

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Matériaux et Produits Organique Industrielle (MPOI)

Intitulé du mémoire

Etude Paramétrique des biopolymères

Présenté par :

Promotrice : Dr Laribi Hssiba

Hamdoune Amina

Ghomaid Wafa

Année Universitaire : 2016/2017

Introduction générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, où de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé. Les rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

Beaucoup d'industries, tels que le textile, le papier, les plastiques et les industries de colorants, consomment de grands volumes d'eau, et emploient également des produits chimiques et des colorants durant les processus de fabrication. En conséquence, ils produisent une quantité considérable d'eau usée polluée. Leurs effluents toxiques sont une source importante de pollution aquatique et endommageront considérablement les eaux de réception s'ils ne sont pas traités[1].

Pendant les dernières trois décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été rapportées et essayées pour l'élimination des polluants des effluents industriels. L'utilisation de la méthode d'adsorption pour traiter des eaux usées est un traitement alternatif et efficace pour l'élimination des colorants, des odeurs et des polluants organiques, notamment lorsque les adsorbants utilisés ne sont pas coûteux et aisément acquis[2]. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif. Malgré son excellent pouvoir adsorbant, son utilisation est habituellement limitée à cause de son coût élevé.

Pour cela, beaucoup de travaux cherchent une alternative moins coûteuse ou des substances plus efficaces comme le gel de silice, les zéolites, les algues, les déchets de la laine, la chitine, le chitosane et les matériaux argileux[3]. Comparés aux charbons actifs, ces adsorbants naturels ont été toujours étudiés avec succès pour l'élimination des polluants des cours d'eau, spécialement pour les métaux lourds et les colorants réactifs.

Récemment, les recherches ont été orientées vers les produits chitineux, et en particulier, vers le chitosane qui apparaît le plus attractif économiquement dans le traitement des eaux usées[4], grâce à ses propriétés intrinsèques, son abondance et son faible coût. En plus, il

est biodégradable et bio résorbable, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à préparer des membranes à base de chitosane afin de les tester dans la décoloration d'une eau polluée par les colorants tels que le méthyl orange et le rouge congo, utilisés dans l'industrie textile.

Nous pensons que notre étude est une contribution encourageante à mieux comprendre l'utilisation des biomatériaux en traitement des eaux

Ce mémoire est structuré en deux parties :

1. Une étude bibliographique, organisé en 3 chapitres :

- Etude sur la chitine et le chitosane : nature, obtention, propriétés et applications.
- Description des membranes polymères basés sur le chitosane pur et modifié (réticulation et mélange).
- Applications environnementales des biopolymères à base de chitosane, mécanisme et capacité d'adsorption des colorants.
- Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse de chitosane, la préparation des membranes (pur et modifiés) , la caractérisation de l'ensemble des membranes et enfin l'application (dans l'adsorption des colorants et dans le domaine pharmaceutique).
- Le cinquième chapitre illustre les résultats obtenus, suivi des interprétations et discussions.
- Enfin nous terminons notre étude avec une conclusion et quelques perspectives

I.1.Introduction :

La chitine a été découverte en 1811 par le français Henri Braconnât, qui a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé son comportement. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chatoyante par Hope-Seller [5].

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Depuis 1970, la production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation grâce à leur abondance dans la nature et leurs ressources renouvelables [6]. Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [7].

I.2. Structure de la chitine et du chitosane :

La chitine est le polysaccharide le plus répandu dans la nature, de structure linéaire formé d'unités de N-acétyl-glucosamines liées entre elle par des liens glycosidiques de type β (1 \rightarrow 4) [8].

Le chitosane est un polymère naturel de la famille des polysaccharides, de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé.

Le chitosane est un copolymère linéaire à arrangement aléatoires d'unités D-glucosamine et d'unités N-acétyl-D-glucosamine, reliées par des liaisons β (1 \rightarrow 4) qui lui confèrent de bonnes caractéristiques filmogènes [8]. Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué.

Généralement, le chitosane à trois types de groupements fonctionnels réactifs : les groupes amine sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques [9].

La similarité structurale de la chitine et du chitosane est illustrés dans la figure 1.1 :

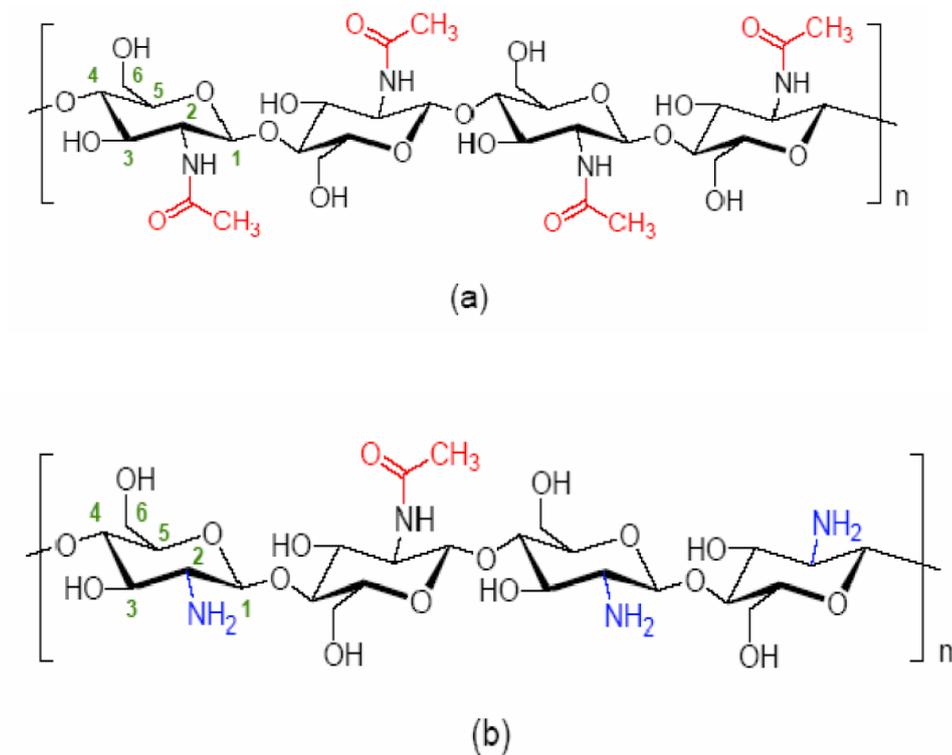


Figure 1.1 : Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane (b) [9].

I.3.Source de la chitine et du chitosane :

La chitine est l'un des polymères naturels les plus abondants sur le globe avec la cellulose [10]. Ces deux polysaccharides sont similaires de point de vue de leur structure et leurs fonctionnalités. La chitine est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure de cuticules de tous les arthropodes, extracellulaire de la plupart des champignons...etc [11].

Le tableau 1.1 : Teneur de chitine par espèces.

Source de chitine	Teneur en chitine (%)
Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Le crabe comestible	70
Crabe araignée (<i>Maia squinda</i>)	16
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	25
Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>)	32
Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>)	44
Seiche (<i>sepia officinalis</i>)	20
Calmar (<i>Loligo vulgaris</i>)	40
(<i>Mucor rouxili</i>)	9,4
(<i>Aspergillus niger</i>)	42
(<i>Aspergillus phoenisis</i>)	23,7

En revanche, le chitosane est une substance très peu répandue dans la nature. Elle n'est signalée que dans les exosquelettes de certains insectes et dans la paroi cellulaire d'une classe particulière des champignons, et de levures. Il n'y a donc pas de sources primaires de chitosane exploitable, la production étant assurée par transformation des déchets issus de la pêche [12].

I.4.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 (déméralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment) [8].

La totalité du processus permettent de passer de l'extraction de la chitine à l'obtention de chitosane est schématisée sur la figure 1.2 :

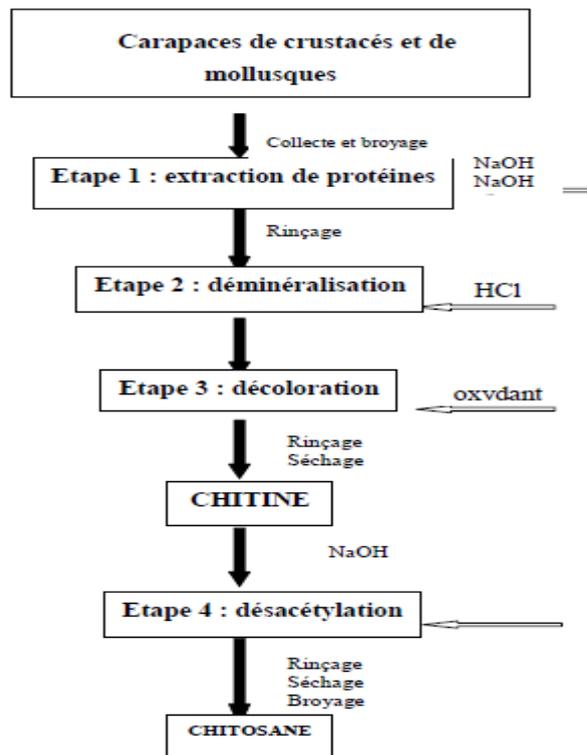


Figure 1.2 : Méthode de production de chitosane.

Déminéralisation :

La déminéralisation 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.

Déprotéinisation :

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (chitinoprotéine). Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH, K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Blanchiment :

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir de ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin. Le pigment dans les carapaces des crustacés forme un complexe avec la chitine. Fox (1973) a détecté un dérivé de β -carotène solidement relié à la chitine de l'exosquelette des crabes rouges. Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants. Ce traitement peut éliminer les traces des pigments résiduels, comme les caroténoïdes [8].

Préparation du chitosane à partir de la chitine (processus de la désacétylation) :

L'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable. Toutefois, l'étape la plus délicate reste la désacétylation. Elle nécessite la substitution des groupements acétyls pour aboutir au chitosane, ce qui réduit la longueur de la chaîne du polymère (Crini et All., 2009). En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosanes à partir de la même chitine.

La désacétylation est généralement effectuée par un traitement basique avec l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40 - 50%) (Muzzarlli, 1977), à une température supérieur ou égale à 100°C, pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine (No et Meyers, 1995).

La désacétylation ne peut pas être réalisé avec un réactif acide [8].

I.5. Propriétés du chitosane :

Le tableau 1.2 ci-dessous, présente quelques propriétés du chitosane [13].

Propriétés	Description
Physico-chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Polyamine linéaire, hydrophile • Structure semi-rigide, réactive • Matériau brut non poreux
Polyélectrolytes en milieu acide	<ul style="list-style-type: none"> • Polymère cationique à forte densité de charges
Biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Matériau non toxique • Substance biocompatible • Activité antibactérienne et antifongique • Agent hypocholestérolémiant • Activité hémostatique • Stimule la croissance cellulaire

Filmogènes : interactions avec d'autres substances	<ul style="list-style-type: none"> • Complexation/chélation • Propriété de coagulation/ floculation et d'adsorption • Propriétés de rétention d'eau • Propriétés d'adhésion
--	---

I.6.Caractéristique physico-chimique du chitosane :

I.6.1.Le degré de désacétylation :

Le degré de désacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation du chitosane[14].

De nombreuses méthodes sont proposées afin de déterminer le DDA [8] :

Sur des échantillons solides :

- La spectroscopie IR ;
- L'analyse élémentaire ;
- La RMN solide ;

Sur des échantillons en solution :

- Dosage UV ;
- Titration colloïdale ;
- RMN liquide ;

Par titration volumétrique (dosage des groupements $-NH_3^+$ formés après protonation des groupements amines $-NH_2$) :

- Dosage conductimétrique ;
- Dosage PH-métrique ;

Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé (figure 1.3) [15].

DA = 100% - D% N – désacétylation

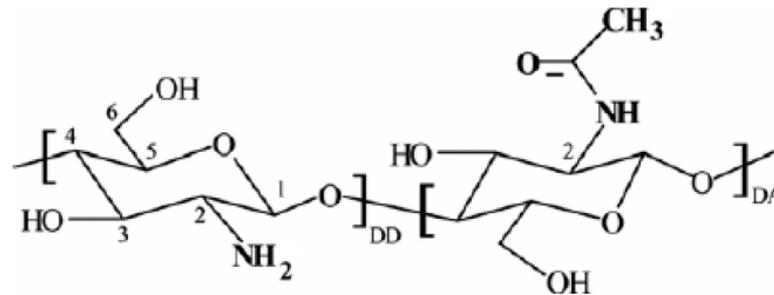


Figure 1.3 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.

I.6.2.Masse moléculaire (MM) :

La seconde caractéristique importante est la masse moléculaire (MM), en masse et en nombre, ou mieux encore la distribution de la MM, qui nécessite la mise en solution du polymère. Elle peut se faire par des mesures viscosimétriques ou par chromatographie par permutation de gel. La valeur de MM d'une chitosane dépend intimement du procédé de fabrication car, celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production. Les chaînes de chitosane ont des masses très élevées [9].

I.6.3.Cristallinité :

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. Le chitosane est une substance semi-cristalline, il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produit sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonnés que le chitosane II (fort DD, formé d'amine libre) [12].

I.6.4.La viscosité :

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation (DD) de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque

augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin le PH(plus il est bas plus la viscosité est élevée).

Il existe différents méthodes pour déterminer la viscosité. La plus employée est « viscosimétrie ». elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink.

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

$[\eta]$: la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

K et a : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une T donnée [16].

I.6.5.La solubilité :

Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées, par contre, soluble dans la plupart des solutions organiques acides. L'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué. En générale, le chitosane est parfaitement soluble à PH 3-4, les groupes aminés du chitosane sont protonés et le polymère chargé positivement devient soluble. En revanche il est relativement stable en milieu acide concentré, même s'il se dégrade après une longue exposition[9].

La solubilité du chitosane est un paramètre très difficile à contrôler car la valeur de degré de désacétylation DD influence fortement sa solubilité. La distribution des groupes N-acétyl sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité des solutions données[17].

I.7.Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide :

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques. En milieu acide, il se comporte comme un polycation, à forte densité de charge et dont l'état d'ionisation est décrit par l'équilibre suivant :

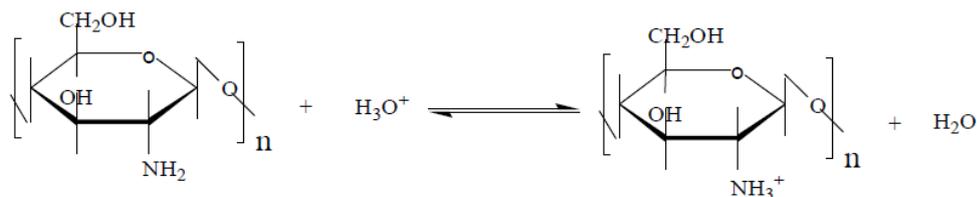


Figure 1.4 : Réaction du chitosane en milieu acide [9].

Le chitosane est une base de pKa compris entre 6,3 – 6,7, en général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue[9].

I.8.Quelques applications du chitosane :

Le chitosane est un produit méconnu pourtant très répondu, dont les applications sont nombreuses et variées.

Traitement des eaux :

Les propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes du chitosane en font un bon candidat pour des applications environnementales dans le traitement des eaux usées, de l'eau potable(coagulation,floculation,filtration,adsorption), des eaux de piscines(agent chélatant de cations).....etc.

Ses excellentes propriétés floculantes permettent l'élimination des matières minérales(calloïdes) et organiques(papetrie et textile) mais aussi des microorganismes et en font de lui un matériau de choix pour le traitement des eaux usées[18,19].

Agriculture :

Les matériaux encapsulés à base de chitosane se retrouvent également dans des produits agricoles.

Le chitosane est utilisé comme ingrédient dans certaines applications et comme film comestible pour protéger les aliments, agent émulsionnant, stabilisant de couleur, additifs alimentaires des animaux [18,9].

Médecine :

Les propriétés biologiques du chitosane ont permis la réalisation de quelques produits forts intéressants comme le traitement des ulcères variqueux, la fabrication de peau artificielle utilisée pour le traitement des grands brûlés : à la fois perméable à l'air, hydratante, cicatrisante et bactériostatique[9].

Cosmétique :

L'excellente tolérance du chitosane, sa parfaite innocuité, son action sur la régénération cellulaire jointe à ses multiples propriétés en font un actif idéal pour des produits hydratants et soins régénérants et protecteurs[17].

Autres domaines d'application :

Le chitosane trouve également des applications dans d'autres domaines. Par exemple ; en chimie, il est utilisé en tant que super absorbant, phase stationnaire pour la chromatographie, capteur ou encore support pour la catalyse. Un autre domaine potentiel est celui des peintures, il permet également d'économiser des additifs chimiques[9].

II.1.Introduction :

Bien que connue depuis fort longtemps, les techniques de séparation membranaire ont suivi un développement industriel récent et très rapide, on retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des boissons et du traitement de l'eau, ainsi que dans les secteurs pharmaceutique, chimique, biotechnologique et de l'environnement. Elles sont en particulier aussi utilisées pour la potabilisation des eaux, traitement des polluants l'affinage des eaux de procédés, les traitements des eaux usées et la valorisation de sous produits.

II.2. Définition de la membrane :

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare.

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimensions, forme, nature chimique, état physique, charge électrique.....) et des conditions hydrodynamiques d'opération.

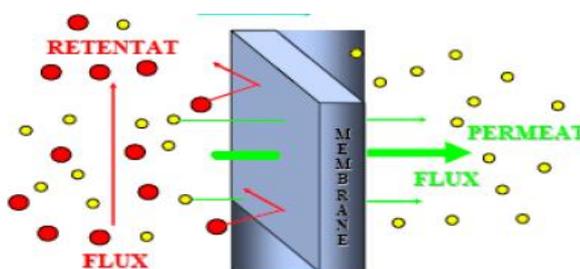


Figure 2.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane [20]

Les membranes sont constituées d'une couche support, qui apporte la résistance mécanique, et d'une couche filtrante de très faible épaisseur, qui permet la sélectivité. Il existe une grande diversité de membranes que l'on classe selon leur matériau et leur forme (liée à leur mode de fabrication)[20].

II.3. Propriétés et caractéristiques des membranes :

II.3.1. Caractéristiques physiques :

Les propriétés physiques des membranes sont nombreuses . parmi celles-ci[21] :

- La taille des pores
- La porosité
- La résistance hydraulique
- La sélectivité
- La perméabilité

II.3.2. Propriétés chimiques :

La stabilité chimique d'une membrane est un critère essentiel lors de sa fabrication . elle dépend des propriétés chimiques des matériaux constitutifs et garantit la durée de vie de la membrane [22].

II.3.3. Propriétés hydrophiles et hydrophobes :

Le caractère hydrophile d'une membrane dépend essentiellement de la présence de groupements polaires tandis que le caractère hydrophobe est lié à la présence de chaînes hydrocarbonées aliphatiques (alkyles) ou insaturées (aromatiques) et par des dérivés halogénés. On les classe selon la proportion des parties hydrophiles et hydrophobes[23].

II.4. Préparation des membranes à base de chitosane :

II.4.1. Membrane a base du chitosane

De nombreuses recherches ont été effectuées sur la fabrication des membranes de chitosane et de leurs dérivés . Selon Du Pont de Nemours and Co (1936) en mélangeant dix volumes d'acétate de cellulose et un volume d'acétate de chitosane à 150°C sous pression, on obtient une membrane dure translucide et iridescente. Izard (1941) et Mima produisent des membranes par addition de polyvinyle alcool et de chitosane. Par la suite, R. Muzzerlli(1973), réalise des membranes en faisant évaporer une solution de chitosane et d'acide formique versée sur une coupelle. Après séchage, la membrane est immergée dans une solution d'hydroxyde de sodium de façon à en garantir l'insolubilité. Elle est alors

lavée puis séchée. Cette méthode, figure 2.2, est largement employée ; toutefois l'acide formique est remplacé majoritairement par l'acide acétique [24].

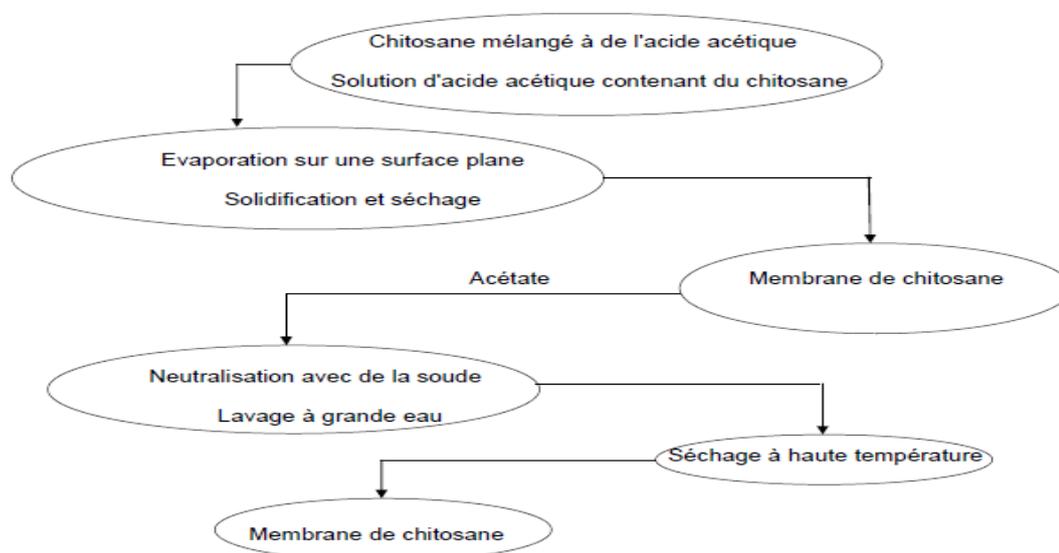


Figure 2.2 : Schéma de la préparation des membranes de chitosane [24].

II.4.2.les membranes à base de chitosane modifié :

l'usage pratique du chitosane a été particulièrement confiné aux formes non modifiées . Pour un accès dans son utilisation, la modification chimique des chaînes du chitosane a été proposée pour produire de nouvelles matières.

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : un groupe aminé et deux groupes hydroxyles primaire et secondaire. Son avantage par rapport aux autres polysaccharides est que sa structure chimique autorise des modifications spécifiques sans difficultés, surtout sur le groupe amine. Ces groupes fonctionnels permettent des réactions de substitution et des modifications chimiques directes sur le produit, qui donnent de nombreuses matières utiles pour différents domaines d'application[17].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement pour améliorer : la résistance mécanique, la stabilité chimique, la distribution et la grandeur des pores, et les propriétés d'adsorption/ désorption. Parmi ces méthodes : la

formation de mélange physique avec d'autres polymères ou / et la modification chimique par le greffage, la formation des réseaux de polymère interpénétré et la méthode de réticulation [25].

II.4.2.1. Les membranes à base de chitosane réticulé :

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

Le développement des procédures de réticulation des polysaccharides cationiques, comme le chitosane, a augmenté leurs champs d'application [26].

Les polysaccharides peuvent être réticulés par une réaction entre les groupes amines ou hydroxyles des chaînes polymériques avec un agent de réticulation pour former des réseaux réticulés insolubles dans l'eau [27].

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

Les agents de réticulation les plus communs et les plus utilisés avec le chitosane, jusqu'à présent, sont : les dialdéhydes comme le glyoxal, et le glutaraldéhyde en particulier [28]. Le chitosane peut être réticulé par d'autres produits chimiques tels que les époxydes : l'épichlorhydrine et l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol. Ces réticulants sont employés généralement pour stabiliser le chitosane dans les solutions acides [29].

Le glutaraldéhyde (1,5 – pentanodial) et l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol réagissent préférentiellement avec les groupes aminés du chitosane, tandis que l'épichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane) réagit avec les groupes hydroxyles [29].

L'usage du glutaraldéhyde, un agent de réticulation bifonctionnel, peut bloquer les groupes amines de chitosane : les deux groupes fonctionnels de glutaraldéhyde (-CHO) réagissent simultanément, au cours de la réticulation, avec deux sites de chitosane (-NH₂) forment facilement des liaisons imines covalentes à travers la réaction de base de Schiff [28].

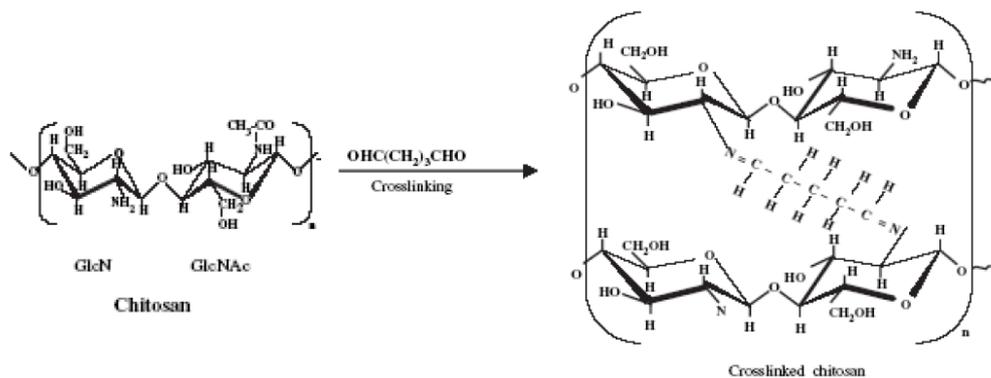


Figure 2.3 : La réticulation de chitosane par le glutaraldéhyde [28].

La réticulation est influencée par plusieurs paramètres : la température , le poids moléculaire, le pH et surtout la concentration de l'agent de réticulation.

la réticulation des membranes de chitosane leur confère des propriétés plus attrayantes (améliore la résistance mécanique et renforce la stabilité chimique du chitosane dans les solutions acides) et permet l'adaptation de ces membranes en fonction des applications choisies [30].

II.4.2.2. Les membranes de mélanges de polymères à base de chitosane :

la synthèse des mélanges de polymères a beaucoup d'avantage par rapport aux polymères primaires , puisque des caractéristiques spécifiques peuvent être obtenues systématiquement en variant la composition de ces mélanges, en plus la réalisation des mélanges n'est pas coûteuse par rapport à la formation des copolymères. Quoique la réalisation des mélanges n'est possible que si la chimie des polymères mélangés est relativement proche.

Les mélanges de polymères possèdent les propriétés intersèques : chimiques, physiques, mécaniques et morphologiques de chacun d'eux. Les avantages de chaque polymère peuvent être combinés en mélangeant deux polymères.

Les mélanges de polymères sont généralement liés par des liaisons physiques contrairement aux copolymères où les liaisons sont chimiques.

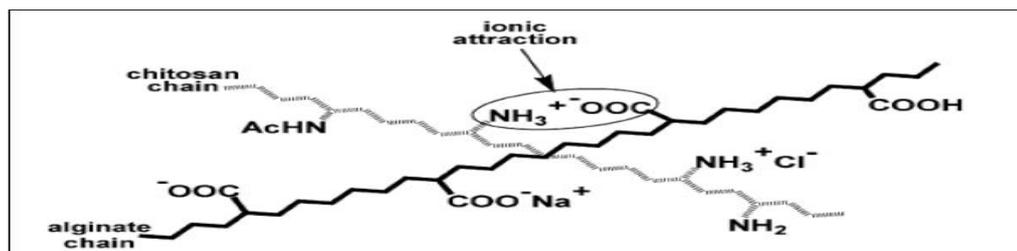


Figure 2.4 : Les interactions ioniques possible entre le groupe anionique ($-\text{COO}^-$) d'alginate de sodium et le groupe cationique protoné ($-\text{NH}_3^+$) de chitosane [31].

Les propriétés fonctionnelles des films du chitosane sont améliorées si celui-ci est associé à d'autres matériaux filmogènes à propriétés intéressantes. La résistance, à l'eau du film du chitosane, a été améliorée par l'incorporation des matériaux hydrophobes, tels que les acides gras, pour augmenter l'hydrophobicité du film [31].

Les mélanges de deux polymères de charges opposées forment des membranes à haute densité et peuvent avoir comme conséquence une sélectivité plus élevée [32].

Les membranes des mélanges de polymères qui ne sont pas de charge opposées, sont largement étudiées, telles que les membranes du chitosane/PVA [33].

Le PVA (polyvinyle alcool) est un polymère hydrophyle aliphatique contenant des groupes hydroxyles. En raison de sa bonne stabilité chimique, de sa capacité filmogène et de son haut caractère hydrophyle, les études sur la perméabilité des corps dissous par diffusion dans les membranes de PVA et les applications de séparation ont été rapportées. De plus, et étant donné qu'il est biocompatible et non toxique, les membranes de PVA ont été employées avec succès pour des applications biomédicales [34].

En raison des excellentes propriétés du chitosane et du PVA, les membranes du mélange de ces deux polymères présentent un intérêt particulier pour les applications de pervaporation et de déshydratation et montrent des applications industrielles prometteuses [35].

Un groupe de chercheurs a rapporté que les mélanges de chitosane/PVA ont de bonnes propriétés mécaniques (force, stabilité et résistance mécanique à l'eau) grâce aux interactions intramoléculaires spécifiques existant entre le PVA et le chitosane. Le mélange ionique de ces deux polymères est montré dans la figure n°. Lors du mélange, les

groupes OH de PVA et les groupes NH_2 de chitosane ont réagi pour former la liaison $\text{NH}_3^+ \dots \text{O}^-$ [36].

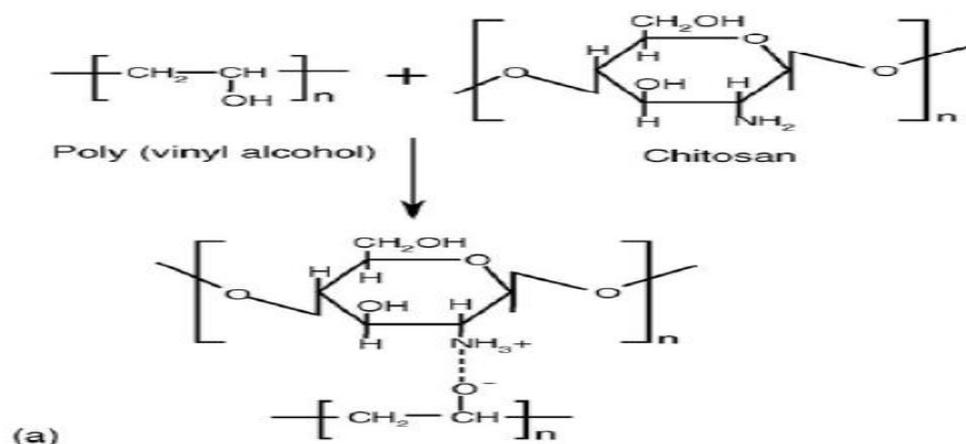


Figure 2.5 : La structure de mélange chitosane/PVA [40].

II.5.La capacité d'adsorption des adsorbants à base de chitosane :

Le chitosane possède des caractéristiques intéressantes qui font de lui un bioadsorbant efficace pour le déplacement des colorants sur des perles de chitosane réticulé a été étudiée par Chiou et al. Les perles ont une capacité d'adsorption élevée : 1642 g de colorant réactif 189 peut être traité par 1 kilogramme d'adsorbant[34].

Les résultats rapportés par Chiou et al, ont démontré que la capacité d'adsorption de dérivés de chitosane réticulé vers les colorants anioniques est beaucoup plus importante (3 à 15 fois) que les charbons actifs commerciaux au même PH [41].

II.6.Les avantages et les inconvénients des adsorbants à base de polysaccharides :

Tableau 3.2 : Les avantages et les inconvénients des matériaux à base de chitosane [42].

Matériau à base de chitosane	<ul style="list-style-type: none"> - polymère naturel peu coûteux - doux pour l'environnement - extrêmement rentable - capacités exceptionnelles pour les liaisons métalliques et les colorants - rendement et sélectivité élevés en détoxification des solutions très diluées ou concentrées - excellentes propriétés de diffusion - effluent traité de haute qualité - adsorbant souple - régénération facile. 	<ul style="list-style-type: none"> - adsorbant non poreux. - capacité de sorption dépend de l'origine du polysaccharide et du degré de désacétylation - dépend du pH - exige de la modification chimique pour améliorer sa capacité d'adsorption. - basse affinité pour les colorants basiques
------------------------------	---	---

II.7.Mécanisme d'adsorption de chitosane :

Le chitosane a été également étudié en nombreux articles comme un bioadsorbant pour la fixation des colorants dissous. L'interaction de chitosane avec les colorants a été étudiée par plusieurs chercheurs. Le chitosane a une affinité extrêmement élevée pour beaucoup de classe de colorants [34].

Il est important de noter que les molécules des colorants ont beaucoup de structures différentes et compliquées, et leur comportement d'adsorption est directement lié à la structure chimique, les dimensions des chaînes organiques, la quantité et la position des groupes fonctionnels des colorants [43].

En général, le mécanisme d'adsorption de colorants sur un adsorbant peut suivre les quatre étapes suivantes :

- Diffusion en bloc : migration de colorant du volume de la solution à la surface de l'adsorbant.
- Diffusion de film : diffusion de colorant de la couche de frontière vers la surface de l'adsorbant.
- Diffusion de pore ou diffusion intra particule : transport du colorant de la surface aux pores intérieurs de la particule.
- Réaction chimique : adsorption de colorant à un emplacement actif sur la surface du matériel par l'intermédiaire de l'échange ionique, complexation et/ou chélation.

On identifie maintenant que l'adsorption chimique (échange ionique, attractions électrostatiques) est le mécanisme le plus répandu, et généralement citée comme mécanisme principal pour l'adsorption des colorants anioniques en milieu acide.

La figure 3.5 décrit brièvement le mécanisme : en présence de proton H^+ , les groupes amines de chitosane sont devenus protonés ; aussi, dans les solutions aqueuses, le colorant anionique est d'abord dissous et les groupes sulfonates (dans le cas des colorants acides ou réactifs) se dissocient et se convertissent en ions de colorant anionique. Le processus d'adsorption alors se produit grâce à l'attraction électrostatique entre les deux contre ions [43].

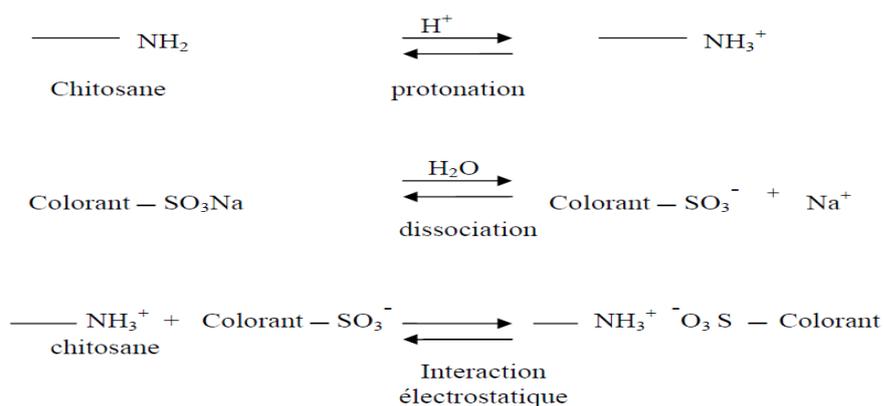


Figure 2.6 : Mécanisme de l'adsorption chimique des colorants anioniques par le chitosane [43].

III.1. Les colorants :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [37,38].

Le tableau 3.1 : présente les principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [37].

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits peuvent être colorés, principalement [13]:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorant).
- Dans l'industrie cosmétique (dans les colorations capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires....).

III.2. Colorants utilisés dans le textile :

Nous distinguons essentiellement :

- Les colorants à mordant, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr).

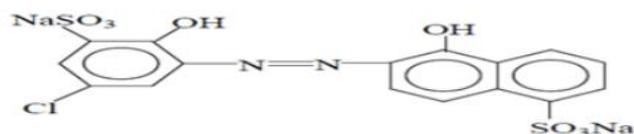


Figure 3.1 : Colorant bleu 9.

- Les colorants acides, qui permettent de teindre certaines fibres (polyamide par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonâtes qui permettent leur solubilisation dans l'eau.

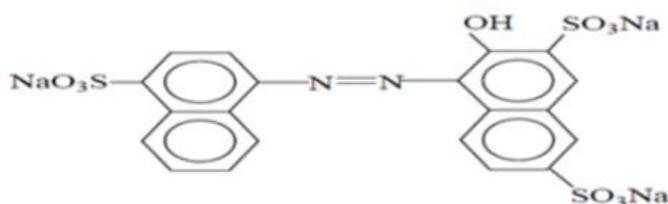


Figure 3.2 : Colorant Acid red 27.

- Les colorants directs, qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques.

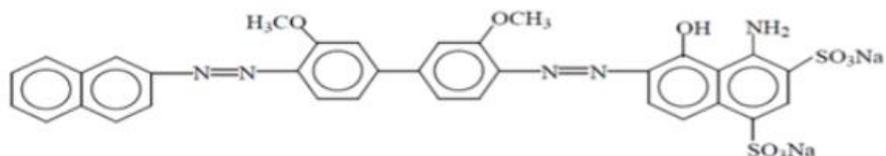


Figure 3.3 : Colorant direct bleu 1.

- Les colorants cationiques (ou basique), qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles.

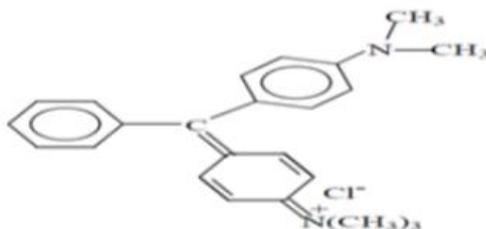


Figure 3.4 : Colorant basic green.

- Les colorants azoïques insolubles, qui sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes.
- Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles [39].

III.3.Toxicité des colorants :

De nombreux colorant utilisés dans l'industrie textile sont toxique pour l'homme ou potentiellement nocifs pour l'environnement.

Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher potentiellement des effets cancérigènes.

Comme exemple, les colorants acides renferment dans leurs grandes majorités des groupements azoïques. Cette fonction est à la base de leur toxicité ; ils libèrent, par réduction, des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme.

Les résultats des tests menés dans ce domaine permettent d'énoncer que plus de 10% des colorants textiles actuellement utilisés posent des problèmes de toxicité, bien qu'aucune obligation légale n'existe pour le moment pour remplacer ces colorants dangereux pour la santé par des produits inoffensifs [40].

III.4.Procédés de traitement des colorants :

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide [13].

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types :

- Physique :
 - Méthode de précipitation (coagulation, floculation.....).

- Adsorption (sur charbon actif, sur les bioadsorbant...).
- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.
- Chimique :
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydant tel que NaOCl, H₂O₂).
 - Réduction (Na₂S₂O₄).
 - Résine échangeuse d'ions.
- Biologique :
 - Traitement aérobie.
 - Traitement anaérobie.

IV-1. Produits utilisés :

- ✓ Carapace de crevette : à partir de la crevette de la Méditerranée de la cote Algérienne
- ✓ Poly vinyle alcool (PVA) :
 - poids moléculaire : (89000 – 98000) g/mol
 - Aspect : poudre blanche
- ✓ l'acide chlorhydrique 37%
 - Formule chimique : HCl
 - Masse molaire $M = 36,46$ g/mol
 - Aspect : gaz, inodore, d'odeur acre
- ✓ L'hydroxyde de sodium
 - Formule chimique : NaOH
 - Masse molaire $M = 40,00$ g/mol
 - Aspect : pastilles blanches
- ✓ Acide acétique :
 - Formule chimique : CH_3COOH
 - Masse molaire $M = 60,052$ g/mol
 - Aspect : liquide incolore, d'odeur acre et fortement vinaigrée
- ✓ Chlorure de sodium :
 - Formule chimique : NaCl
 - Masse molaire $M = 58,44$ g/mol
 - Aspect : poudre blanche
- ✓ Glutaraldéhyde :
 - Formule chimique : $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
 - Masse molaire $M = 100,115$ g/mol
 - Aspect : liquide incolore d'odeur acre
- ✓ Méthyle orange :
 - Formule chimique : $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
 - Masse molaire $M = 327,335$ g/mol
 - Aspect : poudre orange
- ✓ Rouge Congo :
 - Formule chimique : $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$
 - Masse molaire $M = 696,663$ g /mol
 - Aspect : poudre rouge foncé

IV-1.2. Méthodes expérimental :

IV-1.2.1.Extraction de la chitine et transformation en chitosane :

IV-1.2.1.1. Extraction de la chitine :

La matière première utilisée pour cette étude est l'exosquelette de crevettes blanches, qui nous ont été fournies fraîches. Les carapaces sont décortiquées à température ambiante, ensuite elles sont lavées plusieurs fois puis séchées à l'air libre. Les fragments obtenus sont séchés à 100°C pendant 24 heures, puis broyés et triés sur tamis afin de séparer plusieurs tailles.

L'extraction consiste en une déminéralisation acide et une déprotéinisation basique [44].



Figure 4.1 : Séchage de la carapace de crevette dans l'étuve.



Figure 4.2 : Broyage de la carapace de crevette.



Figure 4.3 : Carapace broyée.

a) Déminéralisation :

La déminéralisation s'effectue en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 1,5 M (1 :10) (m : V) sous agitation constante pendant 1h à température ambiante. La réaction produit un dégagement violent du gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement de la matière première et en s'assurant que l'ensemble du système doit être ouvert. Théoriquement, la réaction se termine lorsqu'il n'y a plus de dégagement gazeux. Le contenu est ensuite filtré sur tamis et rincé abondamment avec l'eau distillée [44].



Figure 4.4 : Carapace dans la solution d'HCl.

b) - Déprotéinisation :

Le résultat est introduit dans un flacon, dans lequel est ajouté (1 : 10) (m : V) d'NaOH 1,25 M à une température de 90°C pendant 18 heures. Le contenu du flacon est à nouveau filtré et rincé abondamment à l'eau distillée [44].



Figure 4.5 : Carapace dans solution de NaOH.

c) Blanchiment :

Après le rinçage à l'eau distillée, un autre rinçage avec un volume de 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est réaliser pour faire blanchir le produit ; ensuite, un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles. Le contenu du flacon est à nouveau rincé abondamment à l'eau distillée et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne la neutralité, le résidu est alors transféré dans des boites de pétrie qui sera par la suite placées en étuve à 30°C pendant 20 heures et ensuite à 90°C pendant 12 heures [44].

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

$$Rm = \frac{mf}{mi} \times 100$$

Avec : mf : masse final (g)

mi : masse initial (g)



Figure 4.6 : Carapace dans H₂O₂.



Figure 4.7 : Carapace dans l'étuve.



Figure 4.8 : Chitine.

IV-1.2.1.2. Préparation du chitosane :

Le chitosane est obtenu par désacétylation de la chitine extraite par une solution de soude selon le mode opératoire suivant :

La chitine est traitée avec une solution de soude à 50%, dont la proportion (m : V) (1 : 10), la solution est agitée pendant 24 heures à 100°C.

La solution est ensuite filtré, le chitosane retenu est lavé en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne la neutralité. Le chitosane est rincé avec l'eau distillée puis sécher à l'étuve à 80°C pendant 24h [44].

Le rendement massique est calculé d'après la formule suivante :

$$Rm = \frac{mf}{mi} \times 100$$

Avec : mf : masse final (g)

mi : masse initial (g)



Figure 4.9 : Chitine dans l'étuve après NaOH.

IV-1.2.2. Caractérisation physico-chimique du chitosane :

A. Teneur en eau :

Pour estimer la part d'eau dans le produit, 1 à 2 g d'échantillon sont prélevés et pesés dans une coupelle de poids connu. Cette dernière est placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures, puis pesée après 30 min de refroidissement dans un dessiccateur [44].

La teneur en eau est évaluée selon la formule suivante :

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

B. Teneur en cendres :

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

Après refroidissement, elle est de nouveau pesée, chaque mesure est répétée trois fois.

La teneur en cendres est évaluée selon la formule suivante [44] :

$$\% \text{ cendres} = \text{poids du résidu calciné (g)} / \text{poids de l'échantillon sec (g)} * 100$$

C. Test de solubilité :

Le chitosane obtenu est testé pour sa solubilité dans les milieux acide, basique et neutre. Selon Ngah et Fatinhan[], le test de solubilité est réalisé dans 5% (V/V) de l'acide acétique, 0,5 de NaOH et de l'eau distillée. On pèse environ 0,05g du produit, on y ajoute 50ml de ses trois solutions séparément, et on les laisse sous agitation pendant 24 heures [44].

D. Densité de la solution :

La densité de la solution est mesurée par un densimètre manuel selon les étapes suivantes [45] :

- Préparer une solution de chitosane 1% dans une solution d'acide acétique de 1%
- Remplir une éprouvette avec la solution à mesurer.
- Prolonger le densimètre délicatement sans lui faire toucher les parois de l'éprouvette.
- Laisser jusqu'à ce que le densimètre se stabilise.
- Lire la mesure où le liquide coupe l'échelle.

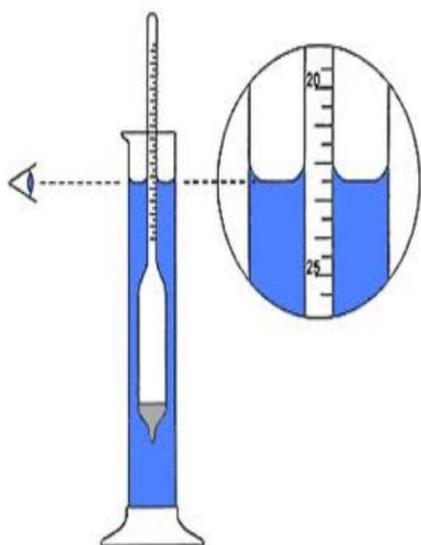


Figure 4.10 : Principe du densimètre.



Figure 4.11 : Mesure de la densité.

E. Caractérisation par UV- visible :

Une solution de chitosane de 1% a été préparée dans une solution d'acide acétique de 1%. Ensuite, un échantillon de cette solution a été balayé par un spectre UV- visible de 190 – 800 nm par le spectromètre UV- visible [46].

F. Carctérisation par FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) :

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

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR dans la plage de 400 – 4000 cm^{-1} sur des pastilles de KBr (1mg chitosane ou/et chitine / 100 mg KBr). Avant d'effectuer le spectre, chaque échantillon a été étuvé à 50°C pendant 24 heures.

G. Caractérisation par dosage pH-métrique :

Le dosage pH-métrique a permis de déterminer le pKa de l'échantillon de chitosane[8].

Il a été effectuée selon les étapes suivantes :

- Solubilisation de 135 mg de cet échantillon dans 10ml de HCl 0,1 N ;
- Ajustement de volume de la solution obtenue à 200ml avec de l'eau distillée ;
- Titration de la solution, en l'agitant, avec une solution de NaOH 0,05N ;
- Mesure du pH de la solution après chaque ajout de NaOH

H. Mesure de degré d'acétylation :

❖ Par dosage conductimétrique basique :

Le dosage conductimétrique a été effectué dans le but de déterminer le DA des différents échantillons du chitosane, selon les étapes suivantes [47] :

- Solubilisation de 200 mg de l'échantillon du chitosane dans 40 ml de HCl 0,054 M
- Ajustement du volume de la solution à 150 ml avec l'eau distillée

- Titration de la solution de chitosane, tout en l'agitant, avec une solution de NaOH 0,165 M par incrément de 0,5ml
- Mesure de la conductivité de la solution après chaque ajout du NaOH

Le calcul du DA se fait selon la formule suivante :

$$\%DA = \frac{[NaOH] \times (V_2 - V_1) \times PM_{C_6H_{11}O_4N}}{\text{masse chitosane}}$$

Où $[NaOH] = 0,165 \text{ M}$

P.M $C_6H_{11}O_4N = 161 \text{ g / Mol}$ (monomère)

Masse chitosane = 0,2g

V_1 = volume de NaOH utilisé pour neutraliser le HCl en excès (ml)

V_2 = volume de NaOH utilisé pour neutraliser le chitosane

❖ Par dosage pH –métrique :

- Solubilisation de 100 mg de chitosane dans 3ml de HCl 0,3 M et 40 ml d'eau distillée sous agitation pendant 12 heures.
- Introduire l'électrode pH du pH-mètre dans la solution et vérifier que le pH de la solution de chitosane est inférieur à 3, sinon ajouter avec la pipette de l'HCl 0,3 M.
- Neutraliser l'HCl en excès par une solution de NaOH 0,1 M afin d'obtenir un pH de l'ordre de 4,5 correspondant à pK_a-2 . Soit V_1 ml le volume de NaOH versé.
- Continuer l'addition de NaOH pour obtenir un pH de 8,5 correspondant à pK_a+1 . Soit V_2 ml le volume de NaOH versé (incluant le premier ajout V_1).

Le degré d'acétylation est calculé selon la formule suivante[48] :

$$\%DA = (1 - 162 \times Q) / (1 + 43 \times Q)$$

Où $Q = (V_{NaOH} \times 0,1) / (1000 \times M_{cs})$

= nombre de moles de la fraction aminée du chitosane pour un échantillon de 1g.

M_{cs} : masse sèche de chitosane dans la prise d'essai, en g

$$V_{\text{NaOH}} = V_2 - V_1$$

= volume versé en ml de NaOH 0,1M

❖ Par Infrarouge :

Le degré d'acétylation est déterminé à partir du spectre infrarouge en utilisant la formule de Khan et al [26] :

$$\%DA = (A_{1655 \text{ cm}^{-1}} / A_{3450 \text{ cm}^{-1}}) \times 0,33/100$$

I. Mesure du poids moléculaire par la viscosimétrie :

La mesure de la viscosité a été réalisée par utilisation d'un viscosimètre [47].

Selon la méthode de Mark-Houwink-Sakurada :

On prépare 50 ml d'un mélange de solution de chlorure de sodium NaCl (0,2 M) et d'acide acétique CH₃COOH (0,1 M) (50 : 50) (V ; V) puis on ajoute 0,4g de chitosane.

L'ensemble est mis sous agitation pendant 4h. Cette solution a une concentration de 0,08g/ml qui est utilisé pour préparer des dilutions.

On met la solution mère dans la cuve du viscosimètre puis on lit la valeur de la viscosité directement. On effectue les mêmes étapes pour l'ensemble des dilutions préparées. Finalement, on trace la courbe viscosité=f(concentrations du chitosane).

Le poids moléculaire viscosimétrique est calculé par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = KM^\alpha$$

Avec :

M_v : masse moléculaire moyenne viscosimétrique du polymère

K et α : sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement $1,81 \times 10^{-3}$ ml/g et 0,93 pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M et NaCl 0,2M à température ambiante (20°C)

J. Rhéologie :

L'intérêt de la rhéologie est devenu d'une grande importance, il nous renseigne sur la microstructure des substances au comportement complexe.

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique de la solution du chitosane dans le domaine linéaire et sous écoulement. Pour se faire, deux tests ont été effectués [48] :

- **Le test de viscoélasticité :**

Les propriétés viscoélastiques des solutions ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0,0001 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique, 4 points/décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G' , G'' dans le domaine linéaire viscoélastique.

✚ G' : le module de conservation, il représente le caractère élastique de la solution du chitosane, l'énergie emmagasinée dans le matériau.

✚ G'' : le module de perte, qui représente le caractère visqueux de la solution du chitosane et correspond à l'énergie dissipée.

- **Le test d'écoulement :**

Des courbes d'écoulement ont été déterminées en régime continu sous cisaillement variable, traduisant la viscosité apparente η_{app} (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}).

Pour l'obtention de ces courbes, on fait varier la vitesse de cisaillement par pas logarithmique de 0,001 à 1000 s^{-1} , avec un nombre de point de mesure de 5 par décade, et un temps de mesure entre deux points successifs variant de 50 à 5s.

Les courbes d'écoulement issues de ce test sont ensuite modélisées par des modèles mathématiques qui représentent le comportement rhéologique des crèmes à l'aide du logiciel « STATISTICA » qui offre une multitude de technique de méthodes d'optimisation non linéaires se basant sur un calcul itératif.

Le modèle de Carreau est le modèle qui convient le mieux au comportement de nos échantillons. Il s'écrit comme suit :

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (K \dot{\gamma})^2)^p}$$

Avec : η : viscosité apparente (Pa.s).

η_{∞} : viscosité apparente à cisaillement infini, lorsque les macromolécules sont complètement dispersées (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s^{-1}).

K : Coefficient de consistance.

n : Paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1 et pouvant être considéré comme un indice d'écoulement.

P : exposant de Carreau.

Ce test rhéologique nous permet de déterminer la viscosité de nos solutions.

K. Caractérisation par FTIR :

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

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR dans la plage de 400 _ 4000 cm^{-1} sur des pastilles de KBr (1mg chitosane ou/et chitine / 100 mg KBr). Avant d'effectuer le spectre, chaque échantillon a été étuvé à 50°C pendant 24 heures [30,47].

IV-1.2.3. Préparation des membranes :

A. Préparation des membranes de chitosane :

L'élaboration de matériaux à base de chitosane sous forme de membranes s'effectue par plusieurs méthodes, presque identique, proposées par plusieurs chercheurs [50], mais la plus employées est celle présentée par Muzzareli [51]. Nous l'avons appliquée dans notre travail en faisant évaporer une solution de chitosane et d'acide acétique étalée sur des boîtes de pétrie.

❖ Préparation des membranes de chitosane pur :

Les membranes de chitosane pur et neutralisé sont fabriquées selon la procédure suivante : une solution de chitosane 1% (w/v) est préparée en solubilisant 1g de chitosane en poudre dans 100ml d'acide acétique 1% (v/v) sous agitation magnétique pendant 1h.

La solution obtenue est coulée dans des boîtes de Pétri et séchée à la température ambiante.

Les membranes formées sont démoulées et ils sont appelées membranes de chitosane pur.

Les membranes de chitosane pur sont immergées dans une solution de soude 0,1 M pendant 1h de façon à garantir leur insolubilité et leur neutralité [30].

Par la même procédure, on a préparée des membranes de 1,5%, 2%, 2,5% et 3%



Figure 4.16 : Les différentes solutions du chitosane.

B. Préparation des membranes à base du chitosane modifié :

❖ Préparation de membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde :

Le chitosane peut être réticulé par formation de liaisons covalentes avec un agent réticulant : le plus souvent un dialdéhyde tel que le glyoxal et en particulier le glutaraldéhyde.

Afin de préparer des membranes de chitosane réticulé [30] :

- On a d'abord, préparé une solution de chitosane 1,5% en dissolvant 1,5g de chitosane en poudre dans l'acide acétique 1% (v/v). La dissolution est assurée par une agitation magnétique.
- La réticulation est initiée par l'ajout de 0,1 ml de glutaraldéhyde 25%

- La solution par la suite est agitée à température ambiante puis versée dans des boîtes de Pétrie est séchée.

❖ Préparation de membranes du mélange chitosane/PVA :

La réalisation des mélanges de polymères a pour objectif d'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés améliorées [51]

Préparation de membranes du PVA pur :

Les membranes de PVA pur sont fabriquées en utilisant la méthode suivante :

Pour préparer une solution de PVA 10%, nous avons solubilisé 10g de PVA dans 100 ml d'eau distillée à 80-90°C pendant 40-45 min en utilisant le montage à reflux

La solution obtenue est coulée dans des boîtes de Pétri et séchée à la température ambiante.

Par même procédure, on a préparé des membranes de PVA 5%

❖ Préparation des membranes du mélange chitosane/PVA :

Pour réaliser les mélanges de chitosane/PVA [24] :

- On prépare d'abord une solution de chitosane
- Puis une solution de PVA
- Et enfin on prépare des mélanges à différents pourcentages de chitosane et de PVA. Le mélange des deux solutions de chitosane et de PVA est effectué sous agitation magnétique.

Différentes formulations chitosane/PVA ont été préparées. Les abréviations de ces membranes sont énumérées dans les tableaux suivant

Tableau de l'abréviation des membranes

CS (1%) / PVA (10%)	CS (1,5%) / PVA (10%)
100% CS	100% CS
CS/PVA 90/10	CS/PVA 90/10

CS/PVA 80/20	CS/PVA 80/20
CS/PVA 70/30	CS/PVA 70/30
CS/PVA 60/40	CS/PVA 60/40
CS/PVA 50/50	CS/PVA 50/50
CS/PVA 40/60	CS/PVA 40/60
CS/PVA 30/70	CS/PVA 30/70
CS/PVA 20/80	CS/PVA 20/80
CS/PVA 10/90	CS/PVA 10/90
100% PVA	100% PVA

CS (2%) / PVA (10%)	CS (1%) / PVA (5%)	CS (1,5%) / PVA (5%)	CS (2%) / PVA (5%)
100% CS	100% CS	100% CS	100% CS
CS/PVA 50/50	CS/PVA 50/50	CS/PVA 50/50	CS/PVA 50/50
100% PVA	100% PVA	100% PVA	100% PVA

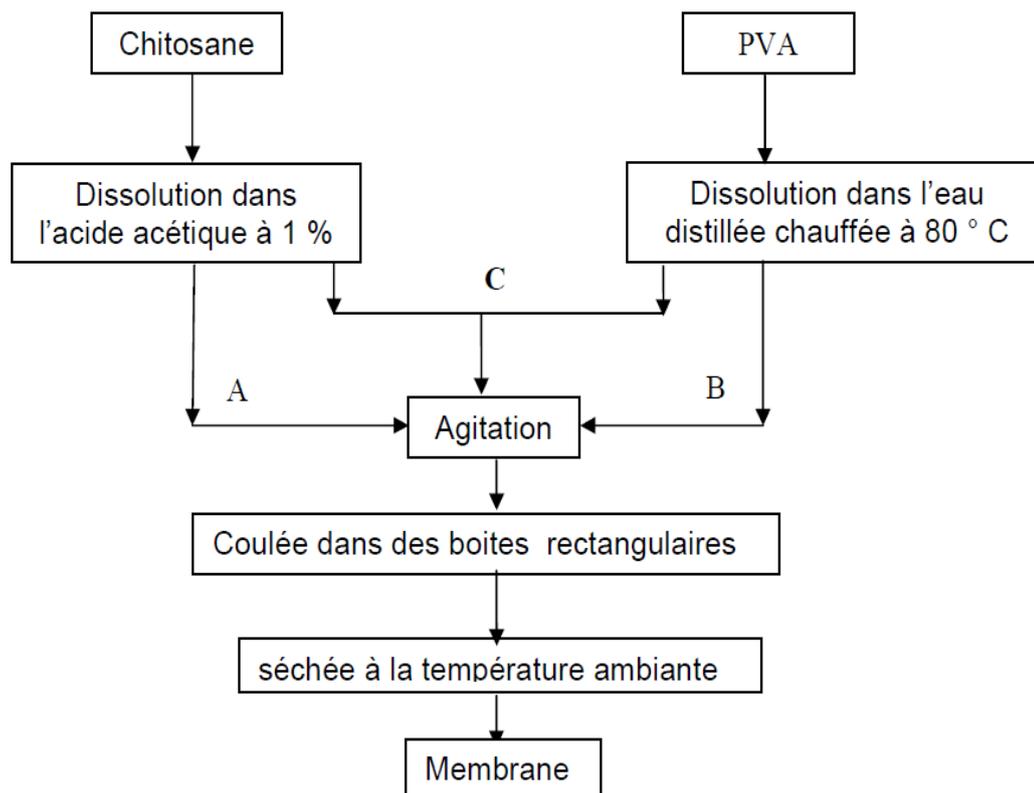


Figure 4.17 : Méthode de préparation des membranes ; A chitosane pur, B PVA pur, et C les mélanges des deux polymères [24].

IV-1.2.4. Caractérisation des membranes :

A. Caractérisation mécaniques :

La caractérisation mécanique des membranes est effectuée en traction uni-axiale sur des éprouvettes en forme d'haltère de type H3. L'éprouvette a une géométrie utile de $20 \times 6 \times 0,06$ mm (longueur \times largeur \times épaisseur). Les échantillons sont testés à l'aide d'une machine de traction Zwick Roell, 2,5 KN. La vitesse de traction est fixée à 10mm/min, et les mesures ont été réalisées jusqu'à la fracture de l'échantillon[16].

A partir de la courbe contrainte-déformation des tests de traction, on peut déterminer :

- La contrainte à la rupture (σ) : quotient de la force appliquée au moment de la rupture de l'éprouvette à la section initiale.
- Le module d'élasticité (E) : la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation.

- L'élongation à la rupture ($\xi\%$) = $\Delta L/L_0 \times 100$

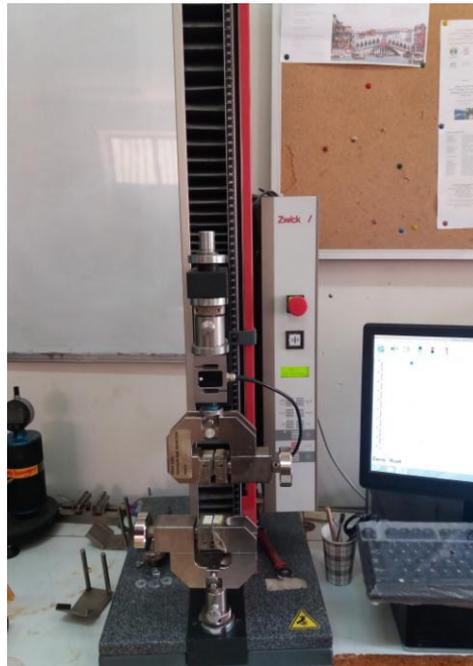


Figure 4.18 : Machine de traction.

B. Analyse thermique :

❖ Analyses thermogravimétrique (ATG) :

Afin de connaître le comportement en température de l'ensemble des membranes (température de dégradation, température de désorption d'eau, et la stabilité thermique), une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée pour mesurer le courant ascendant de la perte de poids en membranes dans l'intervalle de température de 0° à 500°C. Les échantillons contenus dans les creusets en aluminium ont été testés avec une cadence de chauffage de 5°C/min et sous un jet d'hélium [16].

C. Test de gonflement :

Etant donné que les membranes seront destinées à des applications où elles seront en contact avec l'eau (absorbent l'eau), l'étude du comportement du gonflement de ces membranes présente une grande importance.

Pour mesurer la capacité de gonflement, les membranes du chitosane pur, du chitosane neutralisé, du chitosane/glutaraldéhyde, chitosane/PVA et du chitosane/PVA/glutaraldéhyde sont coupées, pesées à l'état sec et immergées dans l'eau distillée à la température du laboratoire.

Après chaque minute, les membranes sont mises sur des filtres pour éliminer l'excès d'eau puis pesées.

La capacité de gonflement est calculée en utilisant l'équation suivante [52] :

$$S\% = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100$$

Où S% : pourcentage de gonflement

Mt : masse de la membrane au temps t

Mo : masse de la membrane sèche au temps t = 0

IV-1.2.5. Application des membranes préparées :

Application environnementale dans le traitement des eaux colorés:

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans l'industrie comme : le textile, le cuire, le papier, le plastique....etc.

Ces produits chimiques présentent des risques potentiels pour la santé humaine (effets toxiques, cancérogènes....).

Pour cela on a étudié l'adsorption des colorants Méthyle Orange et Rouge Congo par des membranes de chitisane pur, de chitosane neutralisé, de chitosane réticulé et de mélange chitosane/PVA.

A. Préparation des solutions :

Les solutions des colorants Méthyle Orange et Rouge Congo de concentration 50mg/l ont été préparées par dissolution directe des colorants dans l'eau distillée [30].

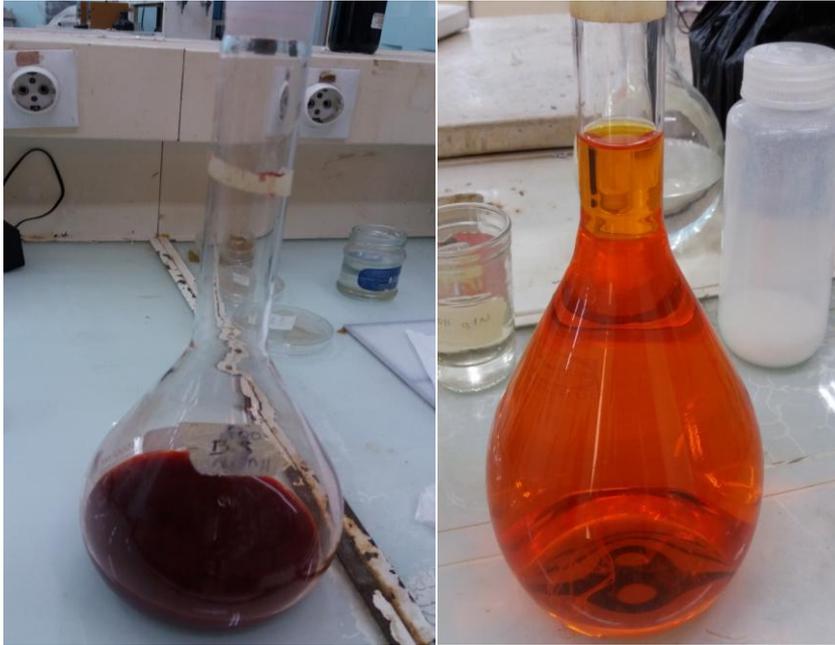


Figure 4.19 : Les solutions mères des colorants.

Les solutions mère ont été diluées jusqu'à l'obtention de 06 solutions diluées de concentrations : 10mg/l ; 15mg/l ; 20mg/l ; 25mg/l ; 30mg/l ; 35mg/l

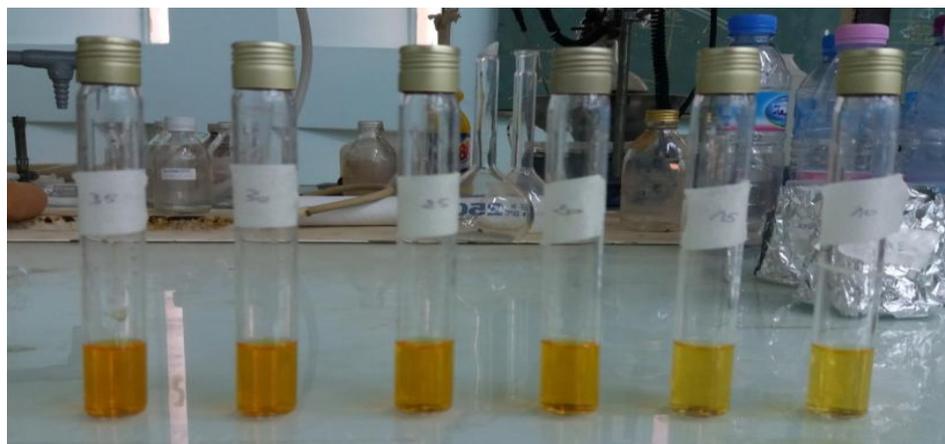


Figure 4.20 : Les dilutions du colorant méthyl orange.

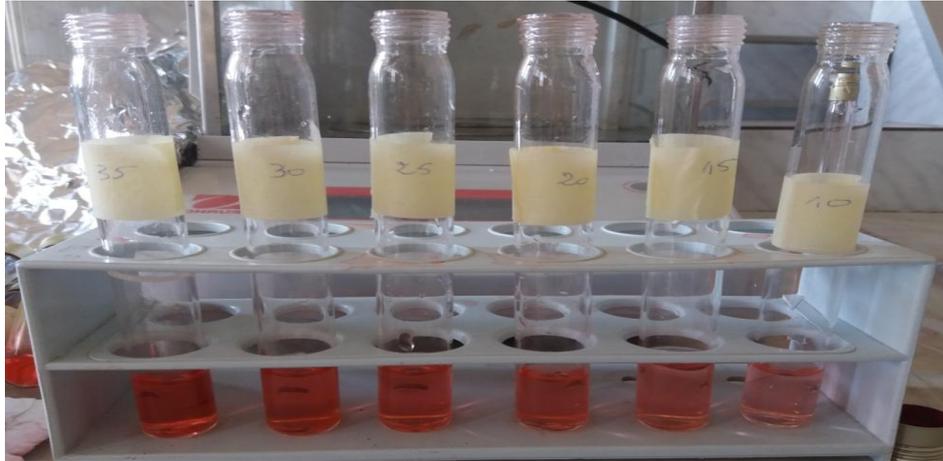


Figure 4.21 : Les dilutions du colorant rouge congo.

B. Longueur d'onde maximale :

l'étude du spectre visible de la solution des deux colorants Méthyle Orange et Rouge Congo à des longueurs d'ondes entre 400 et 650 nm a permis de déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'adsorption[9].

C. Etablissement des courbes d'étalonnage :

Une solution mère de concentration 50mg/l est préparée en premier lieu, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous établissons ensuite les droites d'étalonnages à la longueur d'onde correspondant au maximum d'adsorption des deux colorants [9].

D. Capacité d'adsorption :

On met l'adsorbant (les membranes de chitosane pur, de chitosane neutralisé, de chitosane réticulé, de chitosane/PVA et de chitosane/PVA/glutaraldéhyde) dans 50 ml des solutions préparées. Chaque 10 minute, on mesure la concentration des solutions décolorées par un spectrophotomètre UV en utilisant l'eau distillée comme blanc à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale des colorants [30].

Le taux d'élimination E(%) est exprimé par la relation suivante [8] :

$$E(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/l)

C_t : Concentration de la solution (mg/l) au temps t

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus tout au long de cette étude. Les objectifs visés peuvent être divisés en six parties :

La première partie : l'extraction de la chitine et obtention du chitosane à partir des carapaces de crevettes choisies.

La deuxième partie : caractérisation physico-chimique du chitosane obtenu.

Troisième partie : préparation des membranes à base de chitosane et Du PVA.

Quatrième partie : application des membranes de chitosane préparées dans l'adsorption des colorants.

Cinquième partie : caractérisation physico-chimique des membranes préparées.

V.1. Extraction de chitine et production de chitosane :

Préparation des carapaces :

La matière première utilisée pour cette étude c'est l'exosquelette de crevette, après le séchage des carapaces, la teneur en eau est égale à 11% .Quelque soit la granulométrie des fragments.

1. Préparation de la chitine :

L'extraction chimique de chitosane consiste trois étapes principales : déminéralisation, déprotéinisation, et blanchiment.

Le rendement massique après l'extraction de chitine égale 20.02 %.

2. Préparation du chitosane (désacétylation) :

Cette étape est réalisée à partir la désacétylation de la chitine préparée, cette dernière est traitée avec une solution basique (50%).

La désacétylation de la chitine se fait selon la réaction et le mécanisme présentés dans les figures 5.1 et 5.2 :

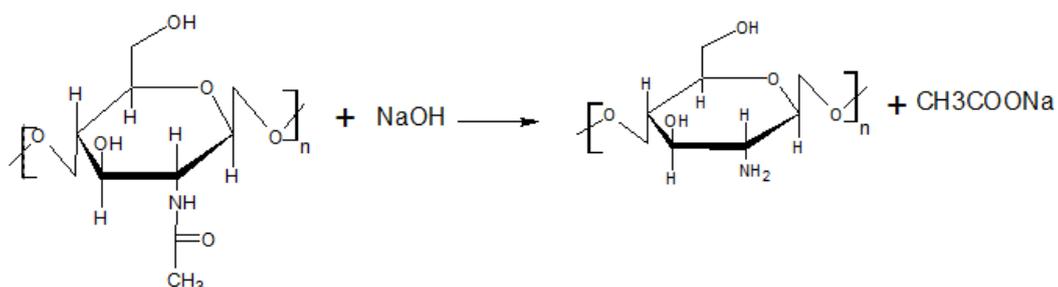


Figure 5.1 : Réaction de la désacétylation de chitine.

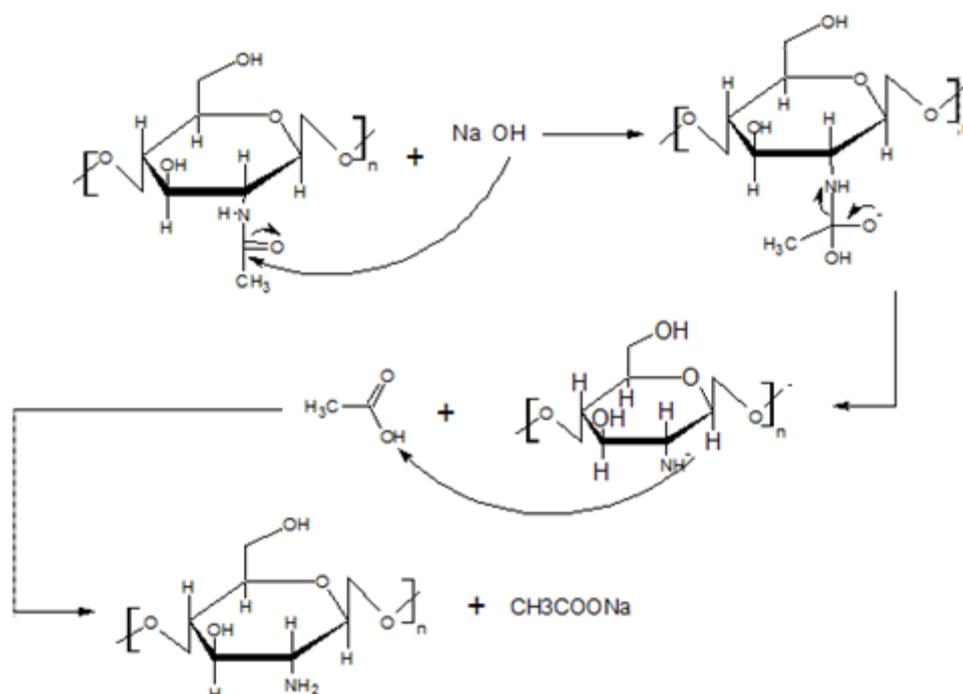


Figure 5.2 : Mécanisme de la préparation du chitosane.

Le chitosane obtenu de couleur légèrement jaunâtre, et le rendement massique de désacétylation est égale à 42,6%.

V.2. Caractérisation physico chimique de chitosane :

Après l'étape de l'extraction, le chitosane doit subir à quelques analyses physico-chimiques.

Parmi les analyses physico-chimiques de chitosane qui sont réalisées dans cette étape, la détermination de la teneur en eau et la teneur en minéraux (cendre)

Le résultats de deux caractérisations obtenues est regroupés dans le tableau 5.1

Tableau 5.1 : La teneur en eau et en cendre de notre chitosane

Caractéristiques	Chitosane extrait
Teneur en eau (%)	11
Teneur en cendre (%)	

A. Test de solubilité :

L'intérêt porté à la solubilité du chitosane est justifié par la nécessité de dissoudre la substance afin de faciliter les éventuelles de transformations chimiques.

Tableau 5.2 : Test de solubilité de la chitine et du chitosane

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

Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solvants alcalins concentrée ou diluée, cette insolubilité s'explique par la grande masse moléculaire de chacune de des chaînes de polymères et aussi par la formation de liaisons hydrogène entre différents groupes fonctionnels portés par chacune des unités, par contre il est soluble en milieu aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amine, son meilleur solvant est l'acide acétique.

La réaction de la solubilité :



B. Mesure de la densité :

Comme prévu suivant l'analyse de notre chitosane qui correspond la mesure de la densité et après la mesure on a trouvé que sa valeur est égale à 1, et vu que la densité d'un élastomère varie entre 0.86 et 1.8, donc on peut considérer notre chitosane comme un élastomère.

C. Caractérisation par UV-visible :

Dans le But de connaître l'absorbance de notre chitosane, nous avons fait un balayage de 190 à 800 nm. Les résultats ont montré que réellement notre chitosane produit au niveau de laboratoire absorbe à une longueur d'onde égale à 297 nm.

Cette valeur est proche à 285 nm trouvé par Assad, 2006 [46]

La figure 5.4 présente la bande caractéristique de l'absorption du chitosane.

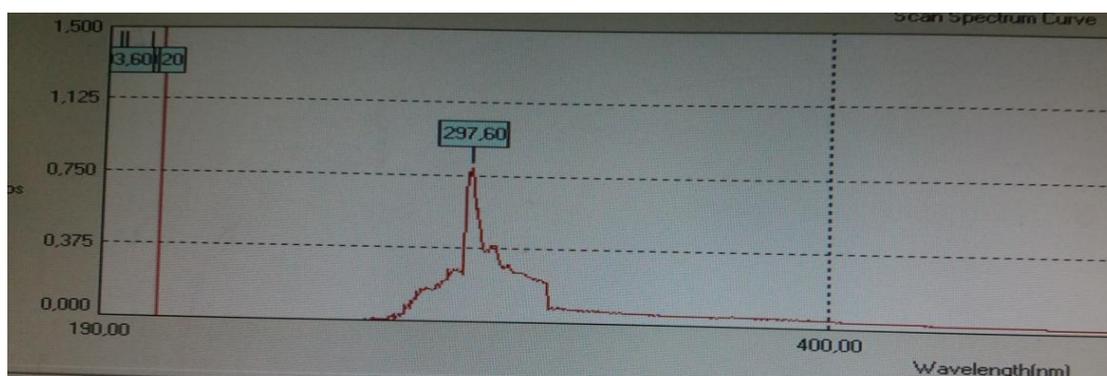


Figure 5.4 : Spectre UV-Visible du chitosane

D. Mesure de degré d'acétylation :

Plusieurs techniques ont été effectuées afin de déterminer le degré d'acétylation avec une plus grande précision. L'intérêt de calculer le degré d'acétylation est d'avoir une idée sur la solubilité de notre chitosane.

Nous avons déterminé le DA de notre chitosane par les trois méthodes suivantes :

❖ Par dosage conductimétrique :

Nous avons choisi cette méthode car elle est considérée comme une méthode fiable, simple, et peu coûteuse comparée aux autres méthodes d'analyse, cette technique nécessite la protonation de l'échantillon de chitosane selon la réaction suivante :

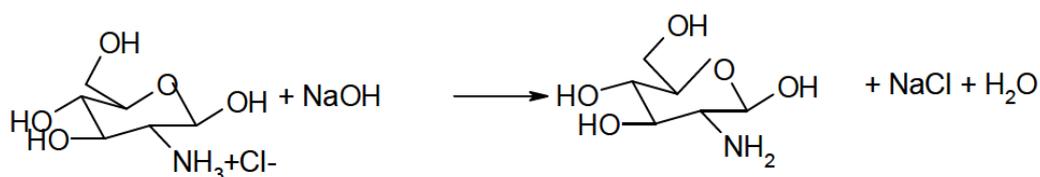


Figure 5.5 : Réaction de la protonation du chitosane

Les mesures du changement des conductivités permettent de tracer les courbes présentées dans la figure 5.6

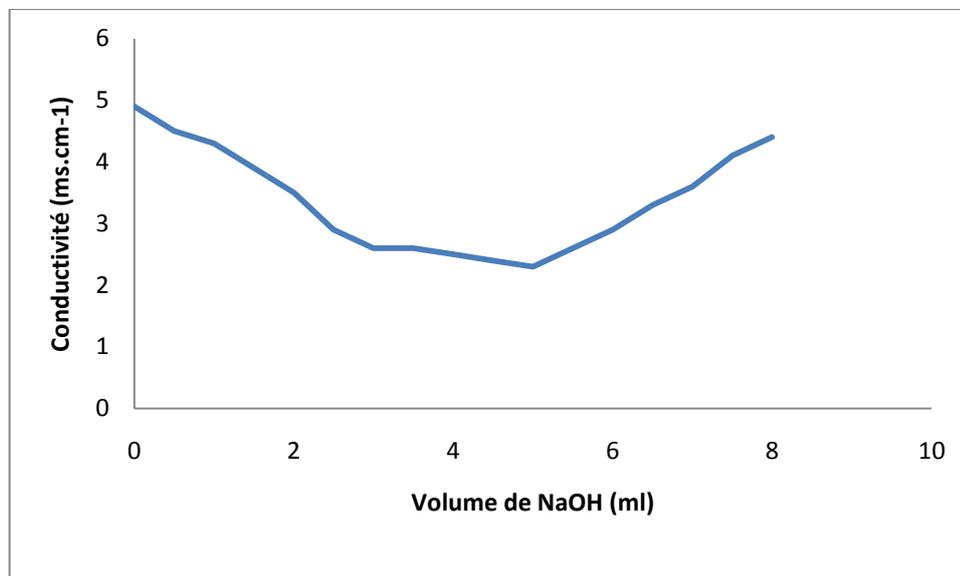


Figure 5.6 : Conductivité du chitosane en fonction du volume de NaOH

Cette courbe présente deux points d'inflexion. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements aminés de l'échantillon du chitosane, et elle contient trois segments :

- 1 pente descendante, ou le HCl en excès est neutralisé
- 1 pente redescendant faiblement, ou le chitosane déacétylé est neutralisé
- 1 redressement accru de la pente ou l'ajout de NaOH ne neutralise plus rien dans le système

Le %DA déterminé par cette méthode est égal à 26,5 donc le %DDA égal 73,5

❖ Par Dosage pH métrique :

Le dosage pH métrique de la solution de chitosane par l'hydroxyde de sodium, nous a permis de déterminer le Pka du chitosane, qui est égal au pH correspondant au point de

demi-neutralisation ou la concentration des groupements ($-\text{NH}_3^+$) est égal à la concentration des groupements ($-\text{NH}_2$) du chitosane.

La courbe obtenue correspondant au dosage de l'acide chlorhydrique utilisé pour la dissolution du chitosane par l'hydroxyde de sodium est présentée dans la figure 5.7

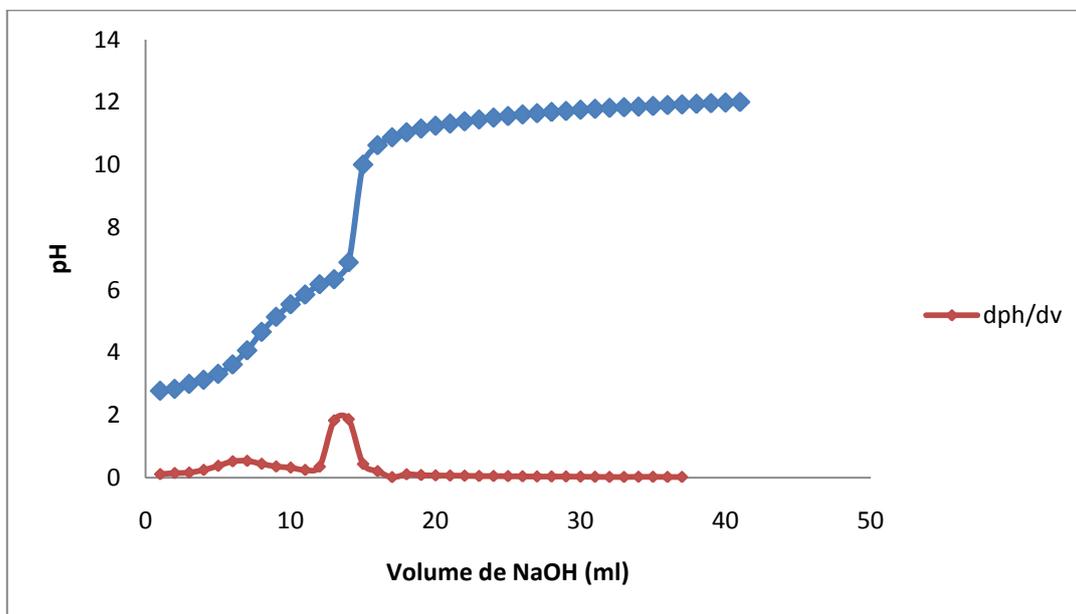


Figure 5.7 : Courbe de dosage pH- métrique du chitosane

D'après le graphe on peut repérer deux zones, la première partie correspond au dosage de l'excès d'acide chlorhydrique. La seconde correspond au dosage des fonctions amines ($-\text{NH}_3^+$) qui se déprotonent au fur à mesure de l'ajout du titrant (NaOH).

Le pK_a est déterminée graphiquement selon la méthode numérique qui calcule la dérivé (dpH/dV) de la fonction $\text{pH}=\text{f}(\text{V})$ par ordinateur, cette méthode donne avec précision l'ordonnée du point d'inflexion, dans notre cas le $\text{pK}_a = 6,5$.

La valeur de pK_a de notre chitosane se rapproche de celle qu'on a trouvé dans les travaux de FAREHAT MOURED, 2012 ($\text{pK}_a = 6,35$) [8].

Cette méthode pH métrique nous a permis aussi de calculer le degré d'acétylation de notre chitosane en utilisant la valeur trouvée de pK_a .

Le %DA = 30%

Le %DDA = 70%

❖ Par spectroscopie IR :

La spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation qui nous a permis de déterminer la structure (groupements moléculaire) et le degré d'acétylation de notre chitosane.

La structure de chitosane obtenu :

Les spectres infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR dans la plage de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ sur des pastilles de KBr contenant notre chitosane et comparé au chitosane commercial.

Les résultats sont illustrées sur les figures 5.8 et 5.9

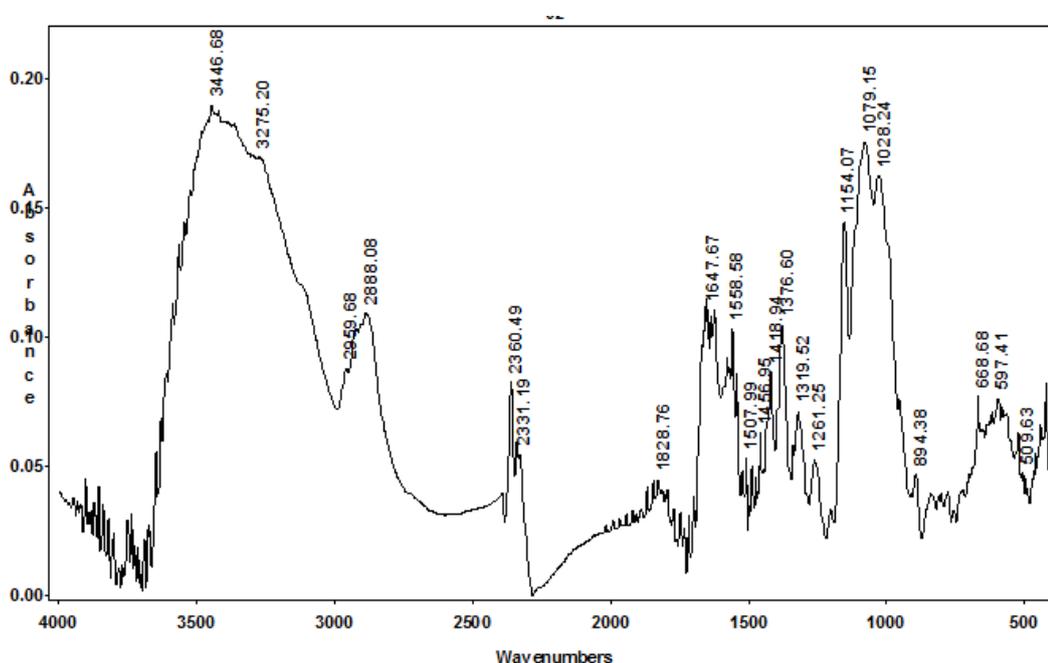


Figure 5.8 : Spectre IR du chitosane obtenu

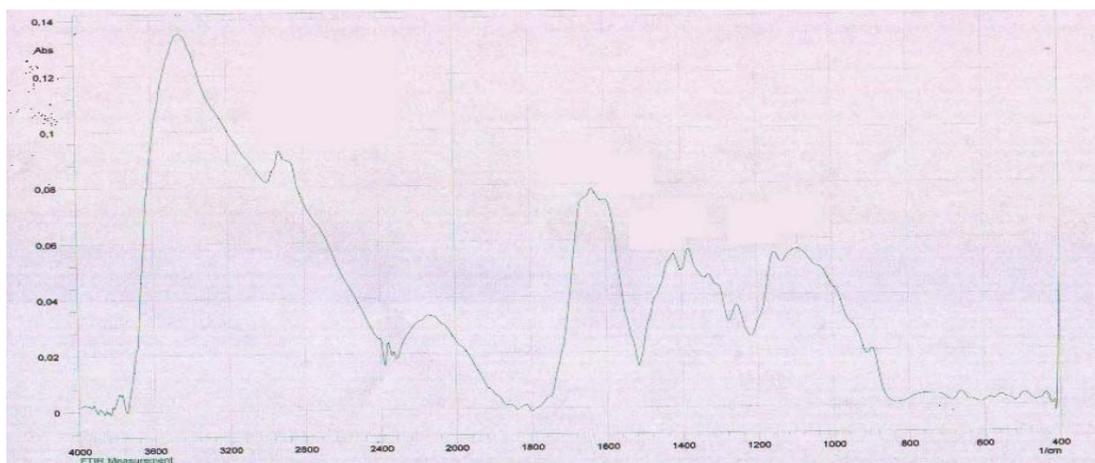


Figure 5.9 : Spectre IR du chitosane commercial

L'attribution de principales bandes d'absorption de notre chitosane et du chitosane commercial est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 5.3 : Principales bandes d'adsorption de la poudre du chitosane

Bande d'adsorption IR cm-1 De notre chitosane	Bande d'adsorption IR cm-1 De chitosane commercial	Attribution
3446	3480	élongation -OH
2959,2888 et 1418	2923 et 1421	élongation C-H
1028	1020	élongation C-OH
1376	1381	déformation CH ₂ et CH ₃
1154	1154	cycle pyranose
1079 et 894	1091	élongation C-O-C
1647	1637	déformation amide
1558	1601	déformation amine

En comparant les spectres d'infrarouge de notre chitosane et du chitosane commercial, on remarque que la structure de notre chitosane est presque identique à celle du chitosane commercial.

Détermination du degré d'acétylation du chitosane obtenu :

Cette technique nous a permis de calculer le degré d'acétylation en utilisant l'intensité de la bande à 1655 cm^{-1} rapportée à l'intensité de la bande à 3450 cm^{-1} .

On a trouvé %DA égale à 35 % et donc %DDA = 65%.

Les résultats du degré d'acétylation et désacétylation obtenus par les trois méthodes précédentes sont présentés dans le tableau 5.4

Tableau 5.4 : Les degrés d'acétylations (%DA) du chitosane

	Conductivité	pH métrie	Infrarouge
DA %	26,5	30	35,61
DDA%	73,5	70	64,39

La différence entre les DDA obtenues par les trois méthodes et du à l'erreur de la manipulation et aussi changement de technique.

D'après le tableau 5.4, on constate que le degré désacétylation moyen est égal à 69,29% et qui est acceptable et compris entre "49,87% et 89% " trouvé dans les travaux de Keddou et al, 2008 [30] et supérieur a celui du chitosane commercial qui est égal à 55,77%

E.Détermination du poids moléculaire par viscosité :

Le poids moléculaire peut être déterminé par HPLC, toutefois le viscosimètre demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire.

La variation de la viscosité réduite (η_{red}) en fonction de la concentration du chitosane selon Huggins et Kraemer est présentée dans la figure 5.10

Où la viscosité réduite représente le rapport de la viscosité spécifique sur la concentration du polymère dissout. Avec la viscosité spécifique égale à la viscosité réelle (obtenu par le viscosimètre capillaire) moins 1.

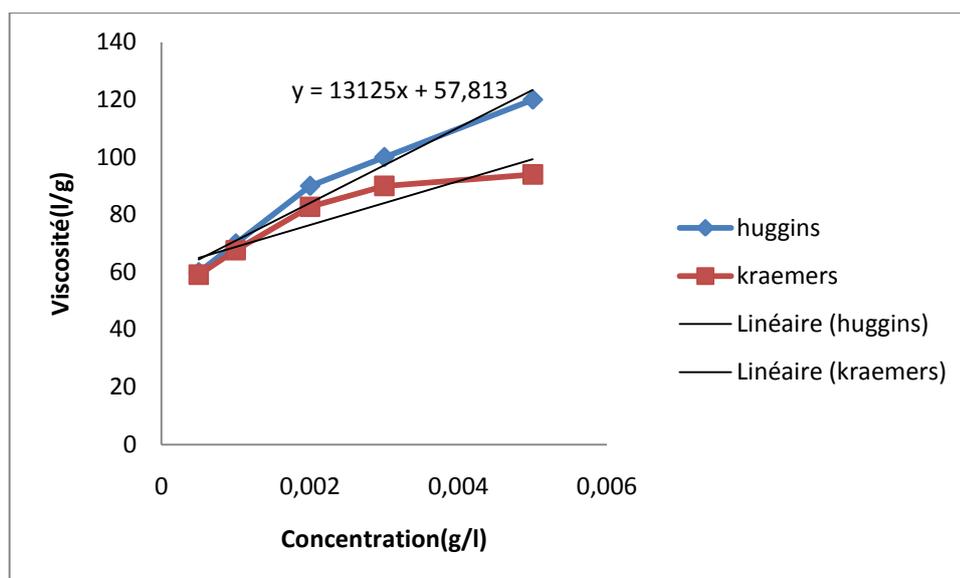


Figure 5.10 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de chitosane à 20°C, selon Huggins et Kraemer

L'extrapolation à concentration nulle de la variation de η_{red} en fonction de C permet d'accéder à la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, trouvée égale à 57,812 l/g.

A partir de cette valeur et de l'équation de Mark-Houwink, on peut calculer la masse molaire du chitosane : $[\eta] = kM^\alpha$

Dans cette relation, M représente la masse molaire moyenne viscosimétrique du polymère, k et α sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement $1,81 \cdot 10^{-3}$ g/l et 0,93 pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1 M / NaCl 0,2 M à 20°C.

La masse molaire de notre échantillon calculé est de 69 KDa, le poids moléculaire de notre chitosane est très faible par rapport au celui de M .Farehat [8].qui ont trouvé le poids moléculaire compris entre 170 et 1221 KDa et c'est connue qu'il y a une relation directe entre le poids moléculaire et la viscosité.

F. Rhéologie :

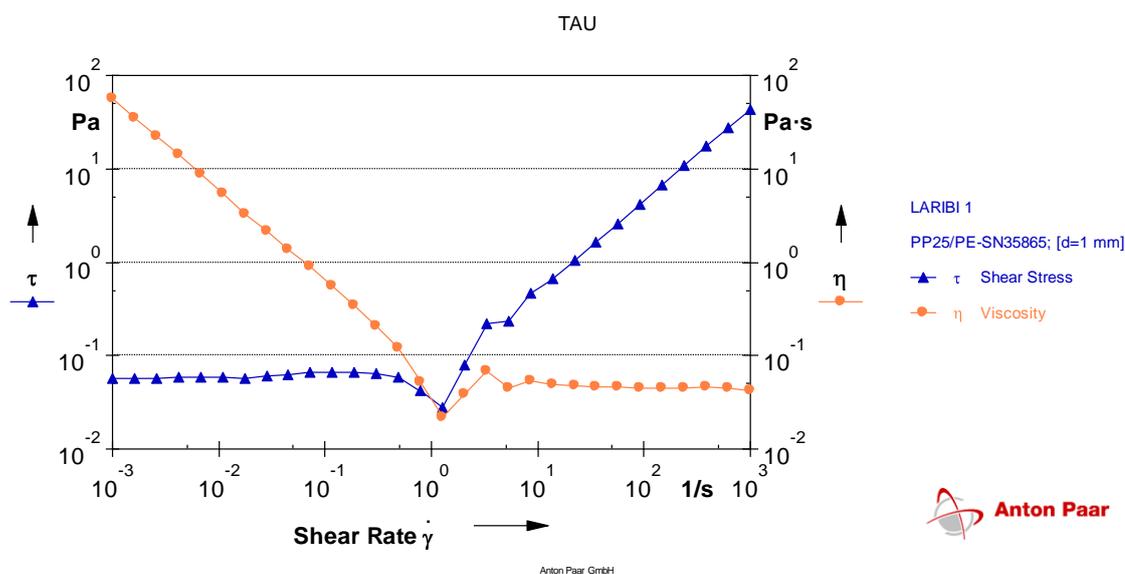


Figure 5.11 : Rhéologie de la solution du chitosane

A première vue, on remarque qu'on a absence de la première région Newtonien. Toutefois il apparait clairement la présence de deux zones distinctes : une zone rhéofluidifiante où $\eta = f(\dot{\gamma})$ et une deuxième zone au fort cisaillement au comportement Newtonien c'est-à-dire que le cisaillement est si grand ($\dot{\gamma} > 1000 \text{ s}^{-1}$) que toutes les macromolécules sont orientées et dispersées. Leur résistance à l'écoulement est réduite au minimum et ne peut encore diminuer.

$\eta = f(\dot{\gamma})$ cette relation veut dire la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

V.4. Préparation des membranes :

❖ Préparation des membranes de chitosane pur :

La solubilité du chitosane dans les solutions acides et la présence des groupes hydroxyles et amines dans ces molécules permettent la modification chimique du chitosane et la production des membranes.

La production de ces membranes est traduite par la réaction dans le figure 5.23

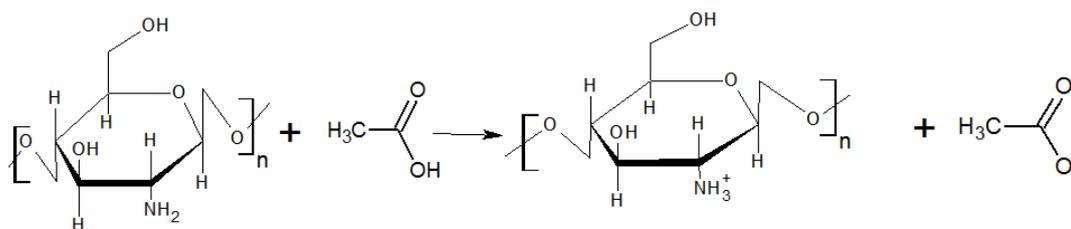


Figure 5.12 : Réaction de la réparation des membranes de chitosane pur

❖ **Préparation de membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde :**

Le chitosane peut être réticulé par la formation de liaisons covalentes avec un agent réticulant, le plus souvent par un dialdéhyde tel que le Glutaraldéhyde .La réaction et le mécanisme mises en jeu dans la réticulation sont présentés dans les figures 5.14 et 5.15

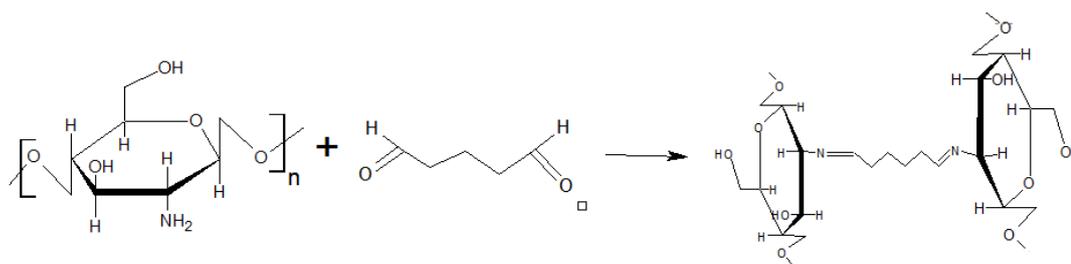


Figure 5.13 : Réticulation du chitosane avec le glutaraldéhyde

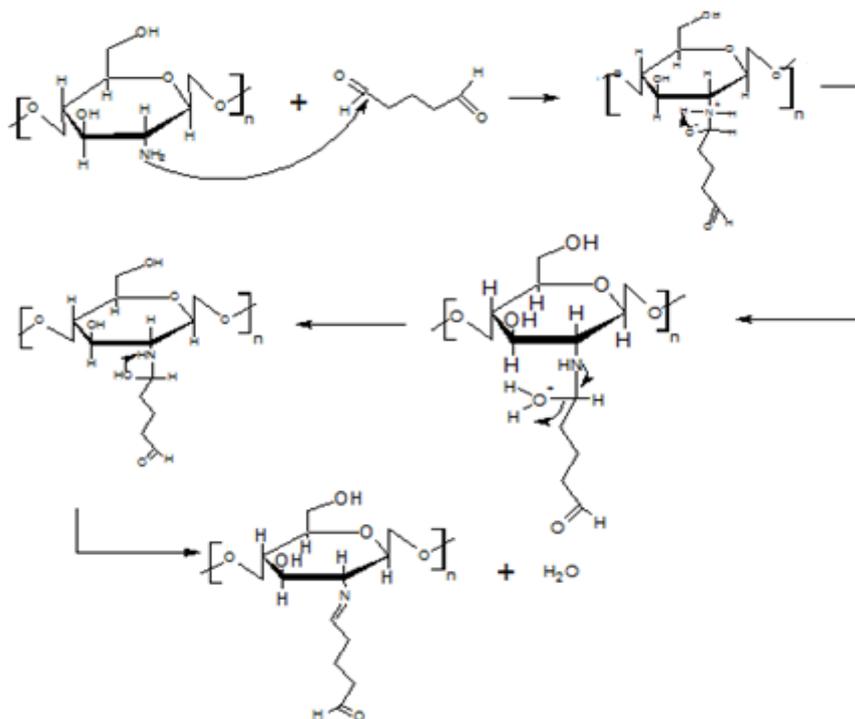


Figure 5.14 : Mécanisme de la réticulation du chitosane

❖ **Préparation des membranes de PVA pur :**

La Préparation de membranes de PVA par dissolution du PVA dans l'eau distillée sous montage à reflux se fait selon la réaction présentée dans la figure 5.16

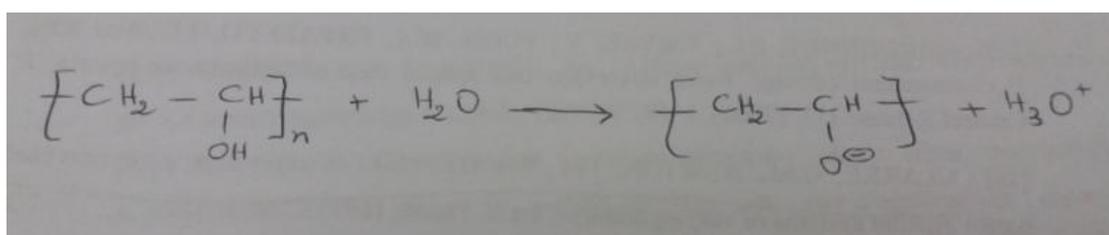


Figure 5.15 : Préparation des membranes de PVA

❖ **Préparation des membranes du mélange chitosane/PVA :**

Le chitosane est mélangée avec le PVA afin de combiner les caractéristiques des deux polymères. Cette association est introduite par la réaction représentée dans la figure 5.17

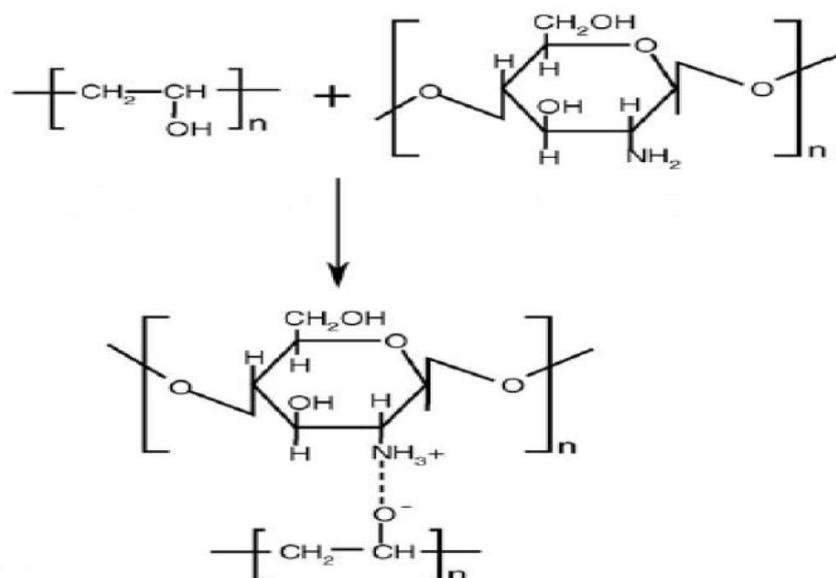


Figure 5.16 : Préparation des membranes de mélange CS/PVA

V.5. Caractérisation de membranes préparées :

Dans cette étape, nous avons étudié les caractéristiques physico-chimiques des membranes préparés par plusieurs méthodes.

A. Aspect de membranes préparées :

L'aspect de membranes préparées est présenté dans le tableau 5.5

Tableau 5.5 : Aspect des membranes préparées

Membrane	Aspect	Figure
Chitosane	<ul style="list-style-type: none"> - Lisse - Flexible - souple - couleur jaunâtre transparent 	

PVA	<ul style="list-style-type: none"> - Lisse - Flexible - un peu dure - transparente 	
Mélange (CS/PVA)	<ul style="list-style-type: none"> - Transparente, avec une couleur légèrement jaunâtre qui diminue progressivement avec l'augmentation du pourcentage de PVA 	
CS réticulé	<ul style="list-style-type: none"> - Opaque - Fragile - Couleur orange foncé 	

B. Caractérisation mécanique :

La caractérisation mécaniques nous permet de calculer le module de Young (module d'élasticité) afin de savoir la résistance de nos membranes aux grandes déformations .

Les courbes de contrainte-déformation en traction, représentatives des propriétés mécaniques des membranes de chitosane, de PVA et du mélange CS/PVA sont présentées dans les figures 5.17, 5.18 et 5.19

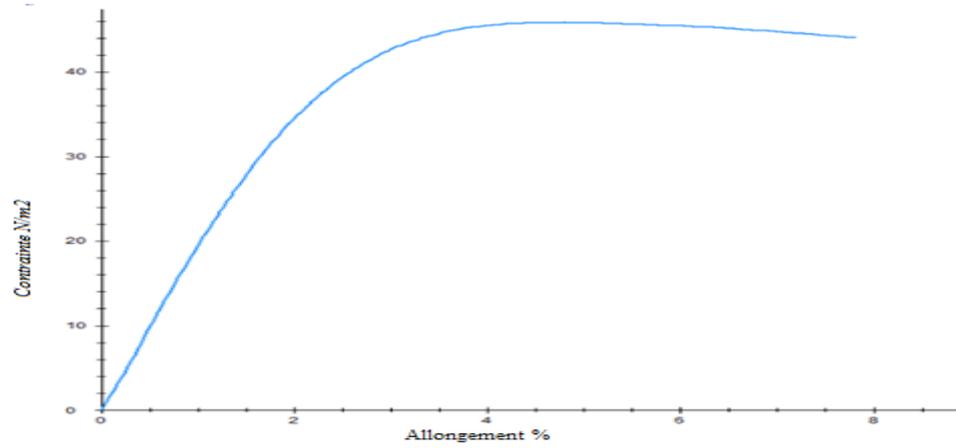


Figure 5.17 : Courbe contrainte-déformation du chitosane

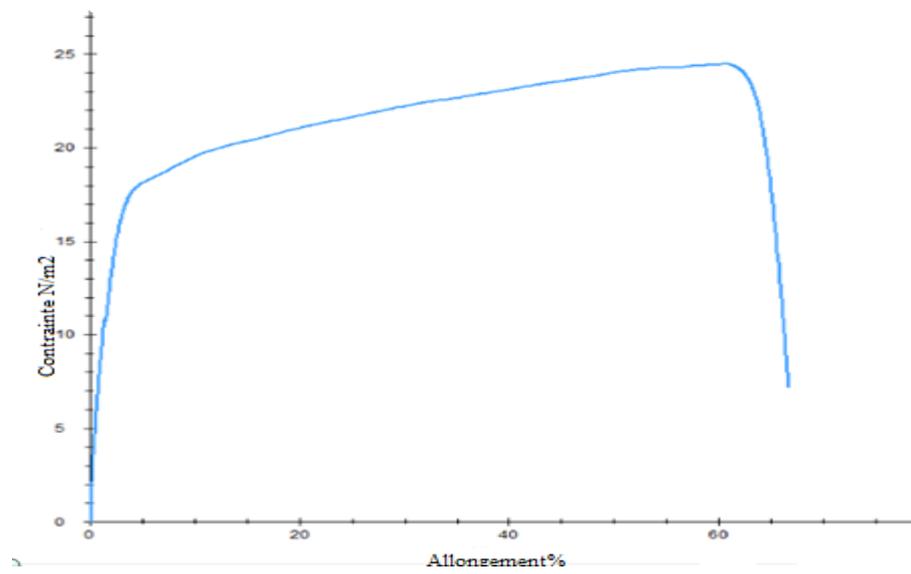


Figure 5.18 : Courbe contrainte-déformation du PVA

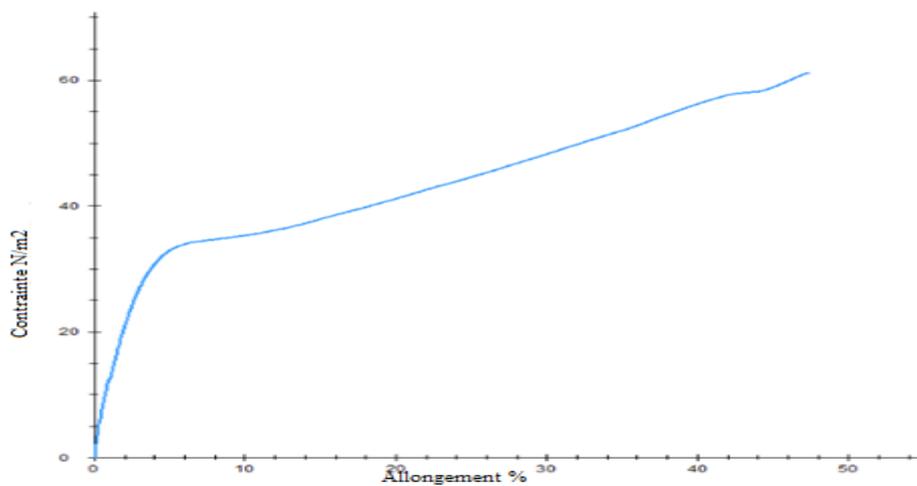


Figure 5.19 : Courbe contrainte- déformation du mélange (chitosane/PVA)

Les propriétés mécaniques des films de chitosane, PVA et le mélange (CS/PVA) sont présentées dans le tableau 5.6

Tableau 5.6 : Valeurs des propriétés mécaniques des membranes

Membranes	élongation à la rupture (σ)Mpa.	Contrainte à la repture ξ_r (%)	Elastisité MPA
Chitosane	45,85	4,79	1250
Mélange (CS /PVA)	61,23	47,35	500
PVA	24,48	60,67	150

D'après les figures 5.6 et le tableau, nous pouvons constater que :

- ✓ Les films de chitosane ont un comportement rigide indiqué par un haut module d'élasticité, une forte contrainte à la rupture et une très faible élongation à la rupture.
- ✓ Le film de PVA préparé a un allongement plus important et une faible contrainte à la rupture.
- ✓ Il y a une tendance d'augmentation d'allongement et de contrainte pour le film de chitosane avec l'ajout de PVA.
- ✓ Le PVA fait diminuer le module de Young du chitosane.
- ✓ La valeur de module de Young de la membrane de chitosane est très élevée cela signifie que le chitosane supporte une déformation faible, par contre le PVA supporte une déformation assez haute et celle du mélange est moyenne

C. Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer le changement de masse d'un échantillon en fonction du temps et de température. Ce principe est couramment utilisé dans la détermination des températures de décomposition des matériaux.

Les courbes obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique des membranes de chitosane pur, neutralisé, du PVA et de mélange (CS/PVA) sont présentés sur la figure 5.20

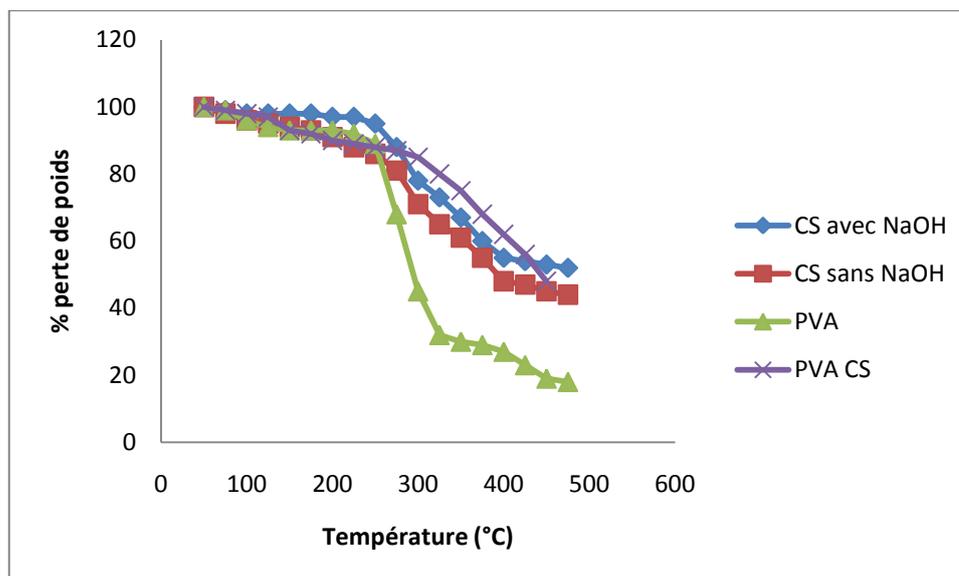


Figure 5.20 : La courbe ATG des films des membranes de chitosane pur, neutralisé, de PVA et du mélange.

D'après les courbes représentant la perte de masse relative en fonction de la température(ATG), nous pouvons constater que :

- ✓ La dégradation du chitosane pur et neutralisé se fait en deux étapes (présence de deux paliers, le premier se situe entre 50°C et 100°C relatif au départ de l'humidité, le deuxième palier se situe entre 200°C et 300°C est dû à la dégradation du polymère.
- ✓ L thermogramme du PVA révèle trois principales zones de perte de masse, la première zone entre 100 et 150°C qui est due à l'évaporation de l'eau, la deuxième se situe entre 250°C et 350°C correspond à la dégradation des chaînes latérales de polymère et à la formation des produits volatils et la troisième zone entre 360°C et 450°C correspond à la scission de la liaison C-C du polymère pour donner le carbone et l'hydrogène.
- ✓ Le thermogramme du mélange CS/PVA révèle deux principales zone de perte de masse, la première se situe entre 100°C et 200°C relatif au départ d'humidité et la deuxième entre 300°C et 400°C correspond à la dégradation des polymères.

✓ Nous pouvons bien observer aussi que la présence du PVA augmente la stabilité thermique des membranes (température maximale de dégradation de chitosane pur est 298°C, celle du mélange 50% CS/50°C PVA est 360°C et enfin celle du PVA pur est 410°C.

La température de dégradation de notre chitosane est identique a celle trouvé dans les recherche de MOKRANI NADIR, 2012/2013 [16]

D. Test de gonflement :

Le gonflement est l'une des caractéristiques les plus importants des membranes, il peut être expliquer par la pénétration graduelle de l'eau dans les pores de ces membranes, l'intérêt de faire cette étude est d'avoir une idée sur la capacité d'absorption de notre membranes.

Dans notre étude du gonflement, nous avons constaté que :

- ✓ Les membranes de chitosane pur se déforment rapidement en prenant de formes spirales et cylindriques au premier contact avec l'eau, en revanche les membranes de chitosane neutralisé gardent leur forme coplanaire.
- ✓ Les membranes de PVA se rétrécissent, lors du contact avec l'eau.
- ✓ Les membranes du mélange (CS/PVA) se décomposent complètement lorsqu'on les met en contact avec l'eau distillée car le PVA donne lieu à des membranes hydrophiles, pour cela nous avons des résultats seulement pour CS 1%/PVA 10% (50/50) , CS 1,5%/PVA 10% (50/50) , CS 2%/PVA 10% (50/50)

Les courbes de gonflement des membranes sont présentées dans les figures 5.21 jusqu'à 5.25

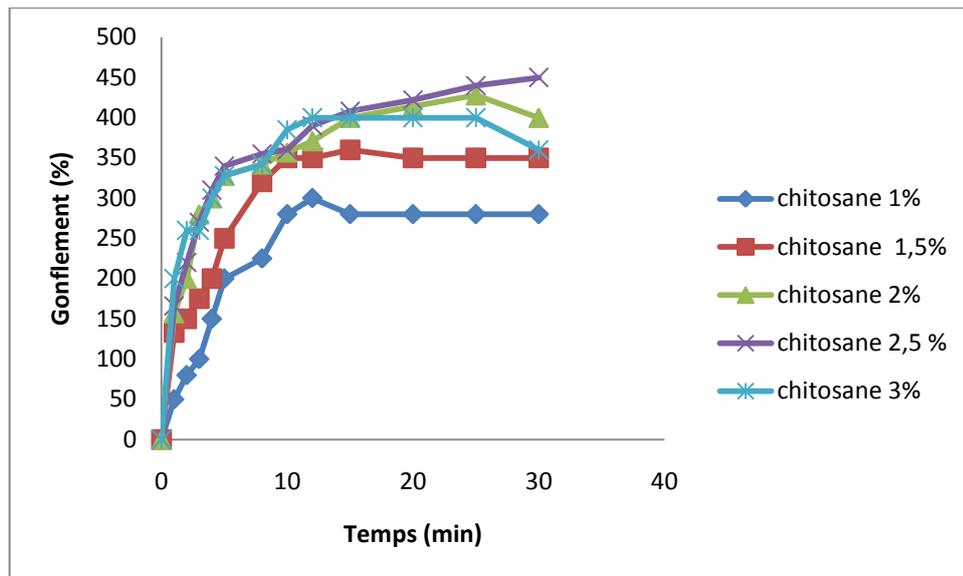


Figure 5.21 : Courbe cinétique de gonflement du chitosane pur

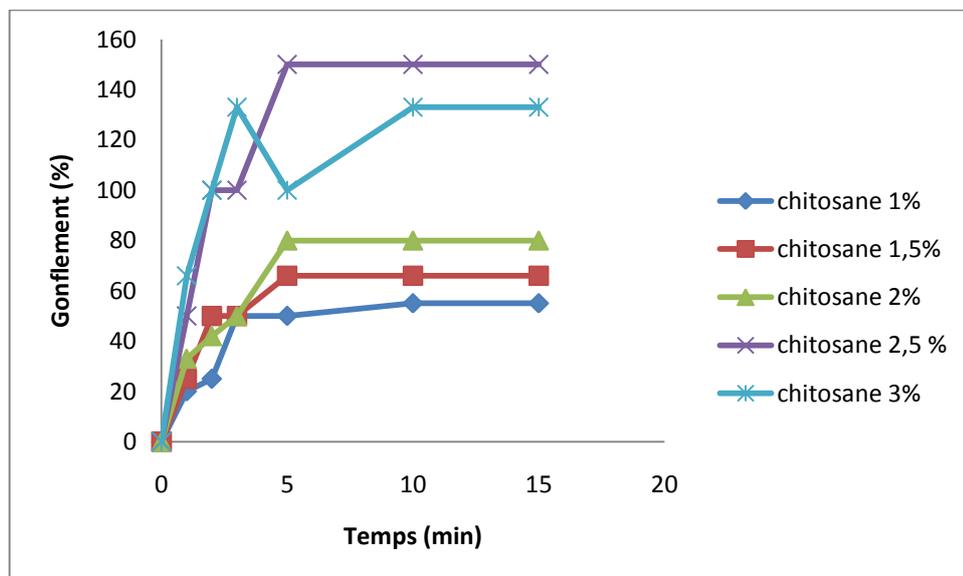


Figure 5.22 : Courbe cinétique de gonflement du chitosane neutralisé

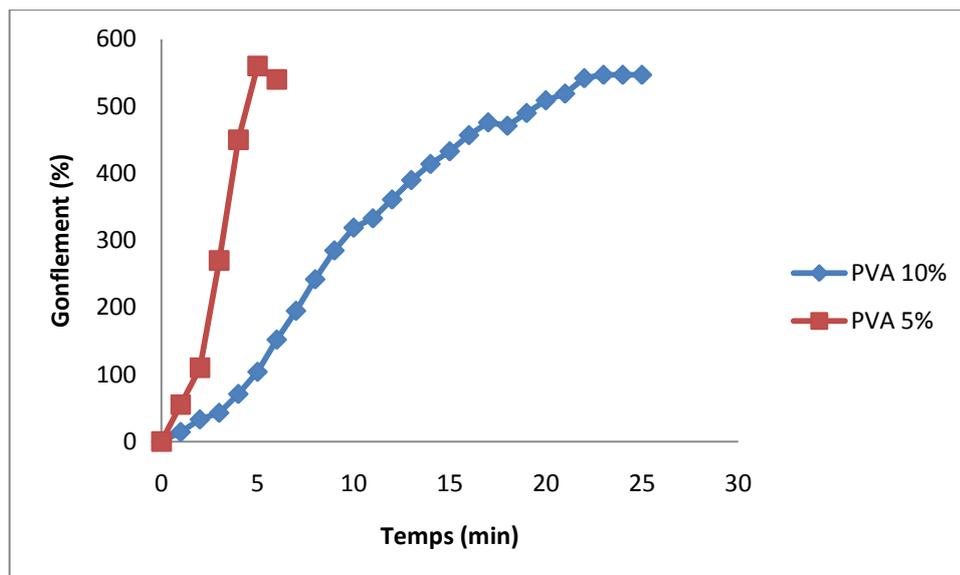


Figure 5.23 : Courbe cinétique de gonflement du PVA

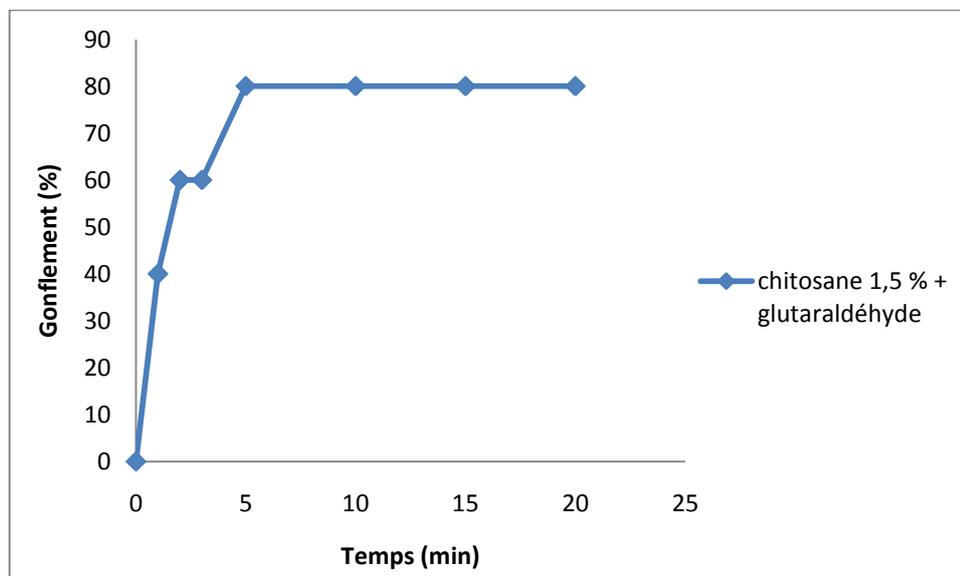


Figure 5.24 : Courbe cinétique de gonflement de membranes réticulées

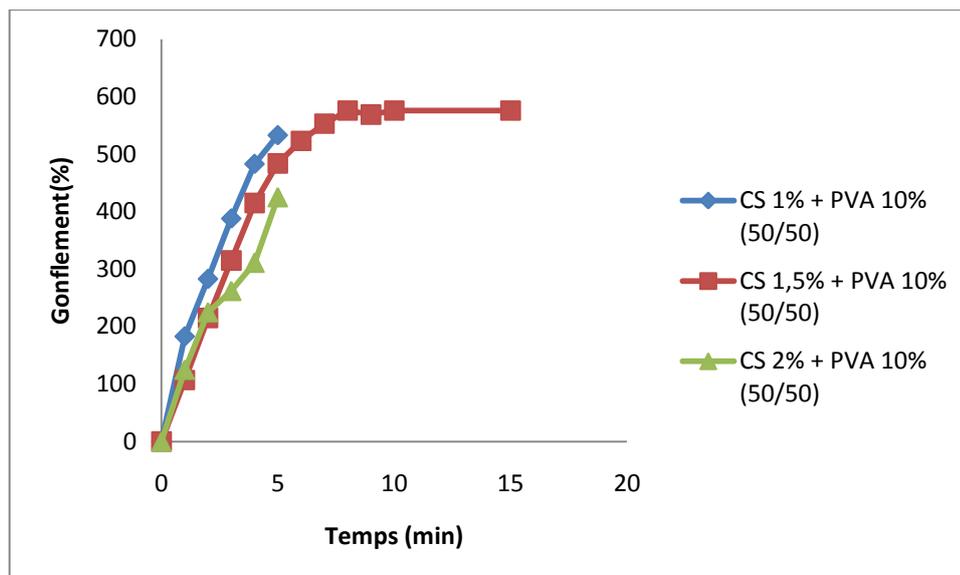


Figure 5.25 : courbe cinétique de gonflement des mélanges (CS/PVA)

D'après les figure 5.21 jusqu'à 5.25 qui représentent les courbes cinétique de gonflement des membranes du chitosane pur, neutralisé et réticulé, du PVA et du mélange (CS/PVA), on constate que :

- ✓ Le chitosane pur se gonfle bien (atteint 450%) mais il rend l'eau distillée acide pH = 4,51, par contre les membranes du chitosane neutralisé présentent un taux de gonflement moyen (atteint 150) mais garde la neutralité de l'eau.
- ✓ La membrane du chitosane réticulé présente un taux de gonflement faible (atteint 80).
- ✓ Les membranes du PVA pur présentent le taux de gonflement le plus élevé : la membrane de PVA 10% atteint 547% dans 25min par contre la membrane de PVA 5% atteint 540% dans 6 min mais elle se déchir.
- ✓ Les membranes du mélange présentent un taux de gonflement élevé, donc on peut déduire que le PVA augmente le pouvoir de gonflement du chitosane et améliore ses propriétés mécaniques.
- ✓ Le taux gonflement se stabilise, lorsque les molécules d'eau ne trouvent pas assez de sites pour y adsorber, ce qui mène à la réduction de la capacité d'adsorption.

D'après les travaux de Keddou [30], on a trouvé que le taux de gonflement de nos membranes de chitosane neutralisé, réticulé et du mélange est faible par contre le taux de gonflement de nos membranes de PVA est plus élevé.

V.6.Application des membranes préparées :

Application environnementale dans le traitement des eaux colorés:

Suite a notre travail, on a utilisé des colorants synthétique qui sont le méthyle orange et le rouge congo, pour étudié l'adsorption de ces derniers par des membranes déjà préparées, on doit connaitre les longueurs d'ondes maximales de nos colorants pour le but de tracer les courbes d'étalonnage pour étudier la cinétique d'adsorption de ces colorants.

Afin de connaitre la longueur d'onde maximale des colorants utilisés (le méthyle orange et le rouge congo), un balayage de 400 – 650 nm a été fait en utilisant un spectrophotomètre UV visible qui consiste à faire passer un faisceau de lumière par la solution.

Les spectres de balayage sont présentés dans les figures 5.26 et 5.27

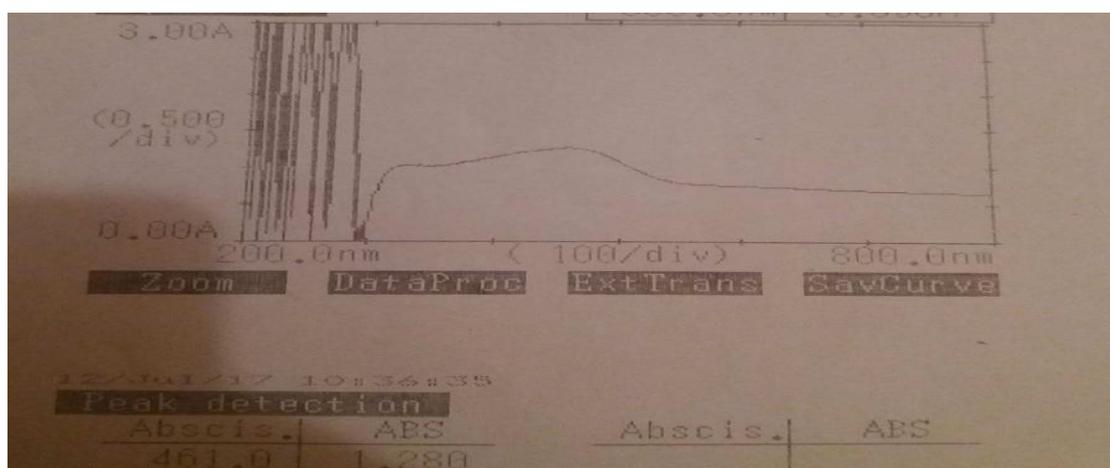


Figure 5.26 : Longueur d'onde maximale du méthyl orange obtenue p ar UV –visible

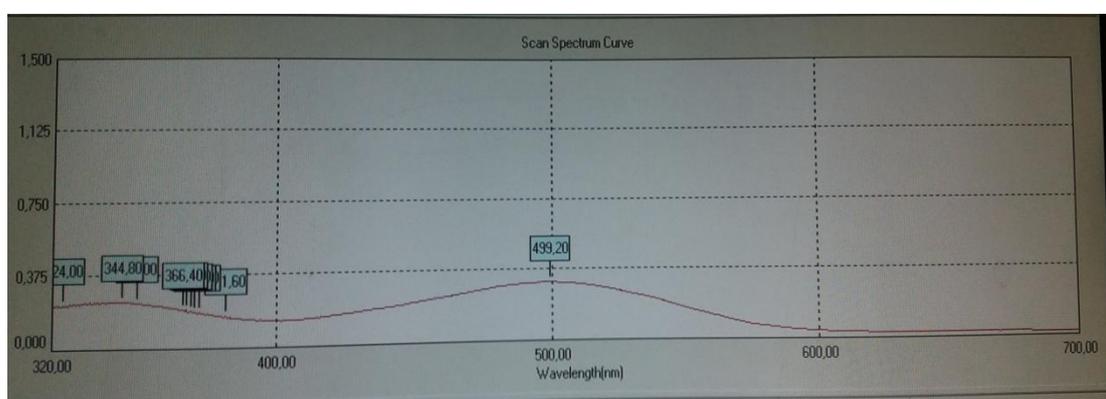


Figure 5.27 : Longueur d'onde maximale du rouge congo obtenue p ar UV –visible

D'après l'étude des spectre U.V visible des colorants, nous pouvons déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'adsorption, elle est de l'ordre de 461 nm pour le méthyle orange (figure 5.26) et 497 nm pour le rouge congo(figure 5.27).

A prés avoir connaitre les longueurs d'ondes maximale des colorants, nous avons faire appelle aux courbes d'étalonnages qui met en relation chaque concentration avec son absorbance.

Ces courbes d'étalonnages sont présentées dans les figures 5.28 et 5.29

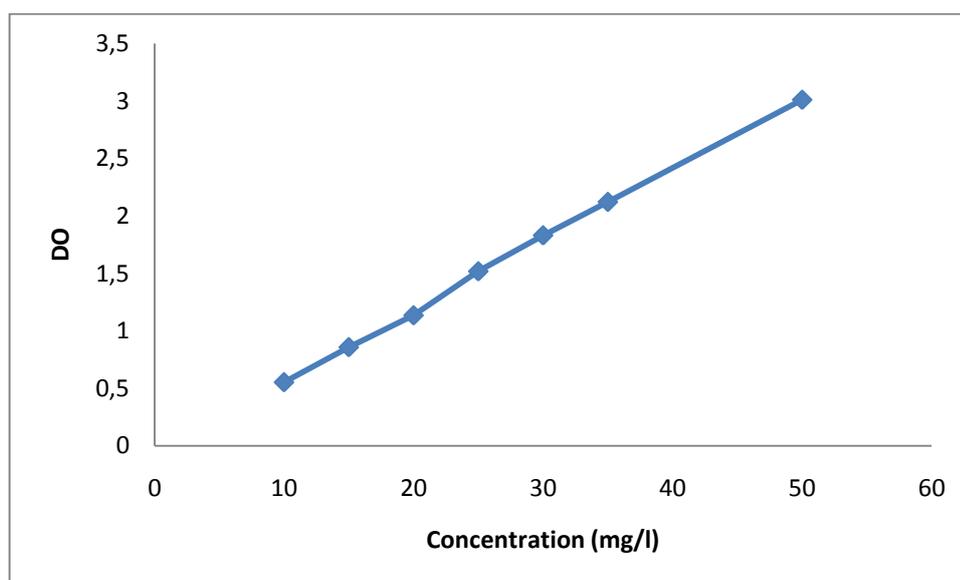


Figure 5.28 : Courbe d'étalonnage du méthyl orange

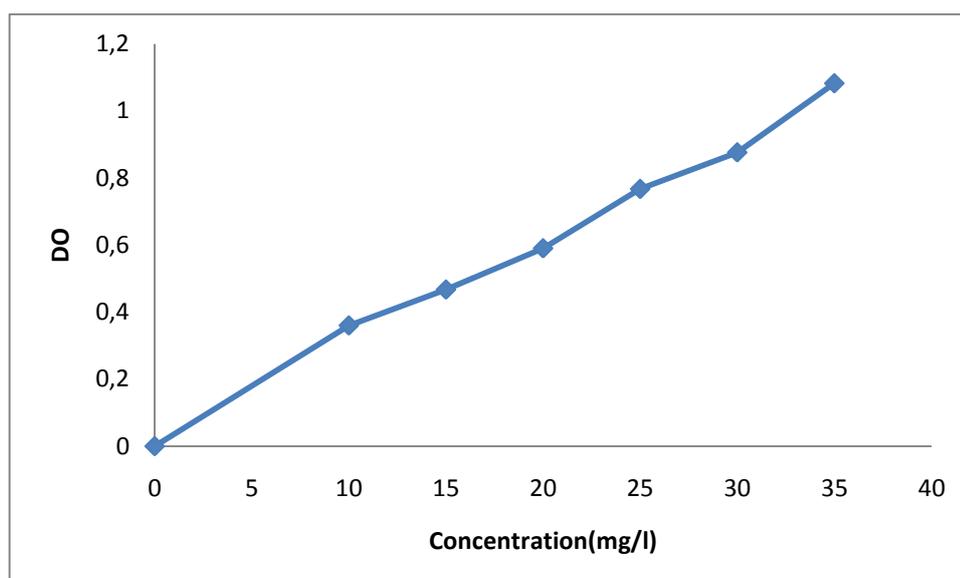


Figure 5.39 : Courbe d'étalonnage du rouge congo

Les membranes récupérées après le phénomène d'adsorption sont illustrée dans le tableau 5.7

Tableau 5.7 : les figures des membranes avant et après l'adsorption

Membrane avant adsorption	Membrane après adsorption du méthyl orange	Membrane après adsorption du rouge congo
<p data-bbox="201 577 520 685">Chitosane pur</p> 		
<p data-bbox="201 963 520 1070">Chitosane réticulé</p> 		
<p data-bbox="201 1447 520 1503">PVA pur</p> 		



Le taux d'élimination des colorants par les membranes est présenté sur des courbes dans les figures 5.30 à 5.45

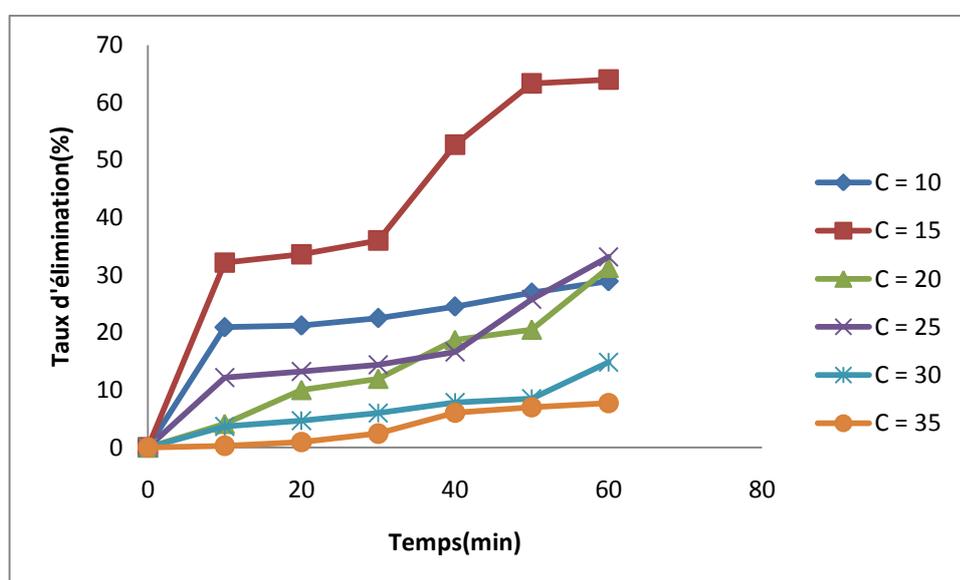


Figure 5.30 : Taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 1 %

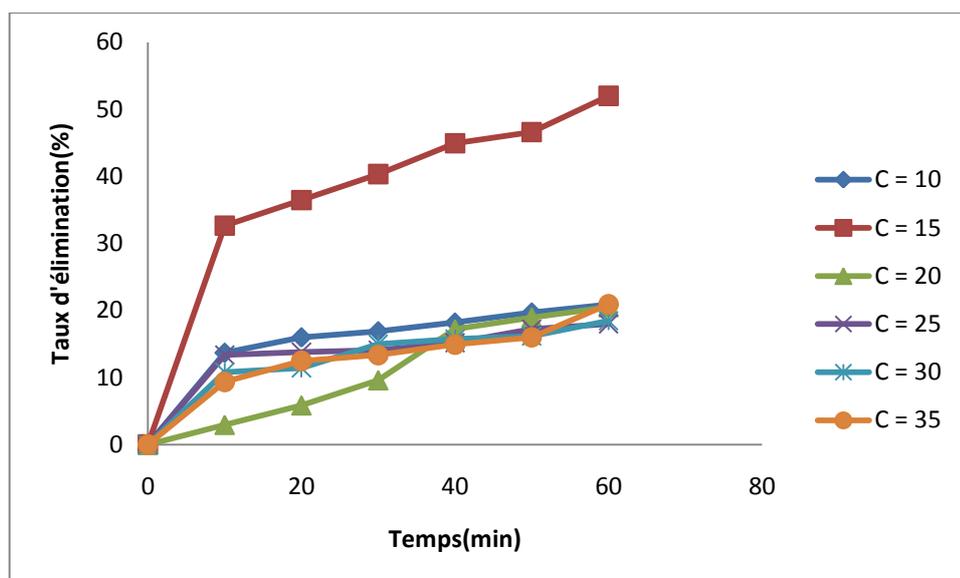


Figure 5.31 : taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 1,5%

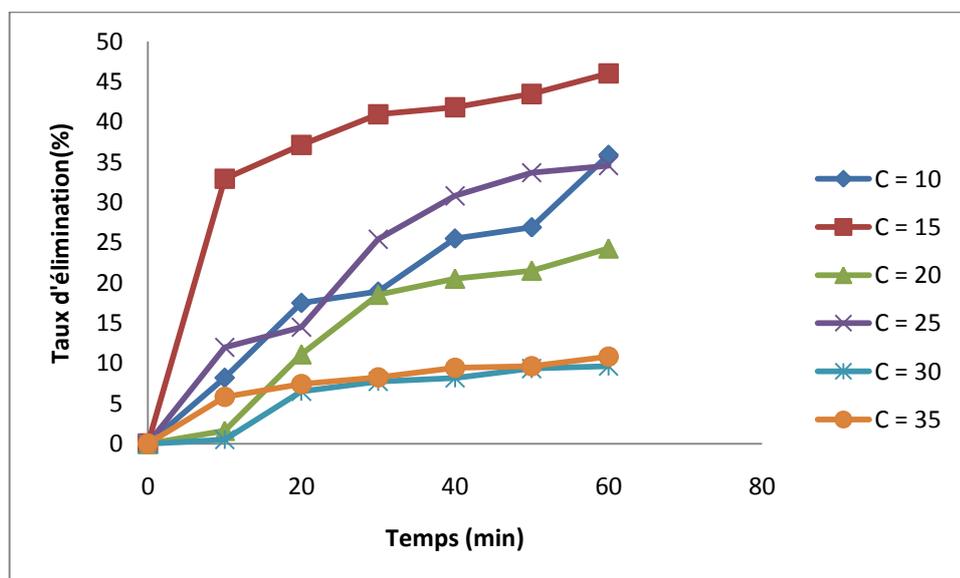


Figure 5.32 : Taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 2%

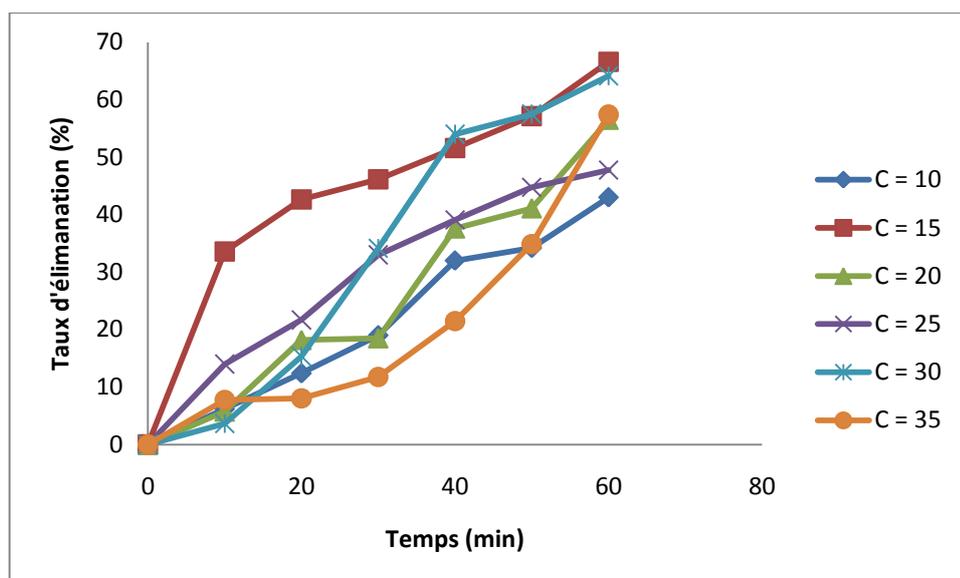


Figure 5.33 : taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 2,5%

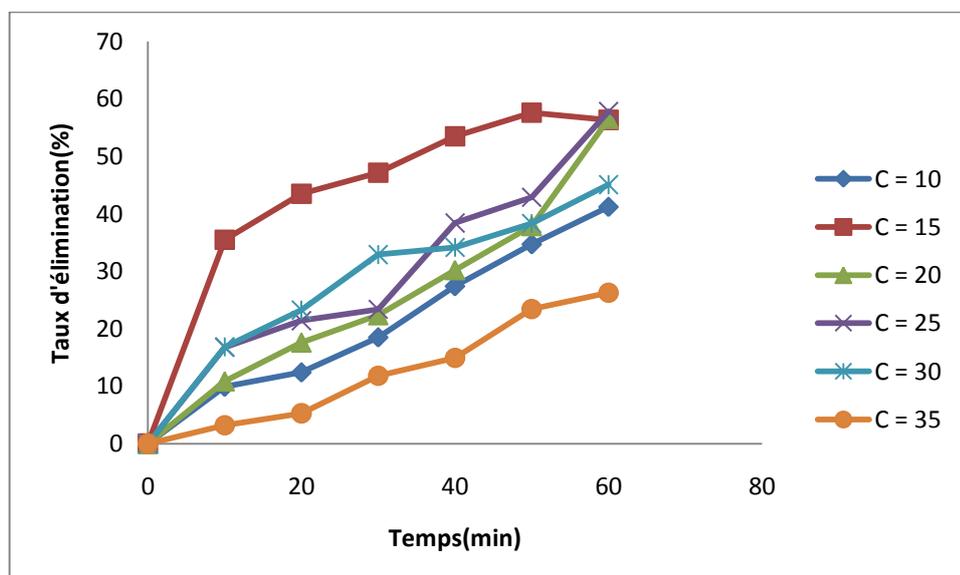


Figure 5.34 : Taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 3%

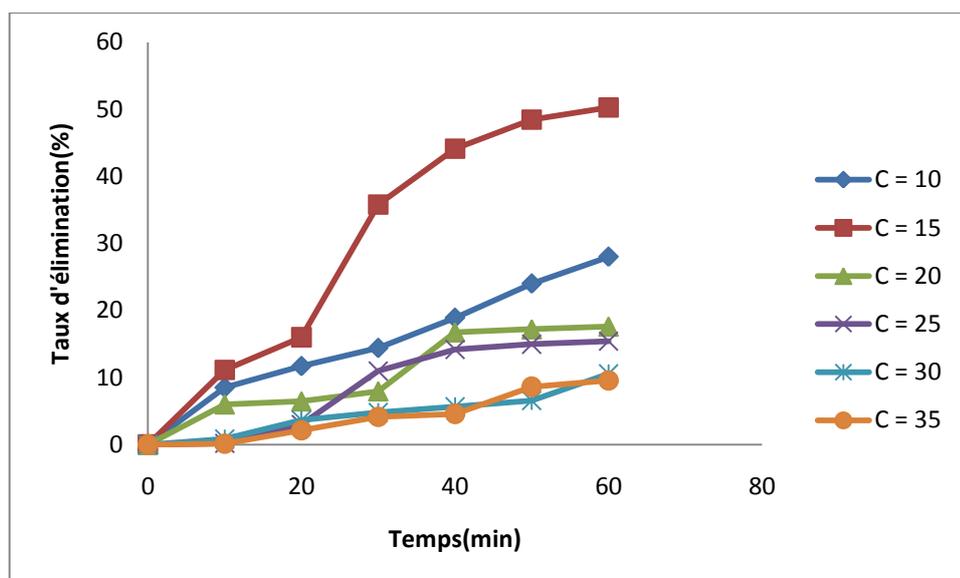


Figure 5.35 : taux d'élimination de méthyl orange par le PVA 10%

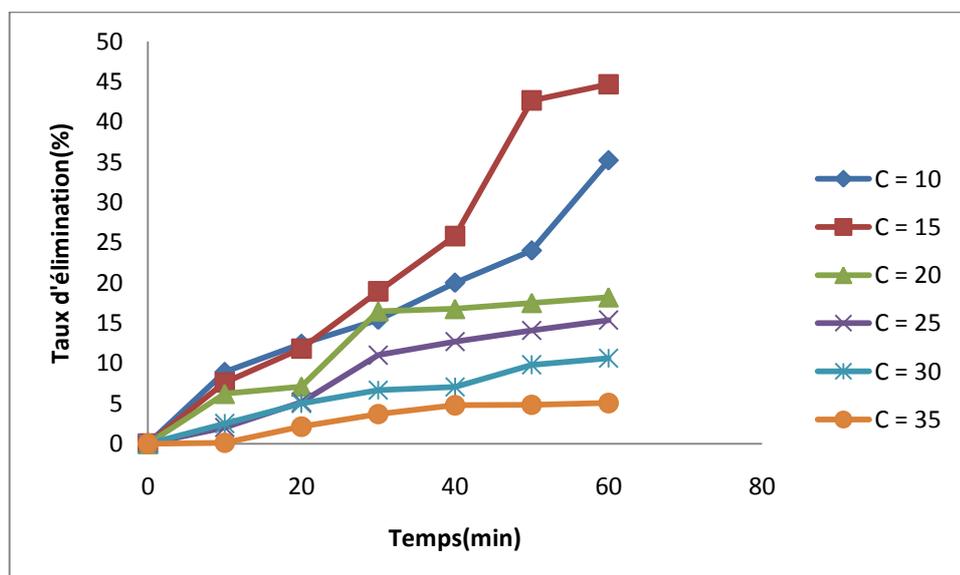


Figure 5.36 : Taux d'élimination de méthyl orange par CS réticulé

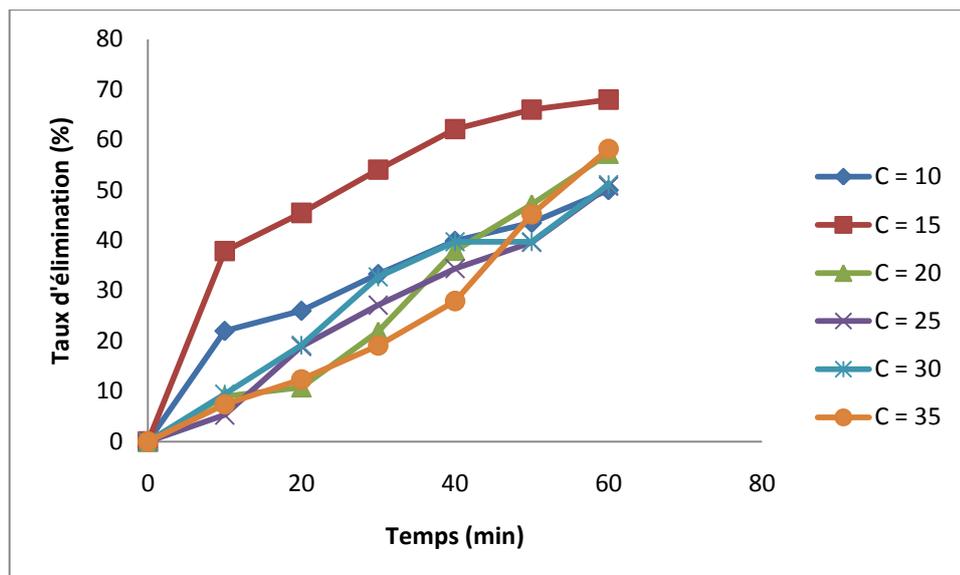


Figure 5.37 : taux d'élimination de méthyl orange par le mélange CS/PVA

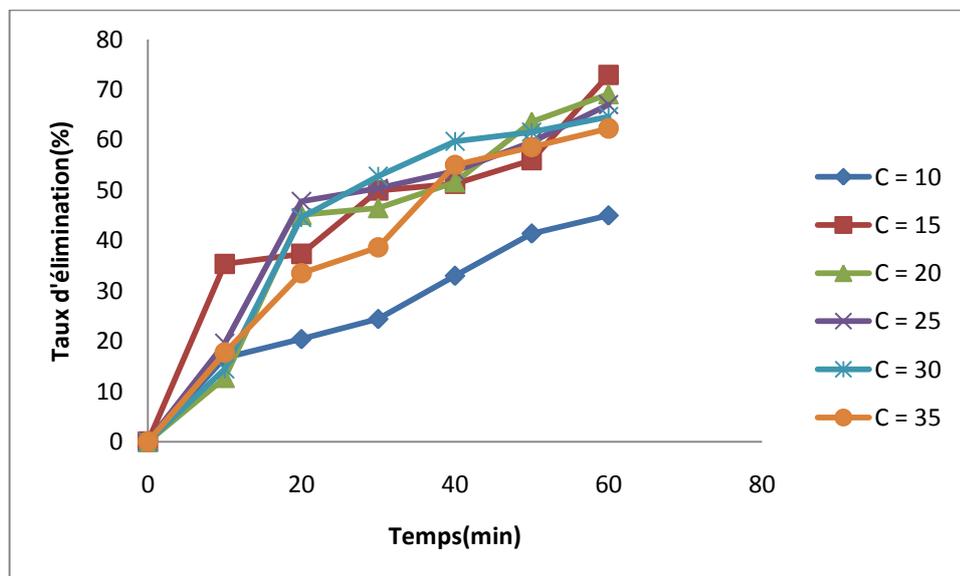


Figure 5.38 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 1 %

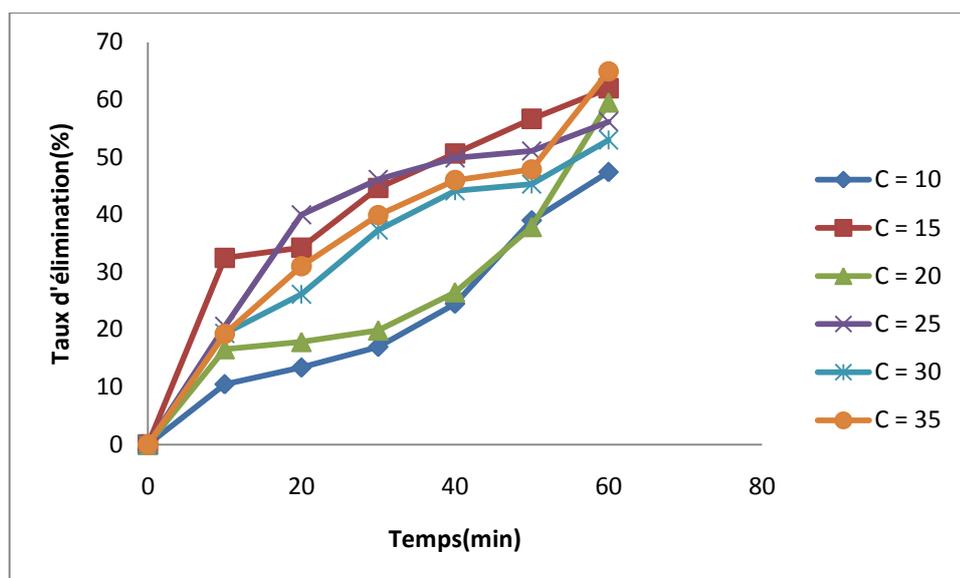


Figure 5.39 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 1,5 %

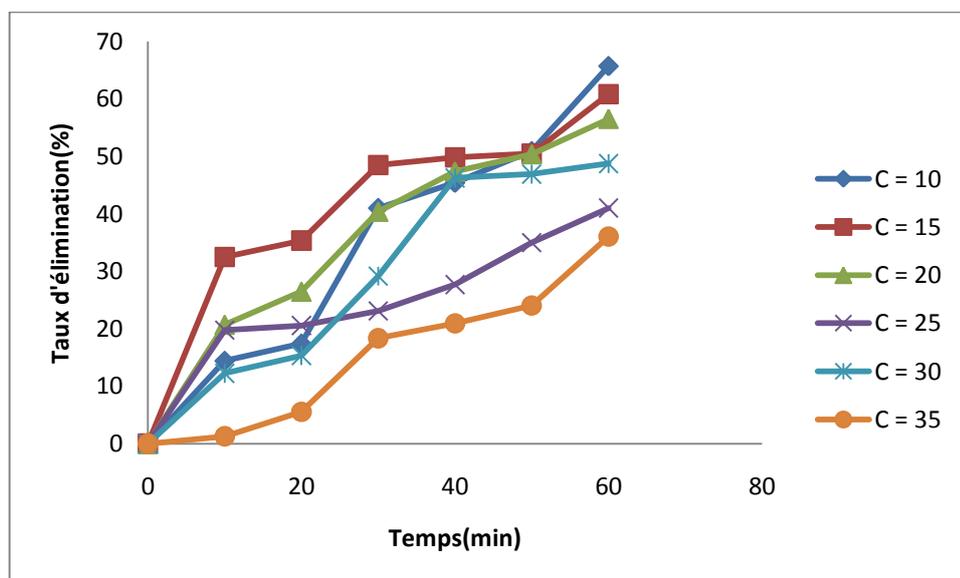


Figure 5.40 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 2 %

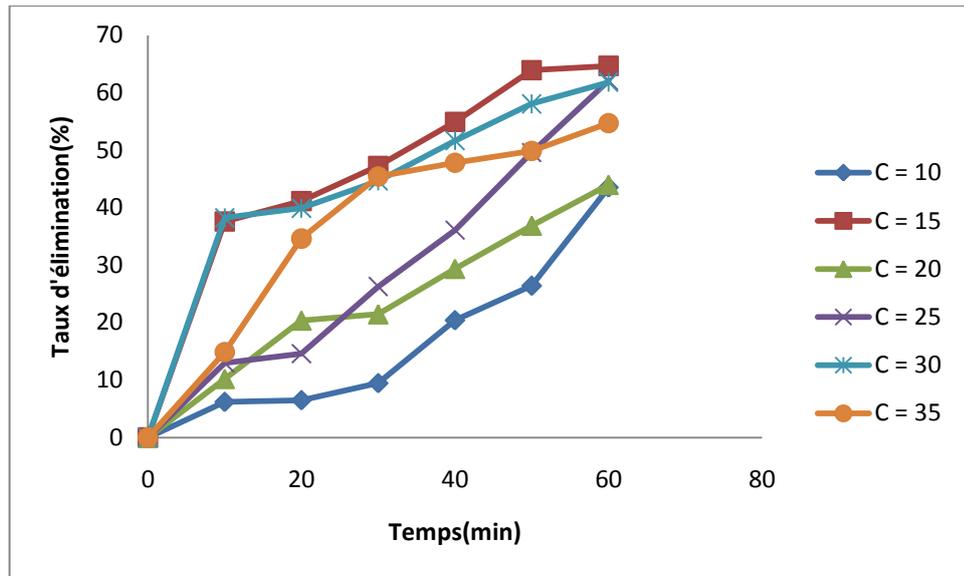


Figure 5.41 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 2,5 %

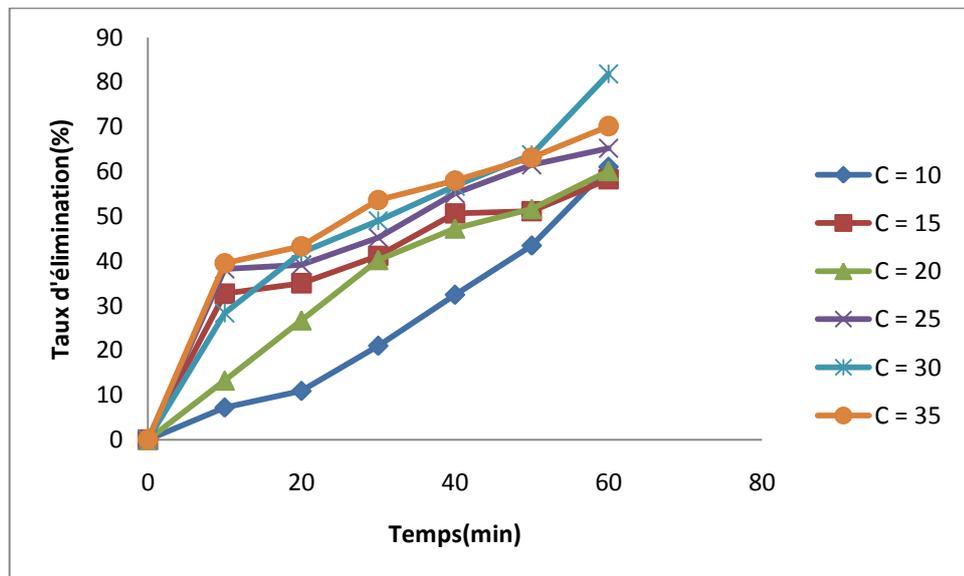


Figure 5.42 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 3 %

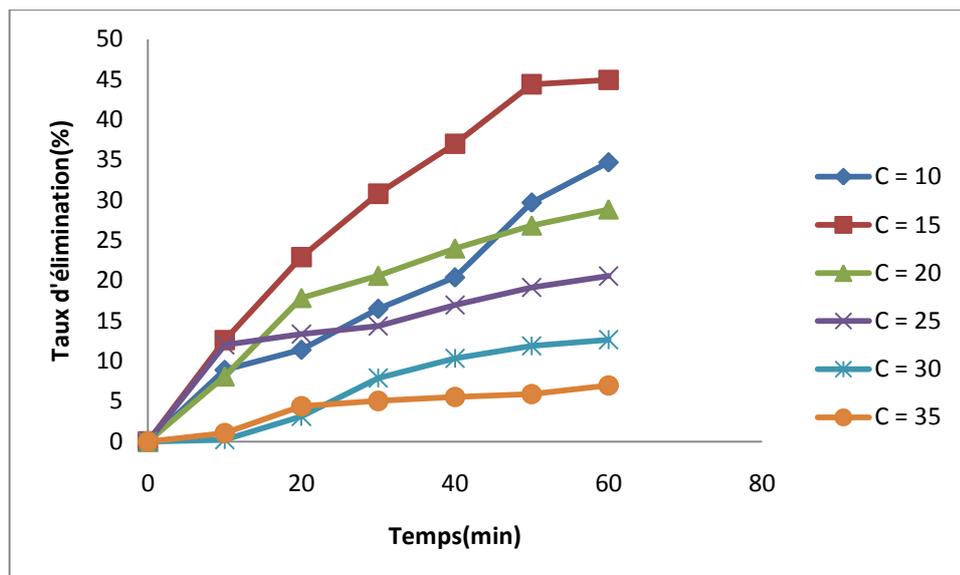


Figure 5.43 : Taux d'élimination de rouge congo par le PVA 10%

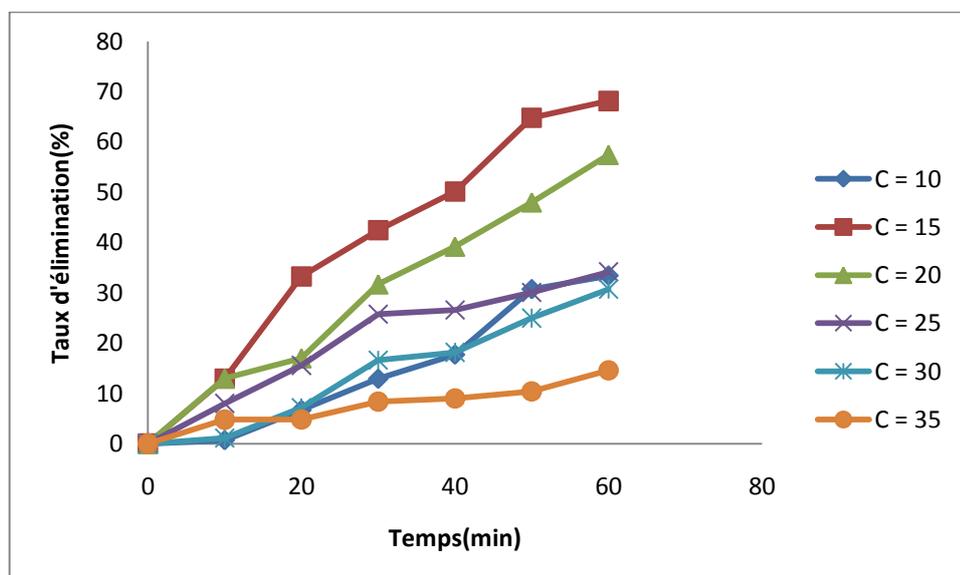


Figure 5.44 : Taux d'élimination de rouge congo par CS réticulé

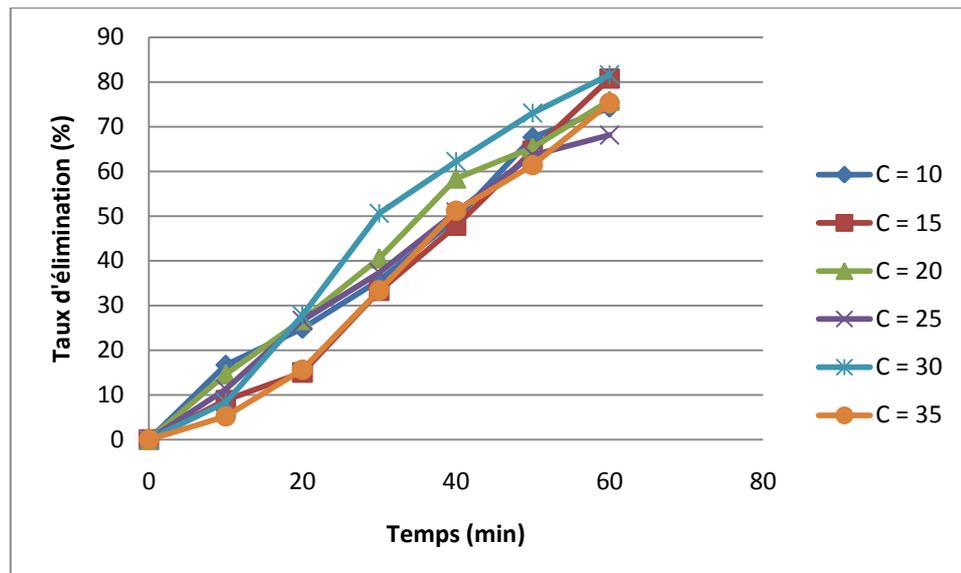


Figure 5.45 : Taux d'élimination de rouge congo par le mélange CS/PVA

D'après les figures de 30 à 46 qui représentent l'évolution de le taux d'adsorption des colorants, on peut constater que :

- ✓ Les membranes de CS pur se dissout en premier contact avec les colorants.
- ✓ Le taux d'adsorption du colorant méthyle orange présente une moyenne avoisinant les 60% pour les membranes de CS neutralisées, par contre concernant le colorant rouge congo ce pourcentage dépasse les 80%.
- ✓ Les courbes d'adsorption de rouge congo indiquent que les membranes de CS neutralisée avec NaOH (3%) ont une capacité d'adsorption supérieure à celle des autres membranes de Cs (1%, 1.5%, 2%, 2.5 %).
- ✓ Les courbes d'adsorption de méthyle orange indiquent que les membranes de CS (2.5 %) adsorbent mieux que les autres membranes (1%, 1.5 %, 2%, 3%).

- ✓ Pour les membranes de PVA (10%) le taux d'adsorption du colorant méthyle orange est supérieure au taux d'adsorption du colorant Rouge congo.

- ✓ La capacité d'adsorption des membranes de CS neutralisées à adsorber les colorants est supérieure à celle des membranes de PVA pur.

- ✓ L'ajout de Glutaraldéhyde diminue la capacité d'adsorption du chitosane, ceci est peut être dû à la diminution des emplacements de chélation ayant pour résultat une forte réduction de la capacité d'adsorption des colorants.

- ✓ La combinaison entre le chitosane et le PVA augmente le taux d'élimination des colorants.

CONCLUSION

L'attachement principal de notre travail était à l'origine, de valoriser des sous produits marins (carapaces de crevettes) en vue de les utiliser dans la dépollution des rejets industriels.

Le chitosane obtenu par cette voie possédait un degré de désacétylation important (69%), et un poids moléculaire acceptable (69 KDA).

Notre objectif est d'élaborer des membranes de chitosane et du mélange CS/PVA puis étudier leurs comportements mécanique, thermique, gonflement et ensuite leur utilisation dans le traitement des eaux industriels.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'étude de ces membranes synthétisées, telles que : essais en traction uni-axial et l'ATG.

L'étude du comportement mécanique de mélange CS/PVA testées en traction uni-axiale a démontré que l'introduction de chitosane a pu améliorer l'élasticité du PVA.

La caractérisation thermique d'ATG, nous a permis de constater que la présence du PVA permet d'améliorer significativement la stabilité thermique des membranes.

L'étude du gonflement a confirmé que le glutaraldéhyde réduit effectivement la tendance d'adsorption d'humidité du chitosane, cependant le taux de réticulation réduit le gonflement des membranes de chitosane, le réseau de réticulation s'oppose au gonflement.

Les membranes du mélange CS/PVA ont montré une bonne capacité de gonflement, celui-ci est traduit par la capacité du PVA d'augmenter le pouvoir de gonflement du chitosane.

A partir de ces résultats obtenus, nous pouvons affirmer que, le chitosane et le PVA sont effectivement deux polymères parfaitement compatibles et miscibles.

L'affinité du Chitosane en milieu acide est meilleure que celle de PVA suite à la protonation des ses groupement amines NH par les ions H^+ et la formation des NH_3^+ , la nature anionique des colorants facilite leurs adsorption par cette forme cationique, par contre le PVA possède des groupements hydroxyles et des charges négatives.

Un comportement identique a été observé dans la cinétique d'adsorption du chitosane : la réticulation par glutaraldéhyde diminue le taux d'adsorption par contre le mélange

CS/PVA augmente le taux d'élimination, la porosité du chitosane joue ici un rôle essentiel dans le mécanisme d'adsorption des colorants.

Finalement, à partir des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer que le chitosane peut être utilisé comme un bon adsorbant dans la décoloration des influents industriels. Grâce à son faible coût, il présente de meilleures caractéristiques que les adsorbants usuels, particulièrement pour les colorants anioniques.

Dans les perspectives certains aspects de caractérisation n'ont pas pu être abordés dans ce travail et complèteraient idéalement les résultats présentés. Plus particulièrement, la microscopie électronique à balayage (MEB) qui permet l'observation directe de la morphologie des membranes.

En fin, il serait intéressant d'en faire des études sur nos membranes CS/PVA telles que l'adsorption des métaux lourds, la dégradation et la durabilité notamment par l'irradiation gamma ou ultraviolet.

Références bibliographique

- [1] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, Prog. Polym. Sci (2007).
- [2] Namasivivayam C, Radhika R, Suba S, Uptaka of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Manage; 7(2001).
- [3] Ilhan Uzun: Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. Dyes and pigments 70 (2006)
- [4] Aria. L, Y. Kinumaki et T.Fujita. Toxicity of chitosan. Bull. Tokai Reg. Fich. Res. Lab (1968)
- [5] Nugraha Edhi Suyatama, Développement de films biodégradable à base de chitosane Etude de mélange chitosane /PLA de la plastification et de la comptabilisation .Thèse de doctorat, Université de Reims, Juin 2006
- [6] E.Attila. Pavlath Dominic W.S-Wong and George H.Robertso: chitosane (preparation), structure, and propriétés)
- [7] Ravi Kumar, chitin and chitosane application. Function polymer, 46. 2000.1-27
- [8] Ferhat mourad ; Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique ; mémoire de magister Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou 2012 ;

- [9] Ararem Faiza ; Synthèse et caractérisation de biopolymères Application au piégeage des colorants ; Mémoire de Magister Université d'Oran 2010
- [10] Khanafari A, Marandi R, Sanatei S: Recovery of chitin and chitosan from shrimp waste by chemical and microbial methods. Iran J Environ Health Sci Eng (2008), 19-24
- [11] Bengrine Asma, Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane bentonite, Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, 31, (2011)
- [12] Chachou Fatima ; Synthèse de la magadiite et des composites magadiite-polysaccharide- tests antimicrobiens ; 2014
- [13] Benali Ahmed ; Préparation des composites argiles-chitosane, application a la rétention des colorants ; 2013
- [14] C.Chatelet, O.Damour, and A.Domard . Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan films. Biomater, 22. 2001. 261-268
- [15] M.Jalal Zohuriaan-Mehr, Advances in chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization, Iranian Polymer Journal 14(3),(2005) 235-265
- [16] Mokrani Nadir ; Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane
- [17] M.Rinaudo. Prog Polym Sci 31. 2006. 603
- [18] MH. Struszczyk. Polimery 47. 2002. 396
- [19] C. Gérente, VKC. Lee. Le Cloirec, G. McKay. Critical Rev Environ Sci Technol 37. 2007. 41
- [20] Dellali Mohamed , Synthèse et caractérisation des membranes polymère/charbon actif et leurs application dans le traitements des polluants
- [21] F. Harrlekas. Thèse de doctorat . Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimique ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile . INP de Lorraine, Nancy. France 2008
- [22] E. Kouakou .Thèse de doctorat. Etude de la nitrification partielle d'eau ammoniacale dans un bioréacteur membranaire.Université de Liège .Belgique .2007

- [23] G.Daufin, F.Rene et P.Aimar. Les séparation par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, Lavoisier Tec & Doc, 1998
- [24] Farid Zemoul; Etudes des Propriétés Physico Mécaniques et Thermiques d'un blend chitosane/PVA vieilli par rayon UV ; Mémoire de magister Université M'Hammed Bougara 2009
- [25] W.Y.Chuang, T.H.Young, C.H.Yao.W.Y.Chiu, properties of the poly(vinyl alcohol)/chitosane blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro, *Biomaterials* 20 (1999) 1479- 1487
- [26] R.Barreiro-Iglesias, R.Coronilla, A . Concheiro, C.Alvarez-Lorenzo : Preparation of chitosan beads by simultaneous cross-linking/insolubilisation in basic PH behaviour. *European Journal of Pharmaceutics Sciences* 24 (2005) 77-84
- [27] Varma AJ, Deshpande SV, Kennedy JF. Metal complexation by chitosan and its derivatives. *Carbohydr Polym* 2004;55:77-93
- [28] J.Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O.Felt, N.A.Peppas, R.Gurny : Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosane hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57(2004) 19-34
- [29] → W.S. Ngah, C.S.Endud, R.Mayanar, *React.Funct. Polym.* 50(2002) 181
- [30] Meriem Keddou; Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane ; Mémoire de Magister Université M'Hammed Bougara 2008
- [31] McAffe BJ, Gould WD, Nadeau JC, Da Costa ACA. Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*. *Sep Sci Technol*; 36 (2001) 3207-22
- [32] Chiou MS, Li HY. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*; (2003)
- [33] Y.X. Xu, K.M.Kim, M.A.Hanna, D.Nag. Chitosan – starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products* 21 (2005) 185-192
- [34] A.Svang-Ariyaskul, R.Y.M. Huang, P.L.Douglas, R.Pal, X.Feng, P.Chen, L.Liu Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science* 280(2006) 815-823

- [35] Isadora Reis Rodrigues, Maria Madalena de Camargo Forte , Denise Scherman Azambuja, Katia R.L. Castagno. Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/chitosan. *Reactive & Functional Polymers* 67(2007) 708- 715
- [36] D.Anjali Devi, B.Smitha, S.Sridhar, T.M.Aminabhavi Dehydration of 1,4- dioxane through blend membranes of poly(vinyl alcohol) and chitosan by pervaporation. *Journal of membrane Science* 280 (2006) 138 – 147
- [37] Elaboration et caractérisation des billes à base d'un biopolymère et leurs applications dans l'environnement
- [38] Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture
- [39] A.Sadighi, M.A.Faramarzi. Congo red decolorization by immobilized laccase through chitosane nanoparticles on the glass beads, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013,44,156-162
- [40] Benchabane A. Etude du comportement rhéologique de mélange argiles – polymères. Effets de l'ajout de polymères Thèse de Doctorat, Université Strasbourg I, France. 2006
- [41] Chiou MS, Chuang GS. Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 2006; 62; 731 -740
- [42] Grégorio Crini. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci* 30 (2005) 38-70
- [43] Grégorio Crini, Pierre- Marie Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, *Prog. Polym. Sci* (2007)
- [44] Gririfa Soufyane et Bourkaib Camilia, Formulation d'une suspension médicamenteuse à libération prolongée , Master en génie des procédés , Spécialité Génie chimique , Université de Blida 1 (2015/2016)
- [45] <http://youtu.be/0rj8s6mMAsE>

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

[47] La transformation de carapaces de crevettes en chitosane ; Rapport Intermédiaire-Groupe 1A ; Université de Sherbrooke ; 2015

[50] Muzarelli,R.A.A.Chitin.Oxford : Pergamon Press (1977) p.142.

[51] Khan, T.A ; Peh,K.K., &C'ing, H.S.Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing.Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Science, 3(3)(2000)3003-3371.

[52] Ravi Kumar, Chitin and chitosan applications.M.N.V.React. Function. Polym; 46 (2000)1 -27

SOMMAIRE

REMERCIEMENT.

DEDICACE.

RESUME.

SOMMAIRE.

LISTE DES FIGURES.

LISTE DES TABLEAUX.

LISTE DES ABREVIATIONS.

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I - GENERALITES SUR LE CHITOSANE

I.1.Introduction3

I.2.Structure de la chitine et du chitosane.....3

I.3.Source de la chitine et du chitosane.....4

I.4.Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane5

I.5.Propriétés du chitosane.....7

I.6.Caractéristiques physico-chimiques du chitosane8

I.6.1.Le degré de désacétylation8

I.6.2.Masse moléculaire.....9

I.6.3.Cristallinité9

I.6.4.La viscosité9

I.6.5.La solubilité.....10

I.7.Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide.....10

I.8. Quelques applications du chitosane	11
---	----

CHAPITRE II – GENERALITES SUR LES MEMBRANES

II.1. Introduction.....	13
II.2. Définition de la membrane	13
II.3. Propriétés et caractéristiques des membranes	14
II.3.1. Propriétés physiques.....	14
II.3.2. Propriétés chimiques	14
II.3.3. Propriétés hydrophiles et hydrophobes	14
II.4. Préparation des membranes à base de chitosane	14
II.4.1. Membrane à base de chitosane.....	14
II.4.2. Les membranes à base de chitosane modifié.....	15
II.4.2.1. Les membranes à base de chitosane réticulé.....	16
II.4.2.2. Les membranes de mélange de polymères à base de chitosane.....	17
II.5. La capacité d'adsorption des adsorbants à base de chitosane.....	19
II.6. Les avantages et les inconvénients des adsorbants à base de polysaccharides....	19
II.7. Mécanisme d'adsorption de chitosane.....	20

CHAPITRE III – GENERALITES SUR LES COLORANTS

III.1. Les colorants.....	22
III.2. Colorants utilisés dans le textile.....	23
III.3. Toxicité des colorants.....	24
III.4. Procédés de traitement des colorants.....	24

CHAPITRE IV – METHODES ET MATERIELS

IV.1. Produits utilisés.....	26
------------------------------	----

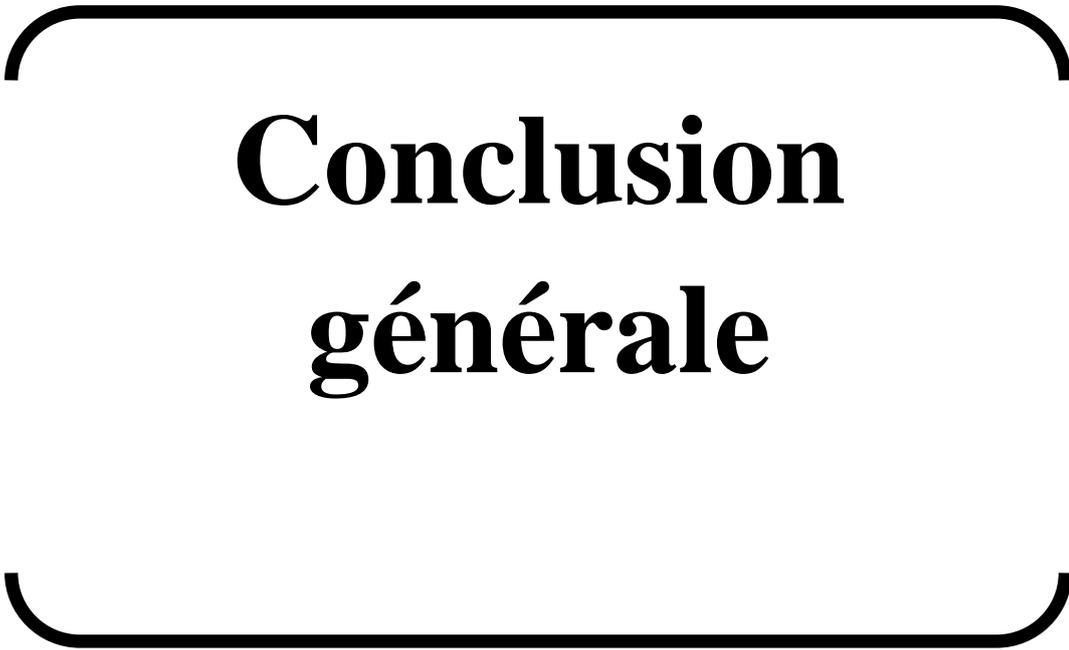
IV.1.2.Méthodes expérimentales.....	27
IV.2.1.1.Extraction de la chitine.....	27
IV.2.1.2.Préparation du chitosane.....	30
IV.2.2.Caractérisation physico-chimique du chitosane.....	31
A. Teneur en eau.....	31
B. Teneur en cendres.....	31
C. Test de solubilité.....	32
D. Densité de la solution	32
E. Caractérisation par UV-Visible	33
F. Caractérisation par FTIR (Infrarouge à Transformée de Fourier).....	33
G. Caractérisation par dosage pH-métrique	33
H. Mesure de degré d'acétylation	33
I. Mesure du poids moléculaire par viscosimètre.....	35
J. Rhéologie	36
K. Caractérisation par FTIR.....	37
IV.1.2.3.Préparation des membranes.....	37
A. Préparation des membranes de chitosane.....	37
❖ Préparation des membranes de chitosane pur.....	37
B. Préparation des membranes à base du chitosane modifié.....	38
❖ Préparation de membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde.....	38
❖ Préparation de membrane de PVA.....	39
❖ Préparation des membranes du mélange chitosane/PVA.....	39
IV.1.2.4.Caractérisation des membranes	41
A. Caractérisation mécanique.....	41
B. Analyse thermique.....	42
C. Test de gonflement.....	42
IV.1.2.5.Application de membranes préparées	43
A. Préparation des solutions	43

B. Longueur d'onde maximale.....	45
C. Etablissement des courbes d'étalonnage.....	45
D. Capacité d'adsorption.....	45

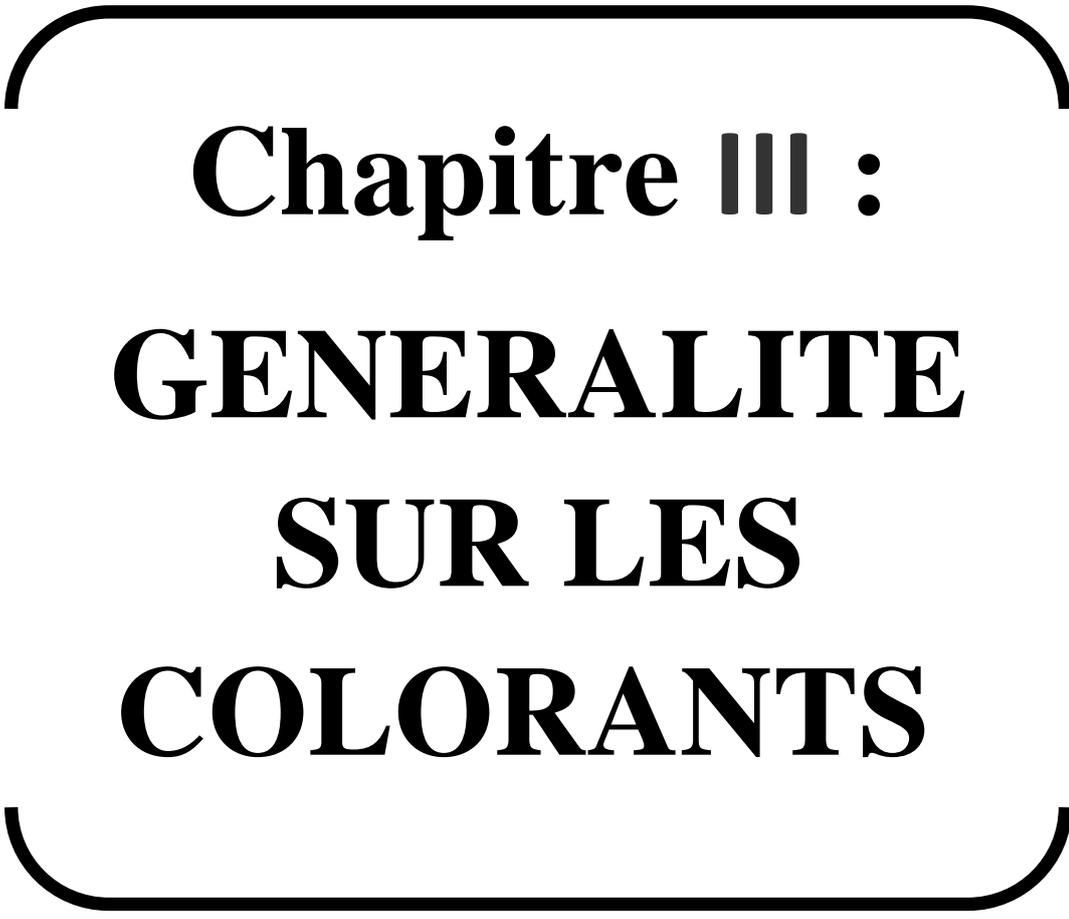
CHAPITRE V – RESULTATS ET DESCUSSIONS

V.1.Extraction de chitine et production de chitosane.....	47
❖ Préparation de la chitine.....	47
❖ Préparation du chitosane (désacétylation).....	47
V.2.Caractérisation physico-chimique de chitosane.....	48
A. Test de solubilité	49
B. Mesure de la densité	49
C. Caractérisation par UV-visible	50
D. Mesure de degré d'acétylation	50
❖ Par dosage conductémitrique	50
❖ Par dosage pH métrique.....	51
❖ Par spectroscopie IR.....	53
E.Détermination du poids moléculaire par viscosité.....	55
F.Rhéologie	57
V. 3.Préparation des membranes	57
❖ Préparation des membranes de chitosane pur.....	57
❖ Préparation des membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyd.....	58
❖ Préparation des membranes de PVA pur	59
❖ Préparation des membranes du mélange chitosane/PVA.....	59
V.4.Caractérisation de membranes préparées	59
A. Aspect de membranes préparées.....	60
B. Caractérisation mécanique.....	61

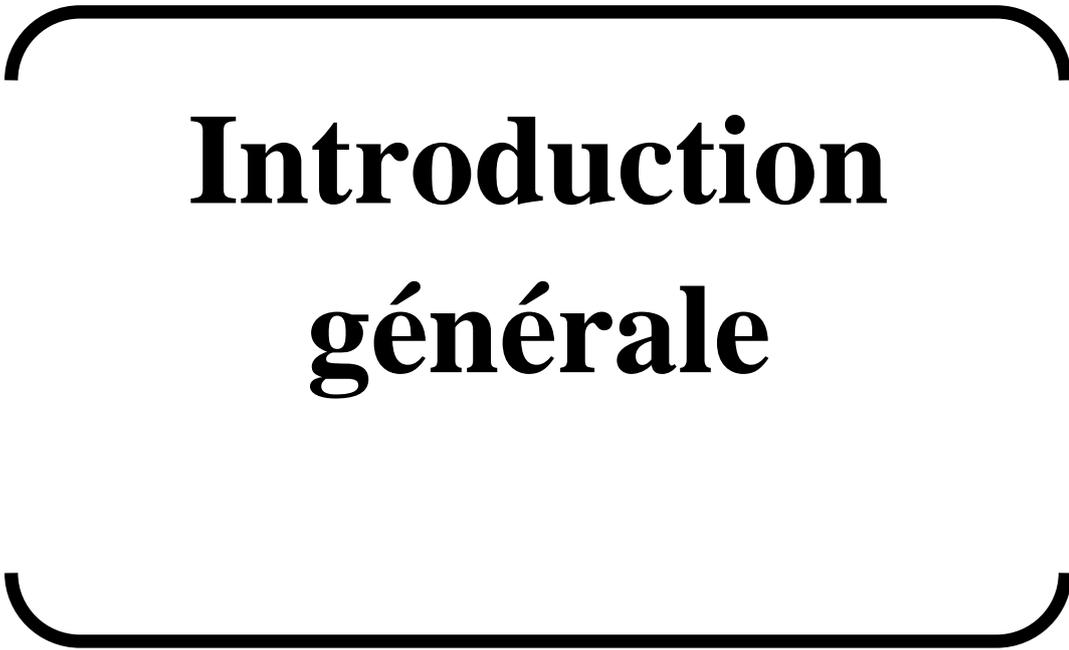
C. Analyse thermogravimétrique	63
D. Test de gonflement	64
V.5. Application des membranes préparées.....	68
❖ Application environnementale dans le traitement des eaux colorées	68



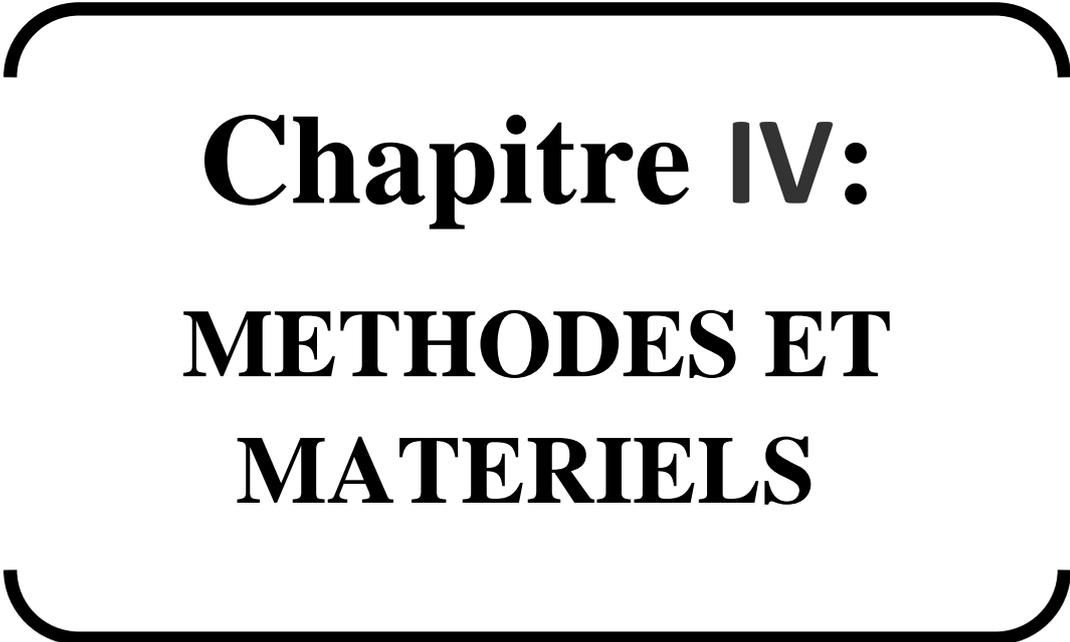
Conclusion générale



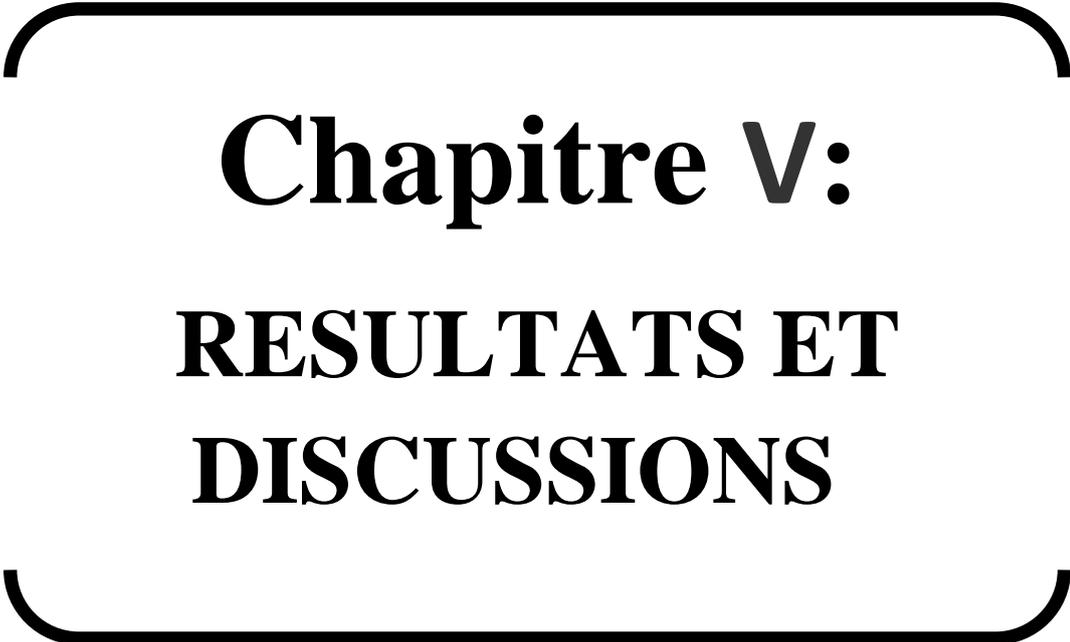
Chapitre III :
GENERALITE
SUR LES
COLORANTS



Introduction générale



Chapitre IV:
METHODES ET
MATERIELS



Chapitre V:
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

REMERCIEMENTS

Après avoir rendu grâce à ALLAH le Tout Puissant, nous tenons à remercier vivement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un gros merci également à nos familles pour leurs soutiens aussi bien moral que financier et pour leurs sacrifices.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice Mme Laribi.H, pour le temps qu'elle a consacré et pour les précieuses informations qu'elle nous a prodiguées avec intérêt, compréhension et amour.

Nous remercions aussi tous le personnel que nous avons contactés durant notre stage au niveau du département de génie des procédés, auprès desquelles nous avons trouvé l'aide et l'assistance dont nous avons besoin.

Nous tenons à remercier également nos amis et tous les étudiants.

Finalement, nous adressons nos vifs remerciements aux membres de jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

DEDICACE

.....A mes parents qui ont sacrifiés leurs vie pour mon réussite et qui m'on énormément aidé à accomplir mes études ; vraiment aucune ne pourrait exprimer mon attachement, mon amour et mon respect ;

...A me petite adorable sœur Yousra que je l'aime très fort et je la souhaite beaucoup de réussite et de bonheur ;

...A celle qui est la source de mon inspiration et mon courage Imène ;

...A mon grand père et mes grandes mères que dieu les préserve ;

...A mes tantes et mes oncles que je les aime et je les respecte beaucoup ;

...A mes cousines et mes cousins que je les souhaite la réussite dans leurs vie ;

...A toutes ma famille ;

...A ma chère promotrice Mm Laribi.H pour sa disponibilité, ses conseils et sa passion ;

...A mes meilleures amies ;

...A ma binôme Wafa et sa famille ;

...A tous ceux que j'aime et qui m'aime ;

...A tous ceux qui ont cru en ce projet et m'ont encouragé tout au long de cette démarche ;

...Je dédie ce travail.

Amina

DEDICACE

Au nom d'ALLAH Clément et Miséricordieux

C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail à ma plus proche qui m'a beaucoup encouragé à poursuivre le bon chemin qui m'a donné l'amour, la tendresse et la volonté, c'est grâce à toi, chère MAMAN Merci que dieu te garde et te bénie.

Je dédie ce travail à mon Père qui m'a donné le courage et la volonté.

A mes sœurs (Somia, Zola, Souad, Amina, Amel, Chahra, Hadjer).

A mes frères Ghani, Raouf, Moured, Alae, Abd Nour, Rahim

A mes adorables neveux et nièces

A ma binôme Amina

A mes meilleure amies (Ikram, Hind, Manel, Lamia,)

A mon cher ami MOURED.

A toutes mes amies et mes cousines et mes cousins (Mounira, Zin El Dinne, Zahia, Rania)

Wafa

RESUME

L'application des matériaux à base de chitosane en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux résiduaires a suscité une attention considérable ces dernières années. Le but de ce travail est de synthétiser des membranes à base de chitosane pour des fins environnementales (l'adsorption des colorants). Dans ce travail deux étapes ont été réalisées : D'abord la préparation de chitosane par désacétylation de la chitine extraite à partir des carapaces de crevette après déprotéinisation et déminéralisation. Le produit obtenu a été caractérisé par (la spectroscopie infra rouge (FTIR), ATG, traction uni-axiale). le degré d'acétylation et le poids moléculaire ont été calculé de notre chitosane sont respectivement DDA égale à 69.29 % et le PM égale à 65 PKa. Ensuite, l'élaboration des membranes à base de chitosane pur et modifié par deux voies différentes : réticulation par le Glutaraldéhyde et mélange du chitosane avec le polyvinyle alcool (PVA). Ces membranes ont été caractérisées.. La cinétique de gonflement et d'adsorption des colorants ont été bien étudié et ils ont montré la possibilité d'utilisation de ces membranes pour l'élimination des colorants .les capacités de gonflement maximales obtenue des membranes de chitosane purs,neutralisés , et réticulés et de PVA sont respectivement 450% ,150 % ,80 % ,540%.

Abstrat :

The application of chitosan-based materials as adsorbents in wastewater treatment has attracted considerable attention in recent years. The purpose of this work is to synthesize membranes based on chitosan for environmental purposes (adsorption of dyes). In this work two steps were performed: First the preparation of chitosan by deacetylation of chitin extracted from shrimp shells after deproteinization and demineralization. The product obtained was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), ATG, uni-axial tensile strength). The degree of acetylation and the molecular point were calculated from our chitosan are respectively DDA equal to 69.29 % et le PM equal to 65 PKa Second, the preparation of membranes based on pure chitosan and modified in two different ways: by crosslinking with glutaraldehyde and chitosan mixture with polyvinyl alcohol (PVA). These membranes have been characterized. The swelling kinetics and adsorption of dyes have been well studied and showed the possibility of using these membranes for the removal of dyes,the maximum swelling capacités obtaines from pure , neutralized , and crosslinked chitosan membranes and PVA are respectively 4250% ,150 % ,80 % ,540%.

ملخص

ان استعمال المواد التي تحتوي على الكيتوزان كمادة ممتصة (مثبتة) في معالجة المياه امرسية لقي اهتمام معتبر في السنوات الاخيرة. ان الهدف من هذا العمل هو تحضير اغشية مادة الكيتوزان من اجل هدف بيئي وهو تثبيت الالوان في هذا العمل قمنا بتحقيق خطوتين:

اولا تحضير الكيتوزان عن طريق عملية (الديزاسيتيلاسيون) لمادة الكيتين المستخلصة من قوقعة الجميري بعد نزع البروتين و الاملاح المعدنية ثم قمنا بتحليل المادة المتحصل عليها بالاشعة تحت حمراء في المرحلة الثانية قمنا بتحضير اغشية من مادة الكيتوزان الخالص و الكيتوزان المغير بطريقتين مختلفتين:

تشابك الكيتوزان بمادة الغلوتارألدهيد ومزج الكيتوزان بمادة بولي فينيل الكول ثم قمنا بتحليل هذه الاغشية (بالاشعة تحت الحمراء, تحليل تارموقافيك, تراكسيون احادي المحور) تم حساب درجة الاستلات و النقطة الجزئية من الكيتوزان لدينا على التوالي: 65%, 69.26%.

بعدها قمنا بدراسة حركية هذه الاغشية في امتصاص الماء و دراسة التوازن الكيميائي لتثبيت الالوان وبهذا ثبت امكانية استعمال هذه الاغشية لتثبيت الالوان الحيوية الحد الاقصى لقدرات التورم التي تم الحصول عليها من الغشاء الشيتوزاني النقي محايدة, و AVP هي على التوالي 450%, 80%, 150%, 450%.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Teneur de chitine par espèces

Tableau 2 : Propriétés du chitosane

Tableau 1 : Les principaux groupements chromophores et auxochromes

Tableau 2 : Les avantages et les inconvénients des matériaux à base de chitosane

Tableau 1 : Abréviations des membranes

Tableau 2 : Abréviations des membranes

Tableau 1 : La teneur en eau et en cendre de notre chitosane

Tableau 2 : Test de solubilité de la chitine et du chitosane

Tableau 3 : Principales bandes d'adsorption de la poudre du chitosane

Tableau 4 : Les degrés d'acétylations (%DA) du chitosane

Tableau 5 : Aspect des membranes préparées

Tableau 6 : Valeurs des propriétés mécaniques des membranes

Tableau 7 : Les figures des membranes avant et après l'adsorption

Liste des abréviations et symboles

DA : degré d'acétylation

DDA : degré de désacétylation

UV : ultraviolet

pH : potentiel d'hydrogène

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier

CS : chitosane

PVA : poly Vinyl Alcool

TE : teneur en eau

E : module de Young

ATG : Analyse thermogravimétrique

IR : Infrarouge

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

Liste des unités et symboles

V : volume

W : masse (weight)

min : minutes

ξ_t : allongement à la repture

σ : contrainte à la repture

η : viscosité intrinsèque

KDa : kildaltons

MPa: Mégapascal

CONCLUSION

L'attachement principal de notre travail était à l'origine, de valoriser des sous produits marins (carapaces de crevettes) en vue de les utiliser dans la dépollution des rejets industriels.

Le chitosane obtenu par cette voie possédait un degré de désacétylation important (69%), et un poids moléculaire acceptable (69 KDA).

Notre objectif est d'élaborer des membranes de chitosane et du mélange CS/PVA puis étudier leurs comportements mécanique, thermique, gonflement et ensuite leur utilisation dans le traitement des eaux industriels.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'étude de ces membranes synthétisées, telles que : essais en traction uni-axial et l'ATG.

L'étude du comportement mécanique de mélange CS/PVA testées en traction uni-axiale a démontré que l'introduction de chitosane a pu améliorer l'élasticité du PVA.

La caractérisation thermique d'ATG, nous a permis de constater que la présence du PVA permet d'améliorer significativement la stabilité thermique des membranes.

L'étude du gonflement a confirmé que le glutaraldéhyde réduit effectivement la tendance d'adsorption d'humidité du chitosane, cependant le taux de réticulation réduit le gonflement des membranes de chitosane, le réseau de réticulation s'oppose au gonflement.

Les membranes du mélange CS/PVA ont montré une bonne capacité de gonflement, celui-ci est traduit par la capacité du PVA d'augmenter le pouvoir de gonflement du chitosane.

A partir de ces résultats obtenus, nous pouvons affirmer que, le chitosane et le PVA sont effectivement deux polymères parfaitement compatibles et miscibles.

L'affinité du Chitosane en milieu acide est meilleure que celle de PVA suite à la protonation des ses groupement amines NH par les ions H^+ et la formation des NH_3^+ , la nature anionique des colorants facilite leurs adsorption par cette forme cationique, par contre le PVA possède des groupements hydroxyles et des charges négatives.

Un comportement identique a été observé dans la cinétique d'adsorption du chitosane : la réticulation par glutaraldéhyde diminue le taux d'adsorption par contre le mélange CS/PVA

augmente le taux d'élimination, la porosité du chitosane joue ici un rôle essentiel dans le mécanisme d'adsorption des colorants.

Finalement, à partir des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer que le chitosane peut être utilisé comme un bon adsorbant dans la décoloration des effluents industriels. Grâce à son faible coût, il présente de meilleures caractéristiques que les adsorbants usuels, particulièrement pour les colorants anioniques.

Dans les perspectives certains aspects de caractérisation n'ont pas pu être abordés dans ce travail et complèteraient idéalement les résultats présentés. Plus particulièrement, la microscopie électronique à balayage (MEB) qui permet l'observation directe de la morphologie des membranes.

En fin, il serait intéressant d'en faire des études sur nos membranes CS/PVA telles que l'adsorption des métaux lourds, la dégradation et la durabilité notamment par l'irradiation gamma ou ultraviolet.

Références bibliographique

- [1] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, Prog. Polym. Sci (2007).
- [2] Namasivivayam C, Radhika R, Suba S, Uptaka of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Manage; 7(2001).
- [3] Ilhan Uzun: Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. Dyes and pigments 70 (2006)
- [4] Aria. L, Y. Kinumaki et T.Fujita. Toxicity of chitosan. Bull. Tokai Reg. Fich. Res. Lab (1968)
- [5] Nugraha Edhi Suyatama, Développement de films biodégradable à base de chitosane Etude de mélange chitosane /PLA de la plastification et de la comptabilisation .Thèse de doctorat, Université de Reims, Juin 2006
- [6] E.Attila. Pavlath Dominic W.S-Wong and George H.Robertso: chitosane (preparation), structure, and propriétés)
- [7] Ravi Kumar, chitin and chitosane application. Function polymer, 46. 2000.1-27
- [8] Ferhat mourad ; Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique ; mémoire de magister Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou 2012 ;
- [9] Ararem Faiza ; Synthèse et caractérisation de biopolymères Application au piégeage des colorants ; Mémoire de Magister Université d'Oran 2010
- [10] Khanafari A, Marandi R, Sanatei S: Recovery of chitin and chitosan from shrimp waste by chemical and microbial methods. Iran J Environ Health Sci Eng (2008), 19-24
- [11] Bengrine Asma, Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane bentonite, Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, 31, (2011)
- [12] Chachou Fatima ; Synthèse de la magadiite et des composites magadiite-polysaccharide-tests antimicrobiens ; 2014

- [13] Benali Ahmed ; Préparation des composites argiles-chitosane, application a la rétention des colorants ; 2013
- [14] C.Chatelet, O.Damour, and A.Domard . Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan films. *Biomater*, 22. 2001. 261-268
- [15] M.Jalal Zohuriaan-Mehr, *Advances in chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization*, Iranian Polymer Journal 14(3),(2005) 235-265
- [16] Mokrani Nadir ; Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane
- [17] M.Rinaudo. *Prog Polym Sci* 31. 2006. 603
- [18] MH. Struszczyk. *Polimery* 47. 2002. 396
- [19] C. Gérente, VKC. Lee. Le Cloirec, G. McKay. *Critical Rev Environ Sci Technol* 37. 2007. 41
- [20] Dellali Mohamed , Synthèse et caractérisation des membranes polymère/charbon actif et leurs application dans le traitements des polluants
- [21] F. Harrlekas. Thèse de doctorat . Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimique ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile . INP de Lorraine,Nancy. France 2008
- [22] E. Kouakou .Thèse de doctorat. Etude de la nitrification partielle d'eau ammoniacale dans un bioréacteur membranaire.Université de Liège .Belgique .2007
- [23] G.Daouin, F.Rene et P.Aimar. Les séparation par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire,Lavoisier Tec & Doc, 1998
- [24] Farid Zemoul;Etudes des Propriétés Physico Mécaniques et Thermiques d'un blend chitosane/PVA vieilli par rayon UV ; Mémoire de magister Université M'Hammed Bougara 2009
- [25] W.Y.Chuang, T.H.Young, C.H.Yao.W.Y.Chiu, properties of the poly(vinyl alcohol)/chitosane blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro, *Biomaterials* 20 (1999) 1479- 1487

- [26] R.Barreiro-Iglesias, R.Coronilla, A . Concheiro, C.Alvarez-Lorenzo : Preparation of chitosan beads by simultaneous cross-linking/insolubilisation in basic PH behaviour. *European Journal of Pharmaceutics Sciences* 24 (2005) 77-84
- [27] Varma AJ, Deshpande SV, Kennedy JF. Metal complexation by chitosan and its derivatives. *Carbohydr Polym* 2004;55:77-93
- [28] J.Berger,M. Reist, J.M. Mayer, O.Felt, N.A.Peppas, R.Gurny : Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosane hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57(2004) 19-34
- [29]→ W.S. Ngah, C.S.Endud, R.Mayanar, *React.Funct. Polym.* 50(2002) 181
- [30] Meriem Keddou; Elaboration,caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane ; Mémoire de Magister Université M’Hammed Bougara 2008
- [31] McAffe BJ, Gould WD, Nadeau JC, Da Costa ACA. Biosorption of metal ions using chitosan,chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*. *Sep Sci Technol*; 36 (2001) 3207-22
- [32] Chiou MS, Li HY. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*; (2003)
- [33] Y.X. Xu, K.M.Kim, M.A.Hanna, D.Nag.Chitosan – starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products* 21 (2005) 185-192
- [34] A.Svang-Ariyaskul, R.Y.M. Huang, P.L.Douglas, R.Pal, X.Feng, P.Chen, L.Liu Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science* 280(2006) 815-823
- [35] Isadora Reis Rodrigues, Maria Madalena de Camargo Forte , Denise Scherman Azambuja, Katia R.L. Castagno. Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/chitosan. *Reactive & Functional Polymers* 67(2007) 708- 715
- [36] D.Anjali Devi, B.Smitha, S.Sridhar, T.M.Aminabhavi Dehydration of 1,4- dioxane through blend membranes of poly(vinyl alcohol) and chitosan by pervaporation. *Journal of membrane Science* 280 (2006) 138 – 147
- [37] Elaboration et caractérisation des billes à base d’un biopolymère et leurs applications dans l’environnement

- [38] Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture
- [39] A.Sadighi, M.A.Faramarzi. Congo red decolorization by immobilized laccase through chitosane nanoparticles on the glass beads, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013,44,156-162
- [40] Benchabane A. Etude du comportement rhéologique de mélange argiles – polymères. Effets de l'ajout de polymères Thèse de Doctorat, Université Strasbourg I, France. 2006
- [41] Chiou MS, Chuang GS. Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. Chemosphere 2006; 62; 731 -740
- [42] Grégorio Crini. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Prog Polym Sci 30 (2005) 38-70
- [43] Grégorio Crini, Pierre- Marie Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, Prog. Polym. Sci (2007)
- [44] Gririfa Soufyane et Bourkaib Camilia, Formulation d'une suspension médicamenteuse à libération prolongée , Master en génie des procédés , Spécialité Génie chimique , Université de Blida 1 (2015/2016)
- [45] <http://youtu.be/0rj8s6mMAe>
- [46] Elias Assaad; Etude du processus de coagulation-floculation du système montonorillonire-chitosane dans l'élimination de métaux de transition ; Université du Québec à Montréal
- [47] La transformation de carapaces de crevettes en chitosane ; Rapport Intermédiaire- Groupe 1A ; Université de Sherbrooke ; 2015
- [48] → Rhéologie
- [49] → ANTIOXYDANT
- [50] Muzarelli,R.A.A.Chitin.Oxford : Pergamon Press (1977) p.142.

[51] Khan, T.A ; Peh,K.K., &C'ing, H.S.Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing.Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Science, 3(3)(2000)3003-3371.

[52] Ravi Kumar, Chitin and chitosan applications.M.N.V.React. Function. Polym; 46 (2000)1 -27

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LE CHITOSANE

Figure 1 : Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane (b).....	4
Figure 2 : Méthode de production de chitosane.....	6
Figure 3 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.....	9
Figure 4 : Réaction du chitosane en milieu acide	11

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES MEMBRANES

Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane.....	13
Figure 2 : Schéma de la préparation des membranes de chitosane.....	15
Figure 3 : La réticulation de chitosane par le glutaraldéhyde.....	17
Figure 4 : Les interactions ioniques possible entre le groupe anionique (-COO ⁻) d'alginate de sodium et le groupe cationique protoné (NH ₃ ⁺) de chitosane.....	18
Figure 5 : La structure de mélange chitosane/PVA.....	19

CHAPITRE III : GENERALITES SUR LES COLORANTS

Figure 1 : Colorant bleu 9.....	21
Figure 2: Colorant acid red 27.....	21
Figure 3: Colorant direct bleu 1.....	21
Figure 4: Colorant basic green.....	21
Figure 5 : Mécanisme de l'adsorption chimique des colorants anioniques par le chitosane	25

CHAPITRE IV : METHODES ET MATERIELS

Figure 1 : Séchage de la carapace de crevette dans l'étuve	27
Figure 2 : Broyage de la carapace de crevette.....	27
Figure 3 : Carapace broyée.....	27
Figure 4 : Carapace dans la solution d'HCl.....	28
Figure 5 : Carapace dans solution de NaOH.....	28
Figure 6 : Carapace dans H ₂ O ₂	29
Figure 7 : Carapace dans l'étuve.....	29

Figure 8 : Chitine.....	30
Figure 9 : Chitine dans l'étuve après NaOH.....	31
Figure 10 : Principe du densimètre.....	32
Figure 11 : Mesure de la densité.....	32
Figure 12 : Spectromètre UV-visible.....	33
Figure 13 : Spectroscopie FTIR.....	33
Figure 14 : mesure de pH de la solution du chitosane	34
Figure 15 : Rhéomètre.....	38
Figure 16 : Les différentes solutions du chitosane.....	39
Figure 17 : Méthode de préparation des membranes ; A chitosane pur, B PVA pur, et C les mélanges des deux polymères.....	42
Figure 18: Machine de traction.....	43
Figure 19 : Les solutions mères des colorants.....	45
Figure 20 : Les dilutions du colorant méthyl orange.....	45
Figure 21 : Les dilutions du colorant rouge congo.....	46
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
Figure 1 : Réaction de la désacétylation de chitine.....	49
Figure 2 : Mécanisme de la préparation du chitosane.....	49
Figure 3 : Valeur de la densité.....	51
Figure 4 : Spectre UV-Visible du chitosane.....	51
Figure 5 : Réaction de la protonation du chitosane.....	52
Figure 6 : Conductivité du chitosane en fonction du volume de NaOH.....	52
Figure 7 : Courbe de dosage pH- métrique du chitosane.....	53
Figure 8 : Spectre IR du chitosane obtenus.....	54
Figure 9 : Spectre IR du chitosane commerciale.....	55
Figure 10 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de chitosane à 20°C, selon Huggins et Kraemer.....	57
Figure 11 : Rhéologie de la solution du chitosane.....	58

Figure 12 : Réaction de la réparation des membranes de chitosane pur.....	59.
Figure 13 : Réticulation du chitosane avec le glutaraldéhyde.....	59.
Figure 14 : Mécanisme de la réticulation du chitosane.....	60
Figure 15 : Préparation des membranes de PVA.....	60
Figure 16 : Préparation des membranes de mélange CS/PVA.....	61.
Figure 17 : Courbe contrainte-déformation du chitosane.....	63
Figure 18 : Courbe contrainte-déformation du PVA.....	63
Figure 19 : Courbe contrainte- déformation du mélange (chitosane/PVA).....	63
Figure 20 : La courbe ATG des films des membranes de chitosane pur, neutralisé, de PVA et du mélange.....	65
Figure 21 : Courbe cinétique de gonflement du chitosane pur.....	67
Figure 22 : Courbe cinétique de gonflement du chitosane neutralisé.....	67
Figure 23 : Courbe cinétique de gonflement du PVA.....	68
Figure 24 : Courbe cinétique de gonflement de membranes réticulées.....	68
Figure 25 : courbe cinétique de gonflement des mélanges (CS/PVA).....	69
Figure 26 : Longueur d'onde maximale du méthyl orange.....	70
Figure 27 : Longueur d'onde maximale du rouge congo.....	70
Figure 28 : Courbe d'étalonnage du méthyl orange.....	71
Figure 29 : Courbe d'étalonnage du rouge congo.....	71
Figure 30 : Taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 1 %.....	73
Figure 31 : taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 1,5%.....	73
Figure 32 : Taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 2%.....	74
Figure 33 : taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 2,5%.....	74
Figure 34 : Taux d'élimination de méthyl orange par le chitosane neutralisé 3%.....	75.
Figure 35 : taux d'élimination de méthyl orange par le PVA 10%.....	75
Figure 36 : Taux d'élimination de méthyl orange par CS réticulé.....	76
Figure 37 : taux d'élimination de méthyl orange par le mélange CS/PVA.....	76

Figure 38 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 1 %.....	77
Figure 39 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 1,5 %.....	77
Figure 40 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 2 %.....	78
Figure 41 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 2,5 %	78
Figure 42 : Taux d'élimination de rouge congo par le chitosane neutralisé 3 %.....	79
Figure 43 : Taux d'élimination de rouge congo par le PVA 10%.....	79
Figure 44 : Taux d'élimination de rouge congo par CS réticulé.....	80
Figure 45 : Taux d'élimination de rouge congo par le mélange CS/PVA.....	80

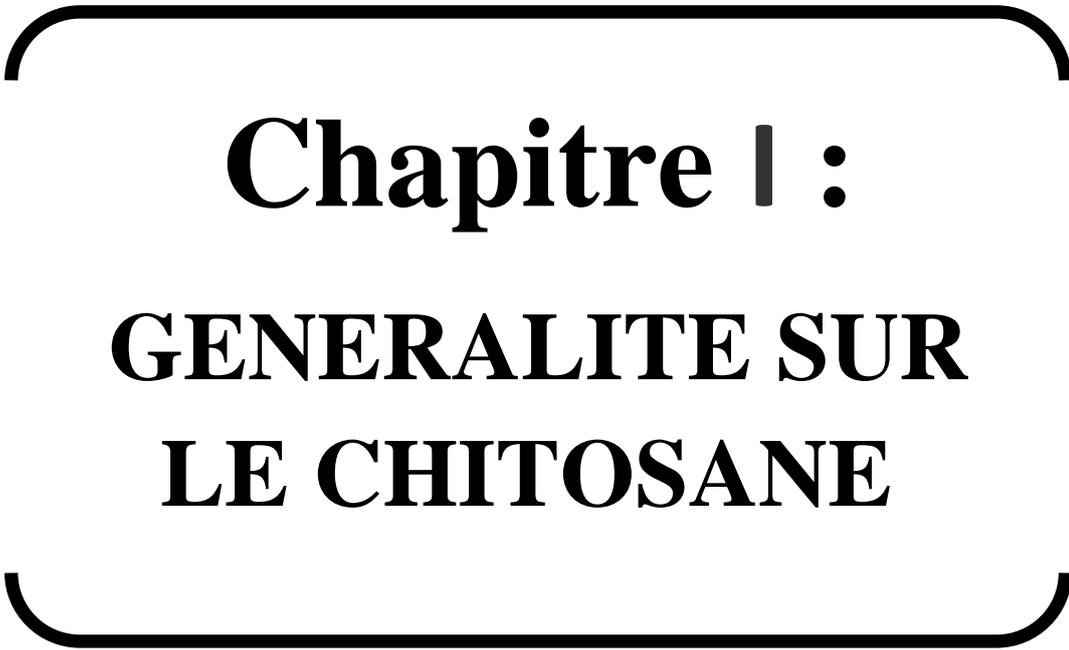
LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Teneur de chitine par espèces	5
Tableau 2 : Propriétés du chitosane.....	7
Tableau 3 : Les avantages et les inconvénients des matériaux à base de chitosane	20
Tableau 4 : Les principaux groupements chromophores et auxochromes.....	22
Tableau 5 : Les différents colorants utilisés dans le domaine de textile... ..	23
Tableau 6 : Abréviations des membranes.....	40
Tableau 7 : La teneur en eau et en cendre de notre chitosane	49
Tableau 8 : Test de solubilité de la chitine et du chitosane.....	49
Tableau 9 : Principales bandes d'adsorption de la poudre du chitosane	54
Tableau 10 : Les degrés d'acétylations (%DA) du chitosane.....	55
Tableau 11 : Aspect des membranes préparées.....	60
Tableau 12 : Valeurs des propriétés mécaniques des membranes	62
Tableau 13 : Les figures des membranes avant et après l'adsorption	70



Bibliographie





Chapitre I :
GENERALITE SUR
LE CHITOSANE



Chapitre II :
GENERALITE SUR
LES MEMBRANES