation des produits alimentaires ; clarification et désacidification des jus de fruit et des boissons ; agent émulsionnant; stabilisant de couleur ; additives alimentaires des animaux.

I.3.10. 7.Domaine pharmaceutique :

commandés de micro capsules (formant des gels et des capsules avec des polymères anioniques) ; transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques (traitement de l'acné).

I.3.10. 8.Autres :

Textile (propriétés anti- bactériennes) ; pulpe et papier (résistance au mouillage) ; dentisterie (implants dentaires) ; photographie (papier)

I.3.11. Applications du chitosane dans le domaine de traitement des eaux

Les propriétés polyélectrolytes et chélatantes du chitosane en font un bon candidat pour des applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux (**Renault et al.,(2009)**). Ces applications sont basées sur le caractère polycationique du biopolymère et sa solubilité en milieu acide. Le comportement de ce polyélectrolyte ouvre la porte, en traitement des eaux, à de nombreuses applications dans le domaine de la coagulation floculation, l'adsorption, et la complexation des polluants avec ces différentes formes soluble ou solide (gels, billes, membranes, fibres, etc.) **Crini et al.,(2009)**. Pour toutes ces applications, la caractérisation de chaque lot de chitosane est très importante car ses propriétés et son comportement sont intimement liés aux valeurs de DD et à la masse moléculaire (**Roussy et al.,(2005)**)

Le chitosane possède en plus de son comportement chélatant, plusieurs caractéristiques intrinsèques (haute densité de charge cationique et de longues chaînes polymériques) qui en font un effet coagulant et/ou floculant pour l'élimination des contaminants à l'état dissous (**Renault et al.,(2009)**, **no et meyers (2000)**) qui peut agir par pontage des agrégats et/ou par précipitation (dans des conditions de pH neutre ou alcalin) (**Guibal et al., (2006)**).

L'utilisation du chitosane en tant que coagulant floculant est très intéressante d'un point de vue toxicité (produit non toxique), biodégradabilité, efficacité (matériau bien connu pour ses propriétés coagulantes et floculantes vis-à-vis des matières organiques, des minéraux et des micro-organismes), et coûts d'opérations (produit efficace à de plus faibles concentrations que les sels de métaux) (**Bratby J (2007)**).

Le chitosane possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux: Pd > Au > Pt > Cu > Ni > Zn > Mn > Pb > Co > Cr > Cd > Ag, avec une affinité plus ou moins grande et variable selon le pH, la force ionique et la présence d'autres métaux qui entrent en compétition [139, 140]. Son pouvoir chélatant et adsorbant lui permet aussi d'éliminer des effluents industriels les molécules aromatiques et phénoliques (**Dinesh et al.,(2009)**).

De plus, le chitosane est un aminopolysaccharide ayant un potentiel intéressant pour traiter des solutions colorées en raison notamment de son caractère polycationique. Le chitosane peut être utilisé comme adsorbant dans des procédés de décoloration car il possède une forte capacité à se lier à une large gamme de colorants, plus importante que les adsorbants conventionnels que sont les charbons actifs ou les résines commerciales (**crini et al ,(2009)**).

Une autre application du chitosane consiste à immobiliser des microorganismes ou des boues dans des matrices polymères à base de chitosane pour traiter des eaux contaminées, toujours sur le même principe de l'encapsulation (**B Krajewska (2005)**). Cette immobilisation permet une utilisation dans des conditions environnementales extrêmes (pH extrêmes, présence de solvants organiques), de réutiliser les cellules et de procéder ainsi en continu. Le chitosane est également utilisé dans le traitement des boues, notamment comme agent de déshydratation. Pour récapituler, les tableaux I. 8, I.9 et I.10 montrent des exemples de matériaux à base de chitosane proposés dans la littérature pour adsorber des polluants environnementaux.

Tableau I. 4 : Adsorption des colorants par des adsorbants à base de chitosane.

Polluant	Adsorbant à base de chitosane	Année / Référence
----------	-------------------------------	-------------------

Acide orange 7	-billes de chitosane réticulées	2004 / [142]
Réactif rouge 189	-billes de chitosane réticulées	2002 / [143]
Bleu basique 9	-billes de chitosane humidifiées	2005 / [144]
Réactif bleu 222	-Flocons de chitosane réticulés	2001 / [145]
Rouge cango	-Poudre de chitosane -Nanoparticules de chitosane -Billes de chitosane	2009 / [146] 2017 / [147] 2017 / [148]
Rouge direct 80 Réactif Jaune 25 Acide bleu 25	-Billes de chitosane réticulées et non réticulées	2014 / [149]
Acidevert 25	-Chitosane modifié (polyoxypropylènediamine)	2015 / [150]
Bleu de méthylène	-Mélange (lignine activée / chitosane)	2016/ [151]
Colorants acides	Composite(ChitosaneViscose)	2018/ [152]
Réactif bleu 4	-Billes de chitosane	2016 / [153]

Tableau I.5 : Adsorption des éléments traces métalliques par des adsorbants à base de chitosane .

Polluant	Adsorbant à base de chitosane	Année / Référence
Hg ₂₊	-Chitosane réticulé et chitosane poudre -Nanocomposites (silice / chitosane)	2008 / [154] 2018 / [155]
Cu ₂₊	-Chitosane réticulé et chitosane poudre -Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite) -Nanoparticules (chitosane / gomme arabique) -Billes de chitosane réticulées - Chitosan magnétique modifié (thiosemicarbazide-Fe ₃ O ₄ /chitosane)	2008 / [154] 2016 / [156] 2018 / [157] 2017 / [158] 2016 / [159]
Zn ₂₊	-Chitosane réticulé et chitosane poudre -Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite) -Billes de chitosane -Billes de chitosane réticulées	2008 / [154] 2016 / [156] 2017 / [160] 2017 / [158]
Ni ₂₊	Flocons de chitosane Chitosane réticulé -Billes de chitosane réticulées	2002 / [161] 2010 / [162] 2017 / [158]
Cd ₂₊	-Chitosane réticulé et chitosane poudre -Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite) -Composite (charbon actif / chitosane) -Billes de chitosane réticulées	2008 / [154] 2016 / [156] 2016 / [163] 2017 / [158]
Pb ₂₊	-Chitosane fonctionnalisé -Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite) -Billes de chitosane réticulées -Mélange (chitosane/biochar)	2010 / [164] 2016 / [156] 2017 / [158] 2018 / [165]
Th (IV)	-Composite (chitosane/Al ₂ O ₃)	2018 / [166]
Cr(VI)	-Chitosane réticulé et fonctionnalisé -Billes de chitosane -Composite (charbon actif / chitosane) -Billes de chitosane réticulées -Dérivé de Chitosane (base de Schiff)	2009 / [167] 2017 / [160] 2016 / [163] 2017 / [158] 2017 / [168]
Fe (III)	-Composites (chitosane/saponite) et (chitosane/ clinoptilolite)	2016 / [156]
Les ions de « terres rares » Dy ³⁺ , Nd ³⁺ , Er ³⁺	-Composite (Fe ₃ O ₄ / chitosane /diéthylènetriamine)	2017 / [169]

Tableau I. 6 : Adsorption d'autres types de polluants par des adsorbants à base de chitosane

Polluant	Adsorbant à base de chitosane	Année / Référence
Nitrates	-Résine de chitosane quaternisée	2017 / [170]
Phénol	-Chitosane fonctionnalisé	2009 / [171]
	-Flocons de chitosane	2004 / [172]
p-chlorophénol	-Chitosane fonctionnalisé	2009 / [171]
p-nitrophénol	-Chitosane fonctionnalisé	2009 / [171]
Acide humique	-Billes de chitosane	2011 / [173]

I.3.12. avantages et inconvénients de chitosane

I3.12.1 Avantages

1. Biodégradable et pratiquement non-toxique pour l'humain et les écosystèmes,
2. Réduction importante des MES et de la DCO (cette réduction peut varier selon le type d'effluent à traiter),
3. Il permet de réduire de manière importante les quantités de sels d'aluminium (réduction de 2/3) lorsqu'il est utilisé comme flocculant dans le traitement des eaux usées municipales,
4. En aquaculture, il permet une réduction substantielle du phosphore lorsqu'il est utilisé avec le chlorure ferrique. Près de 80 % de réduction du phosphore dissous lorsque le chitosane est utilisé à raison de 0.1 ppm avec diverses concentrations de chlorure ferrique (**Ravi Kumar 2000**).

I.3.12.2 Inconvénients

L'utilisation du chitosane est plus coûteuse comparativement aux sels métalliques, Le chitosane serait toxique pour la truite arc-en-ciel selon l'étude de Bullock et al (**Ravi Kumar 200**). La mort survient après 24 h, 6 et 14 jours d'exposition pour des concentrations respectivement de 0.75 ppm, 0.075 ppm et 0.019 ppm de chitosane acidifié.

Chapitre II : méthodes et Caractérisations

L'objectif principal de ce chapitre de la partie expérimentale est la valorisation et l'exploitation d'un déchet marin : la plume de calamar en vue de l'obtention de nouveaux adsorbants à base des produits chitineux.

ce chapitre présente dans un premier temps les différents produits utilisés, les étapes suivies pour la synthèse et la caractérisation du chitosane, les méthodes d'obtention et la caractérisation des billes du chitosane.

II.1. Produits et Matériels :

II.1.1 les produits :

- La plume de calamar
- D'hydroxyde de sodium.
- potassium nitrate 99%.
- hydrogène peroxyde 30% poids solution p.a.
- acide chlorhydrique 37%.
- acide acétique.
- Le nitrate

II.1.2.Le matériel :

- balances.
- étuves.
- thermocouple.
- verrerie de laboratoire.
- pompe péristaltique.
- pH mètre.
- Un tamis de laboratoire.
- Secoueur de laboratoire.
- Etuve.
- Pipettes pasteur.

II.2.méthode :

Cette partie est dédiée à la description des protocoles expérimentaux utilisés pour L'extraction de la chitine à partir des plumes de calamar et sa transformation chimique en chitosane qui sera utilisé comme un adsorbant pour éliminer le nitrate.

II.2.1.Préparation de la matière première :

Pour extraire la chitine à partir des plumes de calamar, un prétraitement a été nécessaire : les plumes ont été d'abord, débarrassées à partir de calamar. Ensuite lavées puis séchées et broyées à l'aide d'un blinder.



Figure II.1 : plume de calamar séchée et broyée

II.2.2.Procédé d'extraction de la chitine à partir des plumes de calamar

La chitine est présente sous forme de mucopolysaccharides intimement associés au calcaire de la coquille, et liés par des liaisons covalentes aux protéines, aux caroténoïdes, aux lipides et aux pigments. Par conséquent, après le prétraitement, les plumes de calamar doivent subir une autre série de traitements qui se déroule en trois étapes essentielles : **une déminéralisation, une déprotéinisation** et une étape **de blanchiment**.

a) Déminéralisation :

La déminéralisation s'effectue en traitant les plumes broyées par HCL à 0.55M pendant 30 minute (1/10) (m/v) à température ambiante. Pour cela on ajoute progressivement la plume broyée à la solution d'HCL contenue dans un bécher posé sur une plaque d'agitation, le mélange produit un dégagement de gaz carbonique. Après la déminéralisation, la solution a été filtrée et la matière obtenue a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la neutralité puis séchée à l'étuve à 50 °C.

b) Déprotéinisation :

Cette étape consiste l'élimination des protéines en traitant le produit par NaOH à 0.3M à 80 °C pendant 24H (p/V : 1/10). Une filtration sous vide suivie d'un lavage à l'eau distillée ont été nécessaires jusqu'à neutralité, afin d'éliminer toutes les protéines qui ont été séparées de la chitine. La matière récupérée a été étuvée à 50 °C.



Figure II.2 : étape de déprotéinisation

c) Blanchiment:

Les plumes sont trempées successivement dans l'acétone pendant 2heures pour éliminer les pigments et de blanchir la chitine la chitine ainsi blanchie est rincé a l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis séchée a l'étuve a 50°C .

Remarque : c'est une étape pas vraiment nécessaire pour la plume de calamar car la plupart des plumes sont blanche.

d) désacétylation :

C'est l'étape la plus délicate qui met en oeuvre la substitution d'un nombre maximal et suffisant de groupements acétyles, pour aboutir au chitosane. Généralement la désacétylation de la chitine est effectuée par hydrolyse alcaline.

Pour obtenir le chitosane, la chitine obtenue a été mise en contact avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 40 % en masse pendant un certain temps avec un rapport solide au solvant 1 /50 (w/v). Le produit ainsi obtenu a été filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH des eaux de lavage, puis étuvé à 50 °C.

II.2.3. préparation des billes de chitosane :

- **La gélification :**

Une masse de 1g de chitosane est introduite dans 100ml d'eau distillée, la réaction de dissolution du chitosane est réalisée par l'ajout d'un volume de 1ml d'acide acétique ; le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation, jusqu'à l'obtention d'un gel.



Figure II.3 : préparation de gel

- **La formation des billes de chitosane :**

A l'aide d'une pompe péristaltique le gel obtenu est versé goutte a goutte dans un bain de 500ml de NaOH (1mol/L). Les billes sont laissées dans le bain de soude pendant 24h.

Elles sont ensuite lavées avec l'eau distillée puis séchées à l'air libre.



Figure II.4 : les billes de chitosane

II.2.4. Dosage des nitrates :

II.2.4. 1.Principe :

Les nitrates sont réduits en nitrites par une solution d'hydrazine en milieu alcalin et en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur.

Les nitrites obtenus sont alors dosés par colorimétrie :

Diazotation avec l'acide sulfanilique et capulation avec l'&-naphtylamine.on mesure la densité du colorant ainsi formé à 520nm.

II.2.4.2.Réactif (solution de réserve)

-solution de soude 1N

40g de soude par litre d'eau distillée.



Figure II.5 : solution de soude

-solution de sulfate de cuivre

2.6g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ additionnée de 40ml d'acide sulfurique 1N.

Eau distille Q.S.P 1000ml.



Figure II.6 : solution de sulfate de cuivre

-solution d'hydrazine a0.1M

13g deNH-NH₂ H₂SO₄

Eau distillée Q.S.P 1000ml

Conserver en flacon brun bien bouché



Figure II.7 : solution d'hydrazine

-solution d'acide sulfanilique

6g d'acide sulfanilique H₂N SO₃

200ml d'acide chlorhydrique concentrée

Eau distillée Q.S.P 1000ml

Conserver en flacon brun



Figure II.8 : solution d'acide sulfanilique

-solution &-naphthylamine

6g de &-naphthylamine

40ml d'acide chlorhydrique concentrée

Eau distillée Q.S.P 1000ml

Verser la poudre dans l'eau froide, en agitant. Ajouter quelque ml d'acide chlorhydrique concentré. Achever la dissolution en chauffant très légèrement. Verser ensuite le reste d'acide et compléter à 1 litre de eau distillée.

Conserver en flacon brun



Figure II.9 : solution &-naphthylamine

-solution d'E.D.T.A

Dissoudre 5g d'E.D.T.A dans 1000ml d'eau distillée. cette solution est destinée à complexer le fer et les métaux lourds qui peuvent provoquer des interférences.



Figure II.10 : solution d'E.D.T.A

-solution d'acetate de sodium

Dissoudre 272g d'acétate de sodium $\text{NaCOO-CH}_3,3\text{H}_2\text{O}$

Eau distillée Q.S.P 1000ml.

-solution mère de nitrate a 1000mg/l

Dissoudre 1.631g de nitrate de potassium préalablement séché au dessiccateur et compléter à 1000ml par de l'eau distillée.

-solution étalons

Prendre successivement :

0,0.1,0.2,0.3,0.4ml de la solution mère de nitrate et compléter chaque prélèvement à 100ml par de l'eau distillée.on obtient alors des solution étalons contenant respectivement :

0 ,2 , 4 , 6, 8 et 100mg/l de nitrates.



Figure II.11 : solution étalons

II.2.4.3. Préparation des solutions de travail

a) mélange réducteur à préparer au moment de l'emploi

-25ml de la solution de sulfate de cuivre

-25ml de la solution d'hydrazine

- eau distillée Q.S.P 1000ml.



Figure II.12 : mélange réducteur

b) solution de soude à 0.05M

-diluer 20fois la solution de réserve 1M, soit 50ml par litre d'eau distillée.

c) mélange colorant (conserver en flacon brun)

-10ml d'acétone

-20ml d'acide sulfanilique

-20ml d'E.D.T.a

-20ml d'acétate de sodium

-20ml d'&-naphthylamine en dernier et après dilution pour éviter la formation d'un précipité blanc laiteux.

II.2.4.4. Mode opératoire :

Dans un erlen de 100ml, ou mieux dans un flacon en verre brun de 100ml, introduire :

-PE=1ml

-solution de soude 0.05M=5ml

-mélange réducteur=5ml

Agiter après chaque addition et attendre 1 heure avant d'ajouter :

-mélange colorant=40ml

Laisser la coloration se développer dans l'obscurité pendant ¼ heure. Mesurer sa densité à 520nm.

Le passage au colorimètre ne doit intervenir que juste avant la mesure optique afin que la solution soit exposée un minimum et temps à la lumière à laquelle elle est très sensible.

La réduction des nitrates est partielle et varie avec le temps et la température. il importe donc que la mesure des échantillons soit toujours accompagnée d'une mesure des solutions étalons traitées dans les mêmes conditions.

II.2.5. caractérisation du chitosane :

Le chitosane obtenu a été caractérisé par les méthodes suivantes :

II.2.5.1. le poids moléculaire :

La caractérisation du chitosane synthétisé par la méthode viscosimétrique permet de déterminer sa masse moléculaire. Cette dernière se calcule à partir de la viscosité intrinsèque notée $[\eta]$.

Les mesures de viscosités sont effectuées en préparant une solution du chitosane à 0.5% dissout dans une solution d'acide acétique à 1% puis préparer une série de dilutions de (5, 4.5, 4, 3.5, 3, 2.5, et 2) mg /ml.

Analyse la viscosité dynamique de chaque échantillon puis calculer la viscosité réduite, ensuite tracer une courbe d'étalonnage et faire sortir la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

Le poids moléculaire moyen (PM) à partir de la viscosité a été calculé à l'aide de l'équation de Mark-Houwink.

$$[\eta] = K \cdot PM^a$$

Où:

$[\eta]$: viscosité intrinsèque (dl/g).

PM : Poids moléculaire moyen(KDA).

a et **K** : constantes pour un système solvant/soluté donné.

II.2.5.2.Degré de désacétylation :

La méthode la plus simple est la spectroscopie IR proposée par **May et al.**

Le degré de désacétylation (DDA) est déterminé en utilisant la formule suivant (**ichrak lakhdhar**) :

$$DDA \% = (A_{1554\text{cm}^{-1}} / A_{897\text{cm}^{-1}}) * (100/1.33) \quad (\text{eq 1})$$

Où

- ✓ **A1655** est l'absorbance à la longueur d'onde 1655 cm⁻¹ (correspondant au groupement amide I)
- ✓ **A3450** est l'absorbance à la longueur d'onde 3450 cm⁻¹ (correspondant au groupement hydroxyle).
- ✓ Le facteur **1.33** représente le rapport (**A1655/A3450**) pour un chitosane entièrement N-acétylé.

II.2.5.3.Point de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charge nulle de chitosane a été déterminé en utilisant la méthode de dérive du pH.

- une quantité de 0,5 g de chitosane a été mise en suspension dans 100 ml d'eau distillé.
- remplir la burette par la solution d'acide nitrique HNO₃ (0.01M).
- Détermine le PH initial de la solution S1.

- Doser la solution S1 goutte à goutte par la solution d'acide nitrique HNO₃ (0.01M) et noter la variation du PH selon le volume d'acide nitrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur de PH.

Les mêmes étapes pour la solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.01M).

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2) \quad (\text{eq 3})$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q_s :

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

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

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (**davranch et al, ..**)

II.2.6. paramètres étudiés :

II.2.6.1. procédé d'adsorption en batch :

Les essais en batch sont largement utilisés dans différents domaines et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : ratio solide /liquide, PH, vitesse d'agitation, température, concentration initial, etc.

Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

- Essai simple.
- Facilité de mise en œuvre.
- Mode opératoire rapide.
- Coût relativement faible.

Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site (**bounaceur amira**).

II.2.6.2. influence du temps de contact :

L'étude de l'adsorption des nitrates par les billes de chitosane en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption.

L'adsorbant	La masse (g)	Le temps (h)	Le volume (ml)
Les billes de chitosane	0.08	1	51
		2	
		3	

Tableau II .1 : la masse, le temps et le volume utilisé

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés. L'analyse de la DO est effectuée par spectrophotométrie UV / Vis.

II.2.6.3. influence de la masse de l'adsorbant :

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption et la masse de l'adsorbant qui est particulièrement important parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût de l'adsorbant par unité de solution traitée ((**bnezekri benalou**)).

Dans le but d'étudier l'influence de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant des volumes de solution à traiter pour chaque adsorbant, successivement on a introduit différentes masses étudiées pendant un temps et le PH qui a été déterminé préalablement. après décantation, la solution a été analysée par spectrophotométrie UV/Vis.

L'adsorbant	La masse (g)	Le temps (h)	Le volume(ml)
Les billes de chitosane	0,08	3	51
	0,16		
	0,25		

Tableau II .2 : influence de la masse de l'adsorbant

II.2.6.4. influence du PH :

Le PH de la solution est un facteur qui permet le contrôle du processus d'adsorption. Beaucoup d'étude indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques (**bnezekri benalou**).

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption des nitrates dans l'eau. en ajustant le pH initial de solution de nitrate en utilisant la solution de NaOH et HCL pour les différentes valeurs de ph étudiées.

L'adsorbant	La masse (g)	Le pH	Le volume(ml)
Les billes de chitosane	0,08	4	51
		7	
		10	

Tableau II .3 : le pH varie

II.2.7. Méthode d'analyses :

II.2.7.1 la spectrophotométrie ultra violet (UV-visible):

La spectroscopie d'absorption dans l'UV - visible est une méthode très commune dans les laboratoires.

Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [**v.m.d**]

La région de l'ultra violet s'étend de 10 à 380 nm, le domaine du proche ultraviolet accessible aux appareils munis d'une optique en quartz s'étend de 200 à 380 nm et celui de l'UV lointain au dessus de 200 nm.

L'UV-visible s'applique a des produits contenant un groupement chromophore, surtout les molécules contenant au moins noyau aromatique ou un radical, aussi sur les composés hétérocyclique.

Lorsqu'un faisceau de radiation monochromatique parallèle traverse sous incidence normale un milieu absorbant homogène et constitué d'une solution de N composés dissous ne réagissent pas les uns sur les autres, l'absorbance de l'ensemble est égale à la somme des absorbances spécifiques.

Lors de ce processus, la molécule passe de l'état fondamentale à l'état excité.

La spectrophotométrie UV-visible s'occupe des électrons de valence, les transitions possibles seront les électrons des orbitales moléculaires liante ou non liante et orbitale moléculaire antiliante.

➤ **Les conditions d'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible:**

- La substance à analyser doit être dissoute dans un solvant convenablement choisi, ce dernier ne doit pas absorber dans la même région étudiée.
- La solution doit être placée dans une cellule convenable, transparente à la lumière dans la bande de fréquences étudiées.



Figure II.13 : spectrophotométrie UV/Vis

II.2.7.2. spectroscopie infrarouge :

Tout problème technique fait appel à une méthode analytique pour sa résolution, la spectrophotométrie d'infrarouge (IR), méthode utilisée pour notre sujet de mémoire celle-ci est utilisée principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule chimique.

Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer. Ceci a pour effet de modifier les distances inter atomiques, le nombre de vibrations possibles d'une molécule poly-atomique dissymétrique étant trop grand pour permettre une étude mathématique complète, la détermination par infrarouge des structures des composés organiques reste surtout empiriques. **[v.m.d]**

La région du spectre infrarouge s'étend de 0.75 à 300 μm , mais la majorité des applications se situent entre 2.5 et 15 μm soit en nombre d'ondes de 4000 cm^{-1} .

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- Vibration de valence ou d'élongation .
- Vibration de déformation angulaire.

Grace à l'IR on peut détecter les impuretés dans le produit analysé ou contrôlé en comparaison avec le spectre de référence, la sensibilité de ce dernier aux structures moléculaires nous confère la possibilité de caractériser de nouveaux produits.

➤ **Application de l'infrarouge :**

En analyse qualitative : Elle permet une identification des matières premières beaucoup plus sûre que les réactions colorées ou que la préparation de produits caractéristiques dont on mesure le point de fusion.

En analyses quantitative : L'infrarouge est une méthode beaucoup plus laborieuse et parfois c'est la seule utilisable.

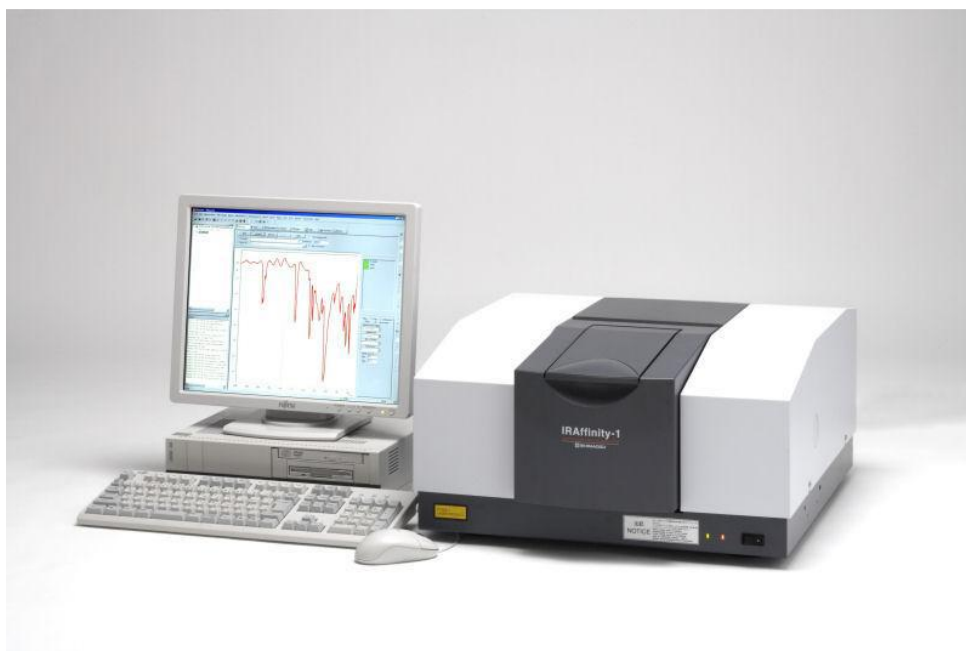


Figure II.14 : spectroscopie infrarouge

II.2.7.3. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI^e siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1 nm à 20 nm.

Chapitre III : Résultat et discussion

Dans cette partie, les résultats expérimentaux relatifs à la synthèse du chitosane et des billes du chitosane seront présentés, analysés, interprétés et discutés.

III.1. La masse de la chitine et chitosane

Dans la déminéralisation la masse de la chitine est : $m=20\text{g}$

Dans Déprotéinisation la masse de la chitine est : $m=15\text{g}$

Après la désacétylation la masse de la chitosane est : $m=10.60\text{g}$

III.2. Détermination du poids moléculaire :

$$[\eta] = K \cdot PM^a$$

Où:

$[\eta]$: viscosité intrinsèque (dl/g).

PM : Poids moléculaire moyen(KDA).

$$\mathbf{PM=122000\ KDA}$$

III.3. Détermination du degré de désacétylation :

Le degré de désacétylation (DDA) est déterminé en utilisant la formule de (Miya et al. 1985)

$$\mathbf{DDA\ \%}=(A_{1554}/A_{897})\times(100/1.33)$$

Avec

$$A_{1569.95}=0.30880$$

$$A_{900.7}=0.25490$$

$$\mathbf{DDA= 91\%}$$

III.4. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR)

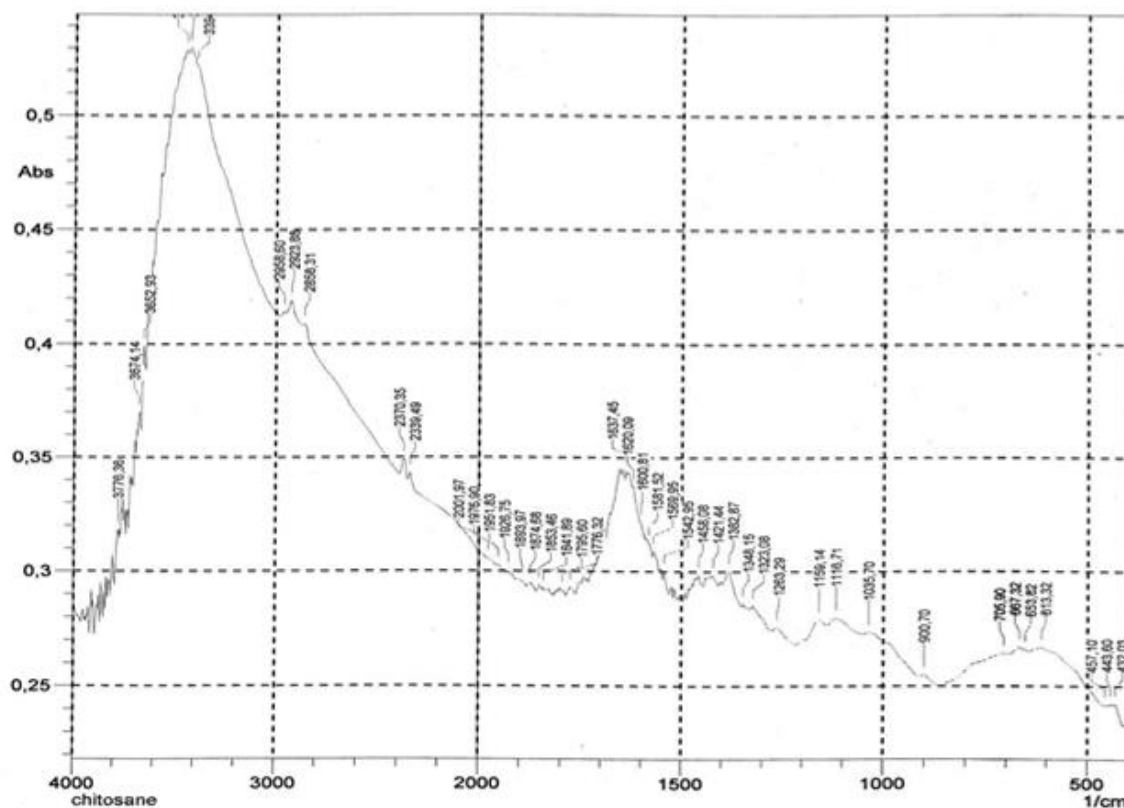


Figure III.1 : spectre FTIR de chitosane

Les spectres IR de la chitine et du chitosane révèlent l'existence de plusieurs liaisons dont les intensités des bandes d'absorption correspondantes, et leur nature varient d'un échantillon à un autre. L'ensemble des bandes d'absorption attribuées au chitosane et à la chitine ainsi que leurs modes de vibration,

III.5. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage

Les micrographies MEB du chitosane synthétisé, avec différents agrandissements, sont présentées sur la figure III.2

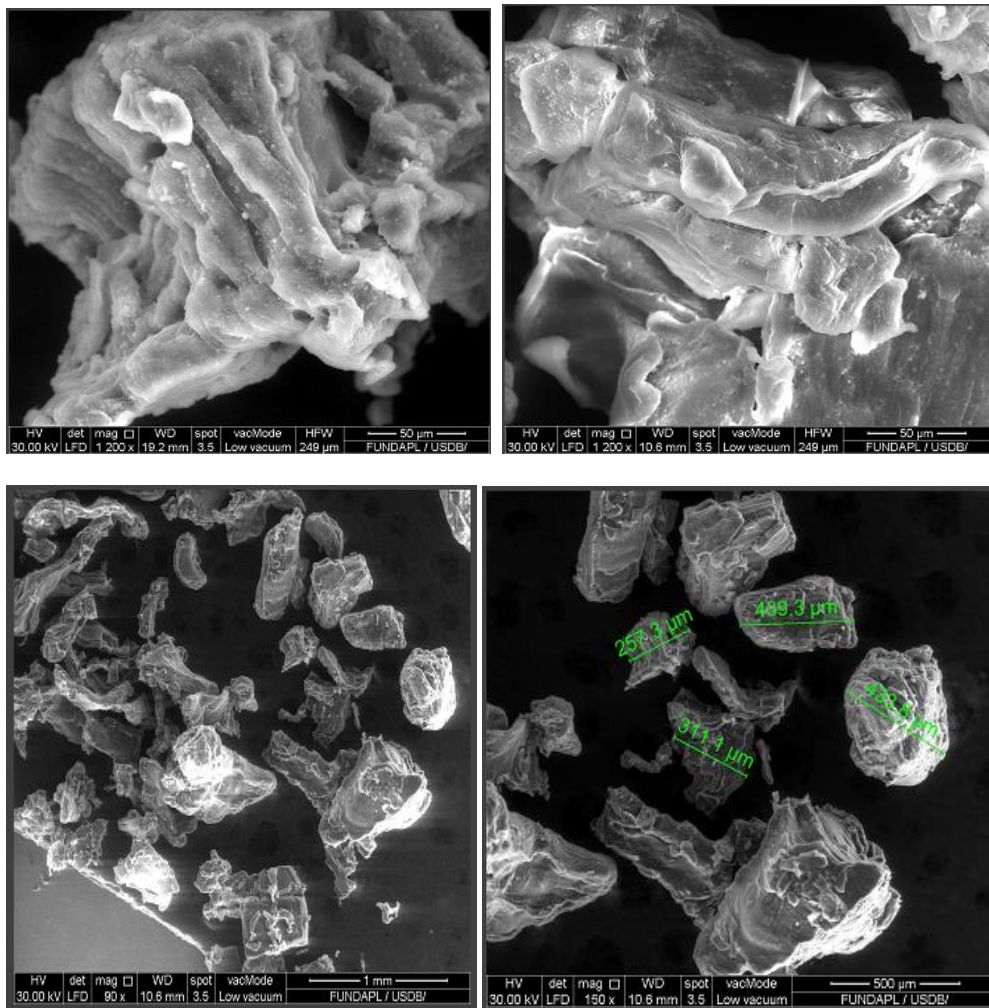


figure III.2 : Micrographies MEB du chitosane synthétisé à différents agrandissements.

Le chitosane est un polysaccharide, constitué d'unités de répétition D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine, liées par des liaisons β -(1-4) formant ainsi une fibre naturelle. Les images MEB ainsi représentées illustrent clairement cette structure fibreuse. La surface des fibres du chitosane est lisse et non poreuse

III.6. Point de charge nulle de chitosane :

Le point de charge nulle correspond au pH pour lequel la charge totale de chitosane est nulle

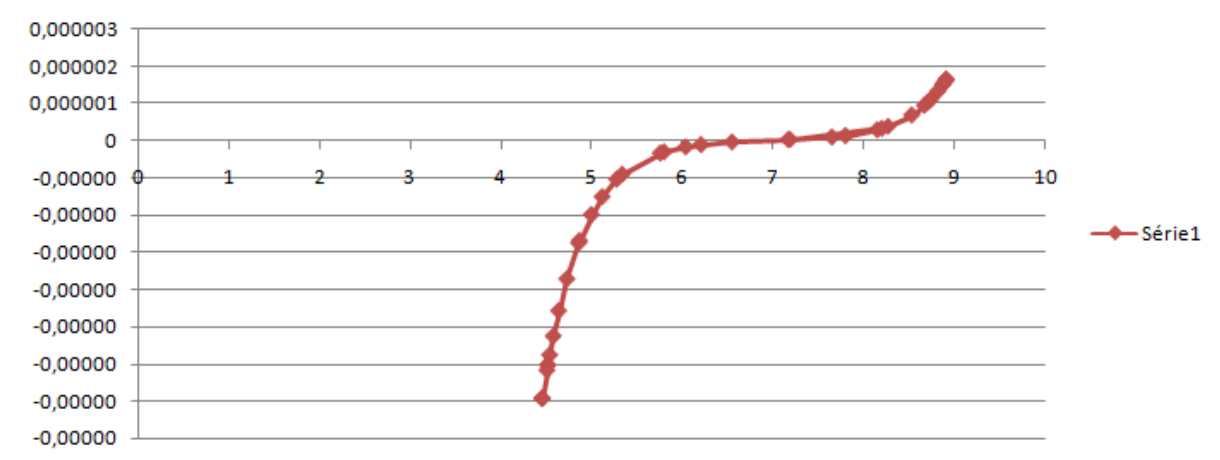


Figure III.3 : Points de charge nulle de chitosane

D'après ces résultats, la valeur de pH_{pzc} du chitosane est 5,3

III.7. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption :

➤ **Effet de temps a différente pH :**

Pour PH = 4

	2 H
% d'élimination de NO₃	4,75 %

Tableaux III. 1 : effet de temps dans pH=4

Pour PH = 7

	3 H
% d'élimination de NO₃	4,75%

Tableaux III.2 : effet de temps dans pH=7

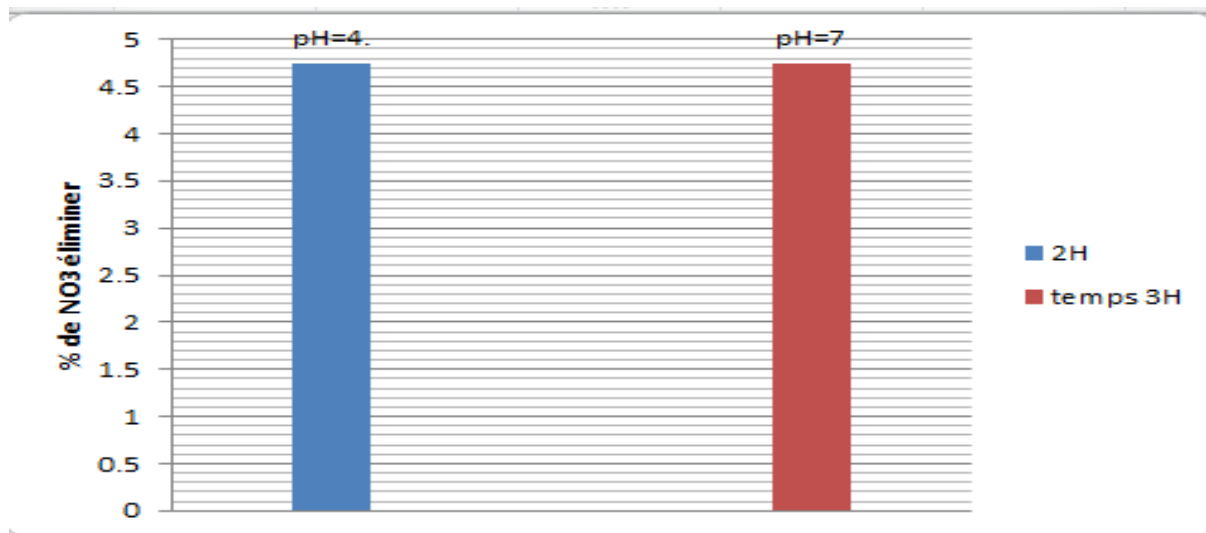


Figure III.4 : Effet de temps a différente pH

D'après les résultats que nous avons obtenus il ressort que la durée de 2 heures pour un pH de 4 a permis d'éliminer autant de Nitrates qu'une durée de 3 heures pour un pH du milieu de 7, au vu de ce résultat le temps nécessaire pour l'action des billes de Beta chitosane se situe entre 2 et b 3 heures, ce résultat est analogue à celui obtenu par Golie et Upadhyayula (2017) qui dans une étude similaire sont arrivé à la conclusion que la durée optimale pour l'élimination des Nitrates se situe entre 120 et 180 minutes, cette durée correspond

vraisemblablement au temps nécessaire pour l'entrée en fonction et la saturation de l'ensemble des sites actifs (de fixation des Nitrates) se trouvant à la surface des billes.

Nous avons néanmoins remarqué que cette durée peut varier considérablement d'une étude à une autre, c'est ainsi que Banu et Meenakshi (2017), ont trouvé que la durée optimale se situe entre 60 et 90 minutes, alors que pour Chaterjee et al(2009) cette durée est de 400 minutes, donc 6 heures 40 minutes , cette variabilité pourrait être expliqué par certaines différences dans les conditions d'essai notamment l'origine du Chitosane utilisé ainsi que les conditions de préparation des billes du Chitosane .

D'autre part nous remarquons d'après les résultats obtenus que le Beta Chitosane semble plus efficace et performant dans les pH acide que dans les pH neutre, puisque le rendement atteint en 3 heures pour le pH neutre est atteint en seulement 2 heures pour un pH acide.

Néanmoins le pH optimum peut varier d'une étude à une autre ainsi Banu et al 2017, ont retrouvé un plateau d'adsorption du Chitosane optimal entre ph 4 et pH 8, c'est-à-dire que le rendement est le même pour les milieux acides et neutres ceci peut être du à l'origine du Chitosane et aux conditions de préparation des billes de chitosanes.

➤ **Capacité d'adsorption des billes de Chitosane :**

Suite aux résultats obtenus par les tests de l'effet du temps et du pH, nous avons calculé la capacité d'adsorption des billes de Chitosane, les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

	1 H	3H
Q Ph4	0,06 mg/Gr	
Q Ph7		0,06 mg/Gr

Tableaux III.3 : Capacité d'adsorption des billes de Chitosane

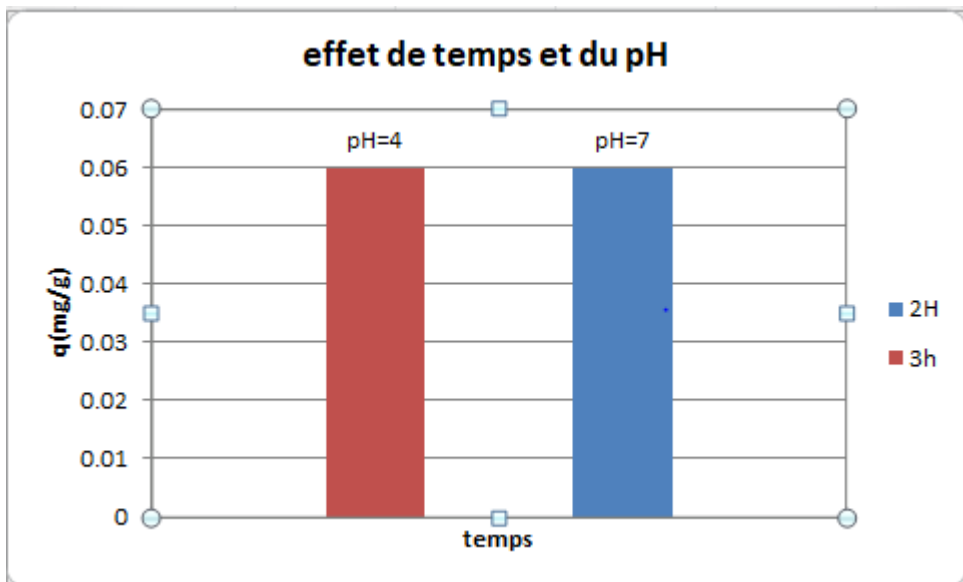


Figure III.5 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption

De ces résultats il ressort que les billes de Beta Chitosane atteignent plus rapidement leur capacité d'adsorption maximale dans les milieux ayant un pH acide par rapport aux milieux ayant un pH neutres en effet la capacité d'adsorption des billes obtenue après 2 heures à un pH du milieu égal à 4, n'est atteinte qu'après 3 heures dans un pH du milieu de 7, ceci confirme donc les paramètres physiques idéales pour obtenir un rendement optimum des billes de Beta Chitosane préparées selon notre protocole opératoire et nos conditions expérimentales.

➤ **Effets de la masse des billes :**

Le test sur l'effet de la masse a été mené à un pH du milieu de 7, et pour une durée de 3 heures, Ce test a été effectué afin de déterminer la capacité d'adsorption intrinsèque des billes de Chitosane, et de les comparées avec ceux d'autres études.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau et le graphe suivants :

Masse de billes en (Grammes)	Témoin	0,08	0,25
[NO ₃] mg/l	4	3,81	3,44

Tableaux III.4 : Effets de la masse des billes

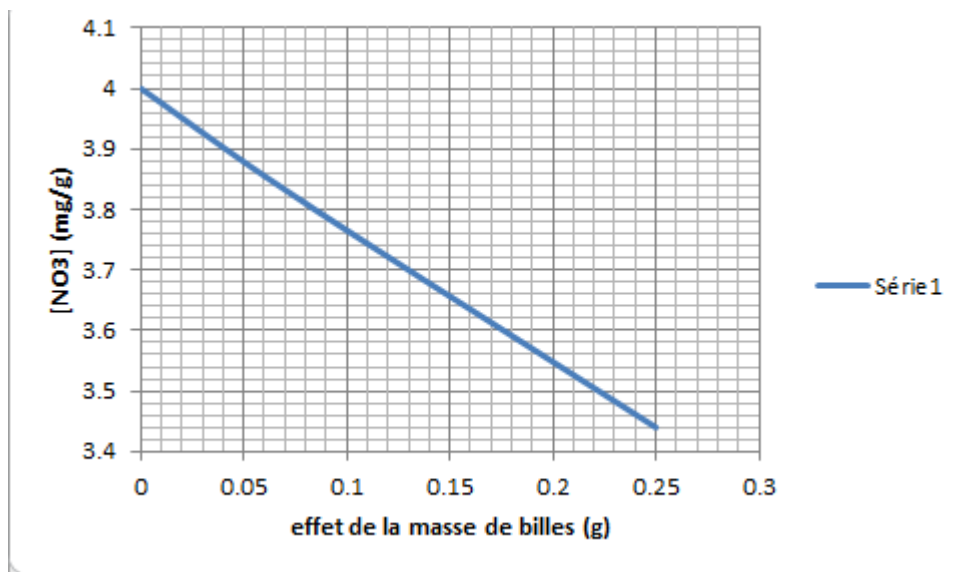


Figure III.6 : Effets de la masse des billes (pH =7, temps =3H)

D'après les résultats obtenus on remarque une relation inversement proportionnelle entre la quantité (masse) de billes utilisée et la concentration résiduelle de Nitrate dans la solution d'essai, néanmoins nous constatons que c'est une légère baisse pas très significative.

Les résultats des calculs de la capacité intrinsèque d'adsorption des billes à partir du test de masse sont donnés dans le tableau suivant :

Masse de billes en (Grammes)	0,08	0,25
Q (mg/G)	0,06 mg/Gr	0,056 mg/Gr

Tableaux III.5 : Les résultats des calculs de la capacité intrinsèque d'adsorption des billes

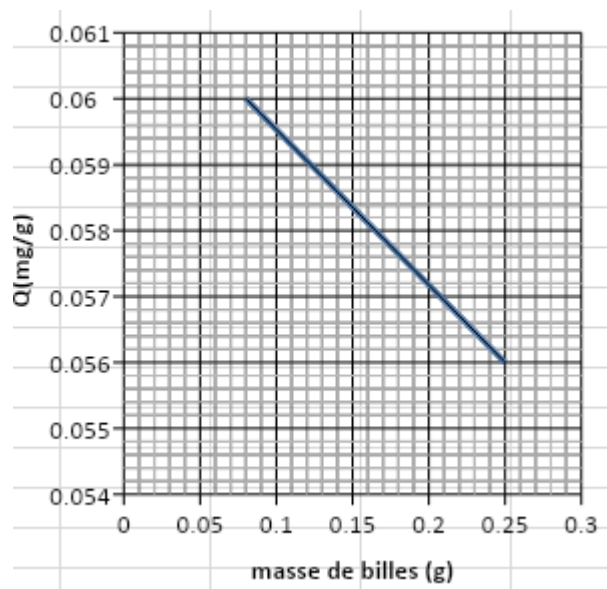


Figure III.7 : Les résultats des calculs de la capacité intrinsèque d'adsorption des billes

D'après ces résultats nous constatons que cette capacité change et quelle est inversement proportionnelle à la quantité de billes utilisées, en effet la capacité d'adsorption baisse au fur et à mesure que la quantité (masse) de billes utilisées augmente.

Ceci pourrait être dû à la spécificité de nos conditions expérimentales, ces mêmes spécificités qui pourraient expliquer les différences dans les capacités d'adsorption des billes que nous avons préparées par rapport à certaines études similaires, telles que celle de Chatterjee et al, 2009 qui ont trouvé que les capacités d'adsorption des billes de Chitosane varie entre 45 (mg/Gr) et 85 (mg/Gr).

Conclusion Générale :

L'objet principal de ce travail est l'étude de l'application du Beta Chitosane au traitement des eaux, et plus particulièrement l'élimination des Nitrates présents dans l'eau, les Nitrates comptent parmi les polluants les plus répandus dans les différents types d'eaux usées (domestiques, industrielle, agricoles), on peut également les retrouver dans les eaux potables mais en faible quantité.

le Chitosane et plus particulièrement le Beta Chitosane a été préparé à partir des plumes de calamar (Mollusque) à l'aide d'un protocole expérimental mis au point et appliqué au niveau du laboratoire, le produit a par la suite été caractérisé puis appliqué sous forme de billes comme matériau d'adsorption des Nitrates.

Pour les tests, des solutions de nitrates ont été préparées à différentes concentrations à partir de sels de Nitrates, les tests ont été menés en utilisant le mode Batch, et l'effet de différents paramètres tels que le pH du milieu, le temps et la quantité de billes a été étudié.

Les résultats ont révélés une capacité des billes de Chitosane a adsorber les Nitrates ; Néanmoins la capacité d'adsorption des billes que nous avons préparé et utilisé et qui se situe entre 0,05 mg/Gr et 0,06 mg/Gr parait très inférieures à celles d'autres études, notamment celle de de Chaterjee et al, 2009 qui ont trouvé que les capacités d'adsorption des billes de Chitosane varie entre 45 (mg/Gr) et 85 (mg/Gr).

Des résultats significatifs ont été obtenus pour des pH acide et neutres mais pour des durées de respectivement 2 heures et 3 heures.

La comparaison de nos résultats avec ceux d'autres études analogues montrent une certaine cohérence avec certaines études telle que celle menée par Golie et Upadhyayula (2017) qui ont constaté une élimination maximale des Nitrates après une durée qui varie entre 120 et 180 minutes et à un pH qui se situe entre 6 et 7 (plateau), et celle de Banu et al 2017, ont retrouvé un plateau d'adsorption optimal pour des valeurs du pH neutres à légèrement acide (pH entre 4 et 8).

Il serait donc intéressant de compléter cette étude par la prospection d'autres protocoles de préparation des billes de Chitosane avec d'autres types de Chitosane de différentes origines et ce en vue d'arriver à l'élaboration et la mise en forme d'un matériau d'adsorption plus performant vis-à-vis des polluants de l'eau en général et des Nitrates en particulier.

-le chitosane obtenu par voie chimique possédait un poids moléculaire moyen (PM=122000 KDR) et un degré de déacétylation élevé (DDA=91%) qui nous ont permis d'obtenir des billes sphériques.