

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des polymères

Thème

Essai de mise au point des protocoles normalisés pour l'élaboration
d'un biomatériau de différentes qualités à partir d'un biopolymère
d'origine aquatique

Présenté par :
LARBI AMINA
AHMED SERIER NERDJES

Encadré par :
Mme LARIBI HASSIBA
Co-promoteur :
Mr BOULHABEL ELIAS

Année Universitaire : 2020-2021



Dédicace



Je dédie ce travail :

À mon cher père .

Pour son aide et soutien et son patience, cette
aventure n'aurait certainement pas existé
sans vous !

À ma chère mère

Qui m'a tant donné durant ce long cursus
universitaire.

À mes soeurs et mon frère

qui ont toujours su me motiver même dans les
moments de doute. Un grand merci pour leur
encouragement et leur soutien moral.

À tous les gens qui m'aiment

En témoignage de mon amour et de ma
profonde admiration.





Dédicace



Je dédie ce travail :

À ma mère qui m'a soutenu durant mes études et ne m'a jamais reçu privée de son amour, de son attention et de ses encouragements.

À mon père qui m'a tant donné durant ce long cursus universitaire.

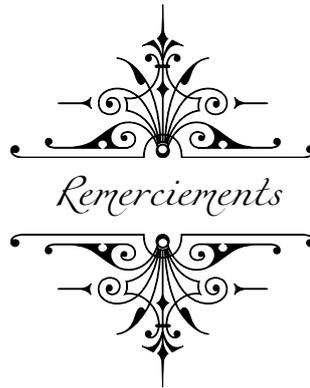
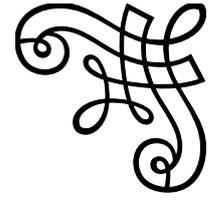
À mes quatre frères : Abdelmounaïm et sa femme randa, Oussama, Adel, Akrem.

À ma chère tante Houria, son mari, mon oncle Mahfoud et ses chers enfants Mouhmed , Abdelghani , douaa.

À mes meilleures et chères amies depuis quatre ans Soumia(Aiko) Rahma, Rokia(koki), Nardjes(DJES), Arslen et Assme.

À mes amies Amina, Ferial, Abir avec qui j'ai partagé de très bons moments à l'université.

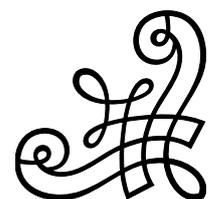
À tout ma famille.



Merci et louange à DIEU qui nous a permis de mener à bien ce modeste projet. Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Fettaka pour toutes les précieuses informations qu'il nous a fournies dans le domaine des polymères, et je remercie également l'encadrante madame LARIBI HASIBA et le co-promoteur monsieur BOUZHBEZ ELIAS pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire, nous remercions chef département madame BOUTMEK, monsieur BEN SEGHIR BECHIR, doctorant à université de el'oued, nous remercions monsieur DJEGHDJEGH et madame DJEDRI, et professeur Saad MOULAY et monsieur MOULOUD, et à tous les professeurs de département de génie des procédés. Nous remercions également l'ingénieure de laboratoire madame NAWEL, madame RACHIDA et monsieur TAHAER, enfin je tiens à remercier tous ceux qui nous ont soutenus dans notre cheminement d'étude. ."



Merci à tous



Résumé

Le but de cette étude est de découvrir la relation entre la caractérisation (degré de désacétylation et poids moléculaire) et les valeurs des variables expérimentales (température, temps et concentration) adoptées lors des expériences d'extraction de biopolymère d'alpha-chitosane. Partant des carapaces de crevettes grises et rouges avec trois méthodes différentes, la première méthode est divisée en trois étapes de déminéralisation par traitement acide, déprotéinisation par traitement basique, puis désacétylation du groupe acétyle avec traitement basique, pour réduire le nombre d'expériences que nous avons utilisé la méthode de surface sur un logiciel de conception expert. La deuxième méthode est divisée en deux étapes, la première étape est l'élimination des sels minéraux, puis l'étape de déprotéinisation et l'étape d'élimination du groupe acétyle sont combinées en une seule étape par traitement basique. Enfin, la troisième méthode a été mise en œuvre à l'aide d'un four micro-ondes.

Mots clés :

Chitosane, Degré de désacétylation, Déacétylation, Déminéralisation, Déprotéinisation

Abstract

The aim of this study is to discover the relationship between the characterization (degree of deacetylation and molecular weight) and the values of the experimental variables (temperature, time and concentration) adopted during the alpha-chitosan biopolymer extraction experiments. Starting from the shells of gray and red shrimp with three different methods, the first method is divided into three stages of demineralization by acid treatment, deproteinization by basic treatment, then deacetylation of the acetyl group with basic treatment, to reduce the number of experiments we used the surface method on expert design software. The second method is divided into two steps, the first step is the removal of mineral salts, then the deproteinization step and the acetyl group removal step are combined into one step by basic treatment. Finally, the third method was implemented using a microwave.

Keywords :

Chitosan Degree, of deacetylation,Deacetylation,Demineralization Deproteinization.

ملخص

الهدف الدراسة هو اكتشاف العلاقة بين خصائص البوليمير الحيوي الفا كيتوزان (درجة نزع الأسيتيل والوزن الجزيئي) وقيم المتغيرات التجريبية. (درجة الحرارة والوقت والتركيز) المعتمدة خلال تجارب استخراج هذا لآخر. بدءًا من قشور الجمبري الرمادي والأحمر بثلاث طرق مختلفة ، تنقسم الطريقة الأولى إلى ثلاث مراحل من نزع لاملاح المعدنية عن طريق المعالجة الحمضية ، ونزع البروتين بالمعالجة الأساسية ، ثم نزع الأسيتيل من مجموعة الأسيتيل مع المعالجة الأساسية ، لتقليل عدد التجارب التي نقوم بها. تستخدم بطريقة السطح في برامج التصميم الخيرة. الطريقة الثانية مقسمة إلى مرحلتين، المرحلة الأولى هي إزالة الأملاح المعدنية ، ثم يتم دمج مرحلة نزع البروتين ومرحلة إزالة مجموعة الأسيتيل في مرحلة واحدة عن طريق المعالجة الأساسية. أخيرًا ، تم تنفيذ الطريقة الثالثة باستخدام الميكروويف.

الكلمات المفتاحية : كيتوزان درجة نزع لاسيتيل نزع مجموعة اسيتيل نزع لاملاح المعدنية

نزع البروتين

Sommaire

Résumé

Liste des figures	vi
Liste des tableaux	ix
Liste des abréviation	xi
Introduction générale	1
I Généralités sur les polymères	3
I.1 Introduction	3
I.2 L'historique des polymères	3
I.3 Définition de polymère	5
I.4 Nomenclature des polymères	6
I.5 Classification des polymères	7
I.5.1 Selon l'origine	7
I.5.1.a Les polymères naturels	7
I.5.1.b Les polymères artificiels	8
I.5.1.c les polymères synthétiques	8
I.5.2 Selon l'architecteur	8
I.5.2.a Arragement linéaire	8
I.5.2.b Arrangement nom linéaire	8
I.5.3 Selon la structure chimique	10
I.5.3.a Les homopolymères	10
I.5.3.b Les copolymères	10
I.5.4 Selon l'ordre moléculaire	11

I.5.4.a	Polymères amorphes	11
I.5.4.b	Polymères semi-cristallins	12
I.5.4.c	Polymères cristallins	12
I.5.5	Selon le comportement thermique	13
I.5.5.a	Polymères thermoplastiques	13
I.5.5.b	Élastomères	13
I.5.5.c	Polymères thermodurcissables	13
I.5.6	Selon l'importance économique	14
I.5.6.a	Les polymères de grande diffusion	14
I.5.6.b	Les polymères à hautes performances	14
I.5.6.c	Les polymères techniques	14
I.5.7	Selon le cycle de vie	14
I.5.7.a	Les polymères biodégradables	14
I.5.7.b	Les polymères non biodégradables	14
I.6	Synthèse des polymères :	14
I.7	Les applications des polymères	15
II	Généralités sur les biopolymères	17
II.1	Introduction	17
II.2	L'historique des biopolymères	17
II.3	Définition d'un biopolymère	18
II.4	Classification des biopolymères	18
II.4.1	Polymères de synthèse :	18
II.4.2	Polymères biodégradables :	18
II.4.3	Bio-polymère de biomasse	19
II.4.3.a	Bio polymères issus de la faune et de la flore :	19
II.4.3.b	Bio polymères produits par polymérisation chimique	19
II.4.3.c	Bio polymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés	19
II.5	Les propriétés des biopolymères	19
II.5.1	La biodégradabilité	19
II.5.1.a	la biodégradation primaire	20
II.5.1.b	La biodégradation ultime :	20

II.5.2	Biocompatibilité :	21
II.5.3	Biorésorbabilité :	21
II.5.4	La perméabilité à la vapeur d'eau	21
II.5.5	Propriétés chimiques	22
II.6	Les Polysaccharides	22
II.6.1	La cellulose	22
II.6.2	L'amidon	23
II.6.3	la chitine	24
II.6.4	Le chitosane	25
II.6.4.a	Extraction du chitosane	26
II.6.4.b	Les propriétés du chitosane	30
II.6.4.c	Les applications du chitosane	31
II.6.5	Les autres composés de carapace	31
II.6.5.a	Les sels minéraux	31
II.6.5.b	Les pigments	32
II.6.5.c	Les protéines	32
III	Matériel et Méthodes	34
III.1	Introduction	34
III.2	Matériel	34
III.2.1	Matériel biologique	34
III.2.2	Matériel chimique	35
III.3	Méthode	36
III.3.1	Prétraitement des carapaces	36
III.3.2	Extraction de la chitine et chitosane par voie chimique	36
III.3.2.a	L'extraction du chitosane en trois étapes	37
III.3.2.b	L'extraction de chitosane en deux etape(déprotéinisation +désacétylation)	42
III.3.2.c	Extraction du chitosane par microonde	42
III.4	Les tests	44
III.4.1	test des sels minéraux	44
III.4.2	Test des protéines	46
III.4.3	Test de gélification	47

III.5 Techniques de caractérisation	48
III.5.1 Détermination du degré d'acétylation	48
III.5.2 Détermination du degré de désacétylation	49
III.5.3 spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	49
III.5.3.a Echantillonnage	50
III.5.4 Le poids moléculaire	51
III.5.5 Le rhéomètre	51
III.5.5.a Préparation des échantillons	52
III.5.5.b Méthode de calcul du poids moléculaire	53
IV Résultats et discussion	54
IV.1 Inoduction	54
IV.2 Résultat du test des sels minéraux	54
IV.2.1 Influence des paramètres sur la perte de masse des carapaces	56
IV.2.1.a Influence de la concentration et du temps à la température de 25°C	57
IV.2.1.b Influence de la concentration et du temps à la température de 37°C	58
IV.2.1.c Influence de la concentration et du temps à la températures de 50°C	59
IV.3 Résultat du test des protéines	59
IV.4 Résultats du test de gélification	61
IV.5 Les analyses obtenus par FTIR	62
IV.5.1 Le degré d'acétylation de la chitine	62
IV.5.2 Le degré désacétylation du chitosane	63
IV.6 Poids moléculaire	65
Conclusion générale	66
Bibliographie	68
Annexes A	72
Annexes B	74

Liste des figures

I.1	Structure schématique d'un polymère de n unités de répétition[1]	5
I.2	Polymérisation du styrène en polystyrène[1]	6
I.3	Synthèse d'alcool polyvinylique à partir d'acétate de polyvinyle[1]	7
I.4	Synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET) à partir d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique[1]	7
I.5	Structure chimique d'un polymère linéaire	8
I.6	Structure chimique d'un polymère ramifié	9
I.7	Structure chimique d'un polymère réticulé en 3D	9
I.8	Structure chimique d'un polymère amorphe	11
I.9	Structure chimique d'un polymère semi-cristallin	12
I.10	Structure chimique d'un polymère cristallin	12
I.11	Différents types de polymérisations	15
I.12	Les différentes applications des polymères	16
II.1	Grandes familles des biopolymères	19
II.2	Processus de biodégradation des biopolymères[2]	20
II.3	Exemple de médicament à libération contrôlée	21
II.4	Structure chimique de la cellulose[3]	23
II.5	Structure chimique de l'amylose et de l'amylopectine[4]	23
II.6	Arrangement des trois formes existantes de chitine[5]	24
II.7	Structure générale de la chitine[6]	25
II.8	La structure chimique du chitosane[6]	26
II.9	Schéma général de l'extraction de la chitine et du chitosane	27
II.10	La réaction chimique du carbonate de calcium avec l'acide chlorhydrique en 3D.	28

II.11	Proposition de structure de chitine liée aux protéines, Stankiewicz et al 1996	28
II.12	Hypothèse de liaison entre chitine et pigment, proposée par Armenta et Guerrero-Legarreta (2009)	29
II.13	La réaction chimique de la chitine avec l'hydroxyde de sodium en 3D . . .	30
II.14	Structure chimique de l'astaxanthine	32
II.15	La structure chimique des protéines en 3D	33
III.1	La crevette rouge	35
III.2	L'étape de broyage	36
III.3	Le protocole expérimentale d'extraction de chitosane	36
III.4	Les différents expériences de déminéralisation	37
III.5	L'étape de filtration	38
III.6	L'étape de rinçage	39
III.7	Etape de séchage	39
III.8	Les différents expériences de l'étape de déprotéinisation	40
III.9	Les différents expériences de l'étape de désacétylisation	41
III.10	L'expérience de l'étape de désacétylisation + déprotéinisation	42
III.11	L'expérience de déminéralisation par microonde	43
III.12	Test de dioxyde de carbone	44
III.13	Protocole expérimental de vérification de CO ₂	45
III.14	Test des ions de calcium	46
III.15	Le protocole expérimental de test des protéines	47
III.16	Le protocole expérimental de test de gélification	48
III.17	Schéma structurel de FTIR	50
III.18	Les étapes d'analyse de FTIR	51
III.19	Un rhéomètre	52
III.20	Préparation des échantillons	52
IV.1	Résultat de degagement de CO ₂	56
IV.2	carapace déminéralisée + les sels minéraux	56
IV.3	La perte de masse de carapace en fonction de [HCl]et du temps à température 25°C	57

IV.4	La perte de masse de carapace en fonction de [HCl]et du temps à la température 37 de °C	58
IV.5	La perte de masse de carapace en fonction de [HCl]et du temps à température 50°C	59
IV.6	Les différentes couleurs obtenues par le test de biuret	60
IV.7	Les différentes couleurs de complexation protéine -pigment	61
IV.8	l'opération de gélification	62
IV.9	Spectre FTIR de chitine	63

Liste des tableaux

II.1	Quantité de chitine et de carbonate de calcium (Kurita, 2006)	24
II.2	Les propriétés du chitosane [7]	30
II.3	Les applications du chitosane [7]	31
III.1	Matériel chimique	35
III.2	Fiche identification aux propriétés de l'acide chlorhydrique	37
III.3	Les différents expériences de l'étape de déminéralisation	38
III.4	Fiche identification aux propriétés de l'hydroxyde de sodium	39
III.5	Différentes expériences de l'étape de déprotéinsation	40
III.6	Les différentes expériences de l'étape de désacétylisation	41
III.7	Les différents expériences de l'étape de désacétylisation(supplémentaires)	41
III.8	Les différentes expériences de l'étape de déprotéinisation+ désacétylisation	42
III.9	Les différentes expériences de l'étape de déminéralisation par microonde	43
III.10	Les différentes expériences de l'étape de déprotéinisation+ désacétylation par microonde	43
III.11	Exemples des relations employées pour déterminer le DA via la spectro- scopie FT-IR [8]	49
IV.1	Résultat des tests des sels minéraux	55
IV.2	Les résultats de l'étape de déprotéinisation	60
IV.3	Les résultats obtenus par test de gélification	61
IV.4	Les résultats de degré désacétylisation	63
IV.5	Les résultats de degré désacétylisation des expériences spécifiques	64

IV.6	Les résultats du degré de désacétylisation des expériences déprotéinisation + désacétylation	64
IV.7	Les résultats du degré de désacétylisation par microonde	65
IV.8	Les résultats du poids moléculaire du chitosane	65

LISTE DES ABRÉVIATIONS

λ	:Longueur d'onde
μ	:viscosité
$A\%$: Absorbance
aq	:aqueuse
C	:concentration
C	:degré celsius
g	:gramme
h	:heur
L	:liquide
M	:la molarité
m	:masse(pois)
min	:minute
N	:normalité
nm	:Nanomètre
PH	:Le potentiel hydrogène
S	: solide

T : température

t : temps

T% : transmittance

V : volume

Abréviations

CES : chromatographie d'exclusion stérique CES

ADN : Acide Désoxyribo Nucléique

CEN : Comité européen de normalisation

DA : degré d'acétylation

DDA : degré désacétylisation

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

PE : Polyéthylène

PET : Polytéréphtalate d'éthylène

PLA : acide polyactique

PM : Poids moléculaire

PP : Polypropylène

PS : polystyrène

PVA : polyvinyle alcool

PVC : polychlorure de vinyle

RMN : Résonance magnétique nucléaire

UV/Vis : Ultra-Violet/visible

MEB : La Microscopie Électronique à Balayage

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ces dernières années, avec l'avènement du concept de développement durable, la demande de polymères d'origine fossile (pétrole) a diminué en raison de leurs aspects négatifs, dont le plus important est l'absence de décomposition. C'est pourquoi les chercheurs ont cherché à remplacer les polymères traditionnels par des biopolymères en raison de leurs propriétés distinctives et uniques représentées dans les propriétés physiques, chimiques et biologiques. Ils sont extraits de plantes telles que la cellulose et l'amidon ou d'animaux tels que la chitine et le chitosane.

La plupart des organismes, y compris les plantes, les champignons et la majorité des animaux, rencontrent le monde extérieur avec une couche assez solide, le bouclier protecteur contenant chaque cellule, tandis que chez les animaux, il recouvre généralement tout le corps. L'enveloppe de ces organismes est une matrice extracellulaire ordonnée qui est produite et organisée par les cellules épithéliales primaires. Les composants centraux de ces matrices extracellulaires en général sont les polysaccharides, la cellulose chez les plantes, la chitine et le -1,3-glucane chez les champignons, et la chitine et l'acide hyaluronique chez les animaux [9].

La chitine est produite à grande échelle à partir de déchets associés à la transformation des produits de la mer tels que le crabe et les crevettes[10] où ce traitement est effectué en trois étapes : déminéralisation, déprotéinisation et décoloration. La alpha chitine est la forme la plus abondante [11] mais elle est difficile à utiliser, en raison de sa faible solubilité dans les solvants organiques les plus courants. C'est l'un des dérivés de la chitine, sa version modifiée, est fréquemment utilisé, ce dernier est obtenu par désacétylation de la

chitine ; Si la modification entraîne un degré élevé de désacétylation (par exemple, plus de 50% de désacétylation), la substance obtenu est généralement appelée chitosane [12]. Sa solubilité est complètement différente de celle de la chitine. À titre d'exemple, le chitosane est complètement soluble dans l'eau acide (tandis que la chitine est insoluble).

Le but de ce travail est d'extraire le biopolymère chitosane avec la recherche de la relation entre les caractéristiques du chitosane comme produit (degré de désacetylation et le point moléculaire) et valeur des paramètres expérimentaux adoptés lors de sa préparation(la température, le temps et la concentration).pour réalisé cette étude on a utiliser la méthode des surfaces de réponses via les plans d'expériences sur logiciel design expert, pour l'optimisation des parameters physico-chimiques.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre de ce mémoire présente des généralités sur les polymères classiques
- ✓ La deuxième chapitre présente aussi des généralités sur les biopolymères Avec une étude approfondie des bases et des propriétés de l'extraction des biopolymères chitine et chitosane.
- ✓ La troisième chapitre on expose les matériaux utilisés et le protocole expérimental suivi pour extraction de chitosane avec différents conditions ainsi que les techniques d'analyse utilisées.
- ✓ La quatrième chapitre , un l'ensemble des résultats obtenus, accompagnés des discussions appropriées sont présentes.

Enfin, nous terminons cette étude par une conclusion générale sur les objectifs réalisés dans ce travail, ainsi les perspectives visées pour le développement de ce travail.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

I.1 Introduction

Parallèlement à la révolution industrielle basée sur le savoir, il y a eu de nombreux développements passionnants dans le domaine des sciences des matériaux, dont le plus important est les polymères, où c'est la dernière application de la chimie dans notre vie quotidienne, qui nous a transformés de consommateurs s'appuyant sur des matières premières naturelles aux producteurs de nouveaux matériaux caractérisés par la propriété de plastification et surtout avec la chaleur des produits chimiques, l'isolation électrique et thermique, leur poids a diminué et a de nombreuses formes de toutes ces caractéristiques les a fait utiliser dans de nombreux domaines. Mais malgré sa grande importance à l'époque actuelle, les polymères ont un impact négatif sur l'environnement qui ne peut qu'être négligé que ne pas être exposé à la biodégradation.

I.2 L'historique des polymères

La science des polymères est une science chimique moderne, car la synthèse de molécules géantes, appelées polymères, n'était connue qu'après 1920 [13]. Il y a des centaines de siècles, un homme ancien utilisait des polymères naturels, faisant ses vêtements de coton, de laine, de soie et de peaux d'animaux, utilisant des polymères dans sa nourriture comme les huiles végétales et les graisses animales, et utilisant des résines naturelles comme colle

et étiquettes pendant des milliers d'années, comme la colle arabe.

En 1832, le terme polymère a été utilisé pour la première fois par le scientifique français JACOB BERGNAULT[14], et en 1835 le français HENRI VICTOR REGNAULT a préparé un nouveau produit à partir de deux composés (dichloroéthylène et éthylène), qui est maintenant connu sous le nom de PVC, où le scientifique a remarqué que ce produit s'est progressivement transformé en une poudre amorphe blanche dans une lampe hermétique.[15].

Le scientifique NICOLE a proposé en 1858 que les molécules organiques sont plus que de simples molécules inorganiques et sont constituées d'atomes liés par des chaînes. Les scientifiques ont découvert plus tard que cela suggérait que l'arrangement des atomes dans la molécule est important, c'est-à-dire que le sens de la "structure" est apprécié[13]. Ces idées, avec l'aide de méthodes améliorées d'analyse élémentaire, conduisent à l'élucidation de la structure de nombreux composés organiques simples tels que l'acide acétique et les alcools. Cependant, presque rien n'est extrait de la structure de matériaux organiques plus complexes tels que le caoutchouc, la cellulose et la soie.

En 1863, dans un concours, un prix de 10 000 dollars a été décerné à tous ceux qui trouvent un nouveau matériau qui remplace l'ivoire dans la fabrication de boules de billard, auquel le personnage américain JOHN WESLEY et son frère ont participé, et après quelque expérience, les frères HAYTT inventent le celluloïde en 1870, matière plastique issue d'un mélange à chaud de nitrocellulose et de camphre, plastifiant de la nitrocellulose [16]. En 1897, apparaît la corne artificielle ou galatithe, un mélange caséine-formol,

En 1907, le scientifique HENDRICK BEAKELAND a réussi à synthétiser le premier entièrement polymère.

En 1929, le scientifique CARTHERS a présenté des travaux aux États-Unis, où il visait à préparer des polymères structuraux définis par l'utilisation d'interactions établies de la chimie organique et à clarifier la relation entre les propriétés structurales des polymères. Cette recherche a été brillamment réussie et a finalement dissipé le mysticisme entourant ce domaine de la chimie. Les premiers polymères entièrement synthétisés datent de 1907 ; il est réalisé par HENDRICK BEAKELAND. Cette résine urée-formol est baptisée bakélite. Elle bouleverse alors l'environnement domestique puisqu'on la rencontre dans la poignée de fer à repasser, les coques de téléphone. Vers 1930, le concept de polymères a été fermement établi, même si pas universellement accepté [15].

Après la fin de la Seconde Guerre mondiale, la chimie des polymères a connu un développement remarquable aux mains d'Hermann Staudinger, le père de la chimie macromoléculaire, par CARRUTHERS, puis ZIEGLER et NATTA.

En 1940, CAROTHERS a développé le nylon commercialement. Quand les polymères, en termes d'acceptation populaire, pourraient être considérés comme étant arrivés. Les bases théoriques, pratiques et économiques ont été posées et, depuis cette date, les progrès ont été phénoménaux. Plusieurs années plus tard et au milieu des années 1960, le PVC a commencé à remplacer le verre dans les emballages alimentaires. Egalement marquée par cette période, la pétrochimie a acquis la chimie du carbone dans la production de polymères [14].

Les professeurs MAC DIARMID, HEEGER et le scientifique SHIRAKAWA ont découvert en 1977 que la conductivité électrique du polyacétylène peut être modifiée par l'introduction contrôlée de groupes de donneurs ou récepteurs d'électrons, faisant passer le polymère d'un état isolant à un état conducteur [16]. Les matériaux polymères se retrouvent aujourd'hui dans tous les domaines.

I.3 Définition de polymère

Le terme « polymère » est dérivé du polyme grec et du méros fait référence à des molécules constituées d'un certain nombre de blocs structuraux appelés monomères, généralement liés par des liaisons covalentes. Le préfixe « poly » vient du mot grec pour « plusieurs » tandis que le préfixe grec « mono » signifie « singulier » et se réfère ici à une seule masse. Dans la synthèse de nombreux polymères, les monomères sont liés ensemble de la même manière pour former une seule chaîne constituée d'unités répétitives. Certains scientifiques préfèrent utiliser le mot macromolécule ou grosse molécule, au lieu de polymère. [1]

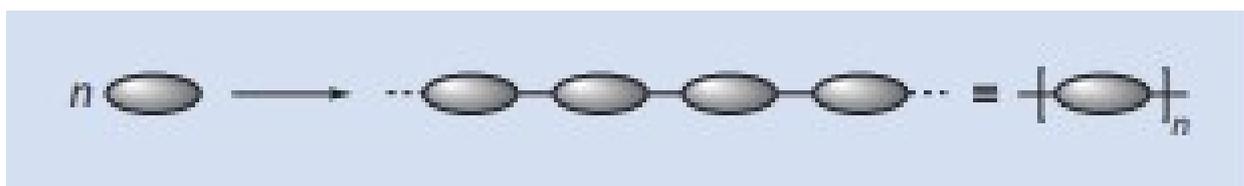


Figure I.1 – Structure schématique d'un polymère de n unités de répétition [1]

I.4 Nomenclature des polymères

Le principe de base dans la nomenclature des polymères repose sur la désignation du monomère ou unité de répétition placée entre parenthèses, en conjonction avec le préfixe « poly. » Par exemple, poly(styrène) est produit à partir de styrène.(figure I.2).

Pour des raisons de clarté, les crochets sont généralement omis. avec des polymères qui ne sont constitués que d'un seul type de monomère (homopolymères), et ne sont utilisés qu'avec des copolymères, c'est-à-dire des polymères composés d'au moins deux produits chimiques différents monomères Dans la formule, l'unité de répétition est placée entre crochets.

Pour plus d'informations structures complexes, il est également devenu pratique courante d'indiquer avec des lignes pointillées que la molécule est encore étendue. Si l'unité de répétition est encore modifiée après polymérisation par une réaction chimique, le polymère obtenu est souvent désigné selon un monomère formel, mais qui n'a pas été utilisé dans la polymérisation. Par exemple, le produit de l'hydrolyse de l'acétate de polyvinyle est appelé alcool polyvinylique, même s'il n'est pas accessible. par polymérisation directe de l'alcool vinylique (instable) (voir figure I.3). Pour les polymères résultant d'une réaction d'un acide dicarboxylique avec un diol, des noms usuels, basés sur le nom de l'ester correspondant, sont devenus habituels. Par exemple, le polyester résultant de l'estérification complète de l'éthylène glycol avec de l'acide téréphtalique (voir figure. I.4) est appelé polyéthylène téréphtalate (en abrégé PET) [1]

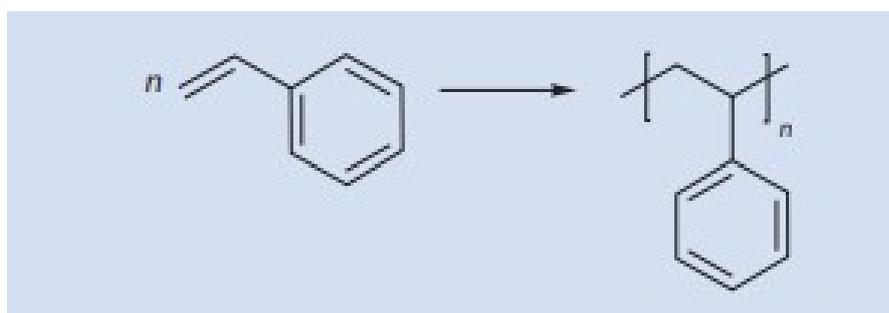


Figure I.2 – Polymérisation du styrène en polystyrène[1]

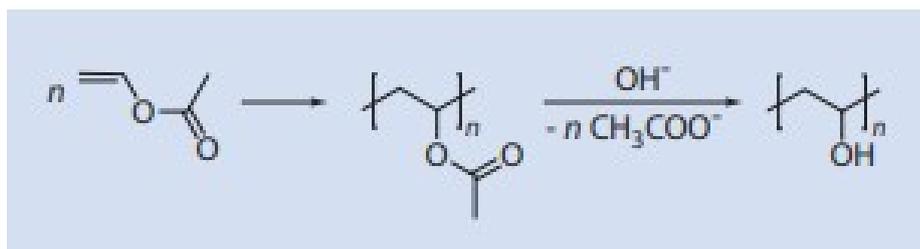


Figure I.3 – Synthèse d'alcool polyvinylique à partir d'acétate de polyvinyle[1]

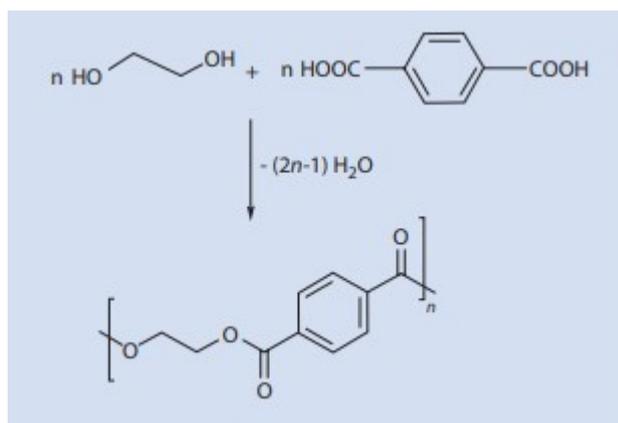


Figure I.4 – Synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET) à partir d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique[1]

I.5 Classification des polymères

Les polymères sont classés de plusieurs manières différentes, car les scientifiques pensent que l'origine du polymère est la classification la plus claire, en plus d'autres classifications qui dépendent de la structure du polymère, du mécanisme de polymérisation, des techniques de préparation ou du comportement thermique.

I.5.1 Selon l'origine

I.5.1.a Les polymères naturels

Ce sont des composés organiques qui composent la matière vivante, tels que les protéines, les acides nucléiques, la cellulose et la chitine ... Par exemple, lors de la production d'énergie, le corps humain décompose automatiquement la nourriture qu'il consomme en éléments simples grâce à des enzymes, que la vie elle-même peut arrêter en cas de carence en ces enzymes. Les acides nucléiques et les protéines étant considérés comme des polymères d'origine biologique. Leurs structures, généralement très complexes, n'ont été bien comprises que très récemment.[17]

I.5.1.b Les polymères artificiels

Considéré d'une grande importance économique, ce type de polymère est obtenu par modification chimique de polymères naturels afin de transformer et d'améliorer leurs propriétés telles que les esters de cellulose (nitrocellulose, acétate de cellulose) [18]

I.5.1.c les polymères synthétiques

Créé par un humain, il est obtenu en polymérisant des molécules de monomères, par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides... [18]

I.5.2 Selon l'architecteur

I.5.2.a Arrangement linéaire

Ce sont des polymères constitués d'un certain nombre et limite de monomères, ce type de polymères est obtenu en polymérisant les monomères bipolaires, ce dernier est représenté par un trait continu divisé en périodes pour identifier les unités monomères[18]

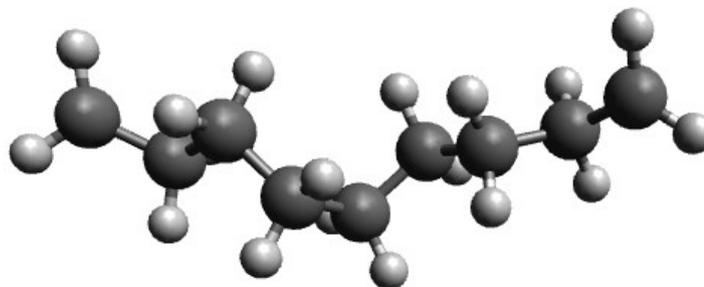


Figure I.5 – Structure chimique d'un polymère linéaire

I.5.2.b Arrangement non linéaire

- Polymère ramifié : Un polymère ramifié (ou branché) est un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux, un point de ramification étant un point d'une chaîne sur lequel est fixée une chaîne latérale également appelée branche, greffon ou chaîne pendante.

- Polymères réticulés : La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycon-

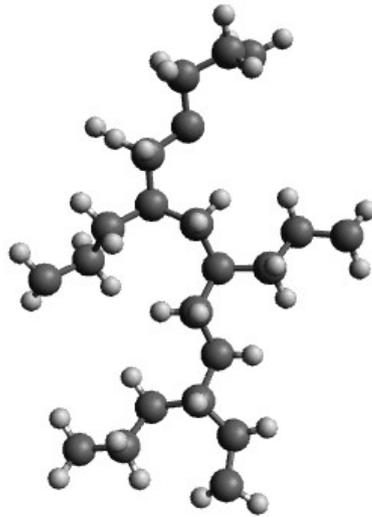


Figure I.6 – Structure chimique d'un polymère ramifié

densation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. les polymères réticulés présentent les propriétés suivantes :

- ✓ Ils sont non solubles et non fusibles ;
- ✓ Difficiles à recyclés ;
- ✓ Gonflables sous l'effet d'un solvant ;

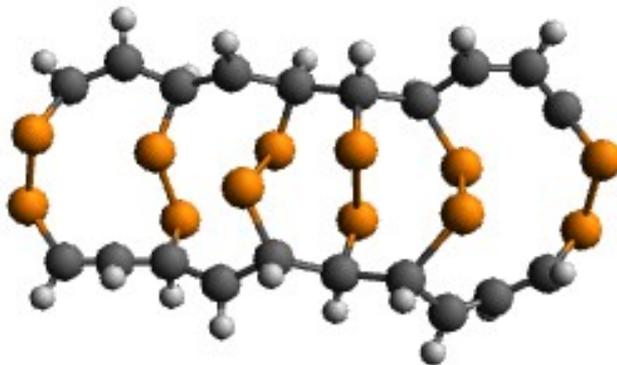


Figure I.7 – Structure chimique d'un polymère réticulé en 3D

I.5.3 Selon la structure chimique

Selon la composition des polymères peuvent être soit des homopolymères, soit des copolymères.

I.5.3.a Les homopolymères

Ces polymères sont composés d'une seule unité répétitive dans les molécules de polymère. Cependant, les chimistes ont développé des techniques pour construire des chaînes polymères contenant plus d'un motif répétitif[17].

I.5.3.b Les copolymères

Les Co-polymères sont composés de deux unités de répétition différentes dans la molécule de polymère. Il existe plusieurs types de systèmes copolymères [17] :

✓ Copolymère aléatoire :

Les unités répétitives sont disposées au hasard sur la molécule de chaîne. Si nous représentons les unités répétitives par A et B, alors le copolymère statistique pourrait avoir la structure indiquée au dessous de :



✓ Copolymère alterné :

Ce système est caractérisé par la présence d'un arrangement (alterné) des deux motifs répétitifs le long de la chaîne polymère :



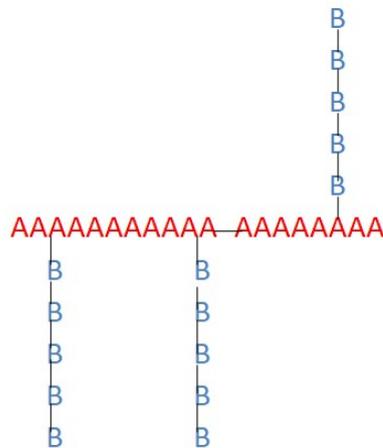
✓ Copolymère séquencé :

La chaîne se compose de séquences relativement longues (blocs) de chaque unité répétitive liée chimiquement ensemble :



✓ Copolymère greffé :

Des séquences d'un monomère (unité répétitive) sont « greffées » sur un squelette d'un autre type de monomère :



I.5.4 Selon l'ordre moléculaire

Les structures de ces polymères, à l'état solide peuvent être amorphes ou cristallins :

I.5.4.a Polymères amorphes

Les polymères amorphes possèdent des chaînes incapables d'être arrangement ordonné. Ils sont caractérisés à l'état solide par un ordre à courte portée d'unités répétitives. Ces polymères vitrifient, formant un solide vitreux amorphe dans lequel les chaînes moléculaires sont disposées au hasard et même enchevêtré[18].

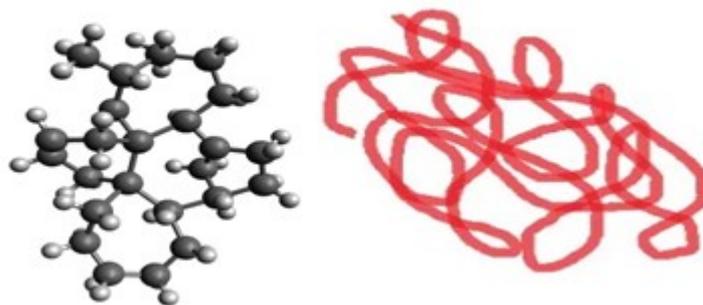


Figure I.8 – Structure chimique d'un polymère amorphe

I.5.4.b Polymères semi-cristallins

Les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline[19].

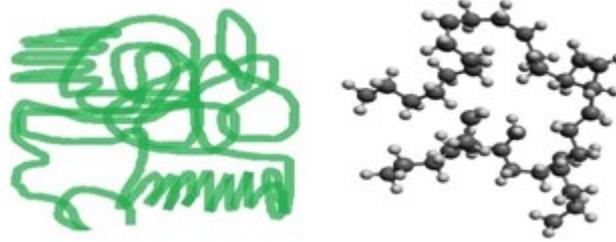


Figure I.9 – Structure chimique d'un polymère semi-cristallin

I.5.4.c Polymères cristallins

les chaînes individuelles sont pliées et emballées régulièrement de manière ordonnée. Le solide résultant est un polymère cristallin avec un agencement ordonné tridimensionnel à longue portée. Cependant, les chaînes polymères étant très longues, il est impossible pour les chaînes de s'emboîter dans un arrangement parfait équivalent à celui observé dans les matériaux de bas poids moléculaire. Une mesure de la perfection existe toujours. Le degré de cristallinité, c'est-à-dire la fraction du polymère total dans les régions cristallines, peut varier de quelques points de pourcentage à environ 90% en fonction des conditions de cristallisation. par exemples le polyéthylène[20] [18]

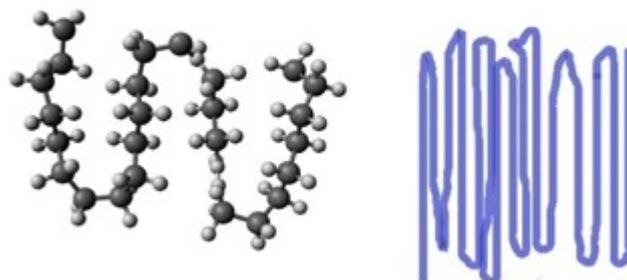


Figure I.10 – Structure chimique d'un polymère cristallin

I.5.5 Selon le comportement thermique

L'une des propriétés mise en œuvre est l'influence de l'élévation de température. L'autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles :

I.5.5.a Polymères thermoplastiques

Ce sont des polymères linéaire, ramifié, amorphe ou Semi-cristallin. Ils sont constitués de chaînes indépendantes, la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, Se ramollit sous l'effet de la chaleur, devient élastique et malléable et durcit à nouveau au refroidissement Ces matériaux conservent leurs propriétés et peuvent être facilement recyclés cette transformation est réversible. Parmi les principaux PE, le PP, le PS, le PVC, le PET[21].

I.5.5.b Élastomères

Un élastomère est un polymère présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation. Il supporte de très grandes déformations avant rupture. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère, comme caoutchouc naturel, polybutadiène, poly-isoprène. Ils ont les caractéristiques suivantes[22] :

- ✓ Force intermoléculaire faibles ;
- ✓ Températures de transition inférieur à la température ordinaire ;
- ✓ Faible cristallinité (substances amorphes) ;
- ✓ Absence de rigidité des chaînes (grande flexibilité) ;

I.5.5.c Polymères thermodurcissables

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel. par exemple les phénoplastes, aminoplastes [11]

I.5.6 Selon l'importance économique

Pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux [23] :

I.5.6.a Les polymères de grande diffusion

Dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible.
Exemples : PE, PP, PS, PVC

I.5.6.b Les polymères à hautes performances

Dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés. Exemple

I.5.6.c Les polymères techniques

Dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes.
Exemples : polyamides, PET

I.5.7 Selon le cycle de vie

I.5.7.a Les polymères biodégradables

Se sont des polymères provenant de ressource renouvelables, donc biodégradables. Ce qui apporte une alternative intéressante aux problèmes environnementaux engendrés et à l'épuisement probable, des ressources fossiles[24]

I.5.7.b Les polymères non biodégradables

Se sont des polymères provenant de ressource renouvelables, donc biodégradables. Ce qui apporte une alternative intéressante aux problèmes environnementaux engendrés et à l'épuisement probable, des ressources fossiles[24]

I.6 Synthèse des polymères :

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères comme montre la figure déçue :

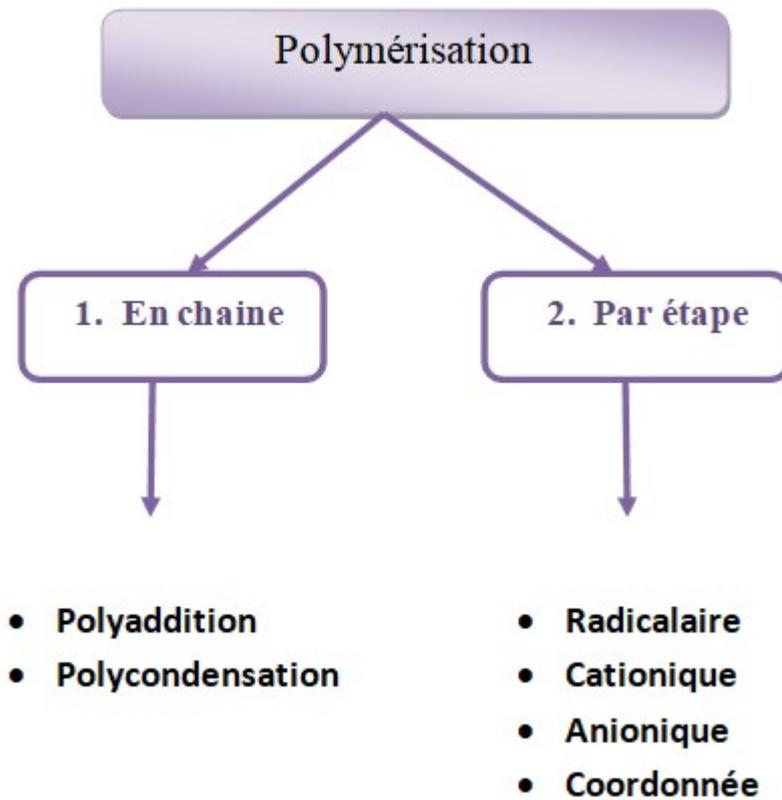


Figure I.11 – Différents types de polymérisations

I.7 Les applications des polymères

En raison des propriétés multiples et intéressantes des polymères, l'homme les a exploités dans de nombreux domaines de sa vie quotidienne, que nous mentionnons dans la figure?? suivante.



Figure I.12 – Les différentes applications des polymères

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOPOLYMÈRES

II.1 Introduction

Les polymères classiques issus du pétrole sont les premiers polymères utilisés dans de nombreux domaines, mais en raison de leur impact négatif sur l'environnement, les chercheurs ont tenté de trouver une alternative à ces polymères et de les remplacer par des bio-polymères d'origine végétale comme la cellulose et l'amidon, ou d'origine animale comme les protéines, la chitine et le chitosane au moindre coût, moins d'énergie et moins d'émissions de gaz.

II.2 L'histoire des biopolymères

Au début de l'industrialisation, les seuls matériaux polymères produits, comme la cellulose et les dérivés du caoutchouc, dépendaient des ressources renouvelables. Seules les matières premières naturelles étaient disponibles en quantités suffisantes à cette époque. Les progrès réussis de la pétrochimie ont conduit au remplacement des ressources renouvelables en tant que matières premières polymères au profit de matières premières à base pétrochimique. À partir de ces matières premières pétrochimiques, les premiers matériaux polymères biodégradables, tels que l'alcool polyvinylique ou la polycaprolactone, ont été développés pour certaines applications spécialisées au cours des dernières décennies. Bien que les plastiques d'origine pétrochimique offrent une commodité sans précédent dans le traitement et les propriétés d'utilisation, ils dépendent de ressources limitées.

La possibilité d'éliminer ou de recycler les polymères a fait l'objet d'une attention croissante et un nombre important de biopolymères biodégradables a été développé depuis la fin des années 1980, principalement à base de ressources renouvelables.

Pendant ce temps, la pénurie attendue de ressources et la hausse continue des prix des matières premières pétrochimiques ont déplacé l'attention principale des biopolymères, et les ressources disponibles à long terme pour la fabrication des matières premières sont devenues la principale considération[25].

II.3 Définition d'un biopolymère

Le terme « biopolymères » désigne habituellement les polymères produits de façon naturelle par des espèces vivantes. Leur colonne vertébrale moléculaire est composée d'unités répétitives de saccharides, d'acides nucléiques ou d'acides aminés et parfois de diverses chaînes latérales chimiques qui contribuent également à leurs fonctionnalités.

Les bio-polymères regroupent suivant les définitions du C.E.N à la fois les macromolécules bio basées, les macromolécules biodégradables et les macromolécules biocompatibles. Les polymères bio basés, comme catégorie importante des produits bio basés, sont des molécules issues partiellement ou totalement de la biomasse. Ils proviennent donc en tout ou en partie de matières premières renouvelables [26].

II.4 Classification des biopolymères

On dénombre cinq types différents de bio-polymères que l'on peut regrouper en trois classes(voir figureII.1)[27] :

II.4.1 Polymères de synthèse :

Ce sont des polymères d'origine fossile Comme le pétrole.

II.4.2 Polymères biodégradables :

Ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.

II.4.3 Bio-polymère de biomasse

Ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes

II.4.3.a Bio polymères issus de la faune et de la flore :

Cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines.

II.4.3.b Bio polymères produits par polymérisation chimique

Cette famille est essentiellement constituée des PLA

II.4.3.c Bio polymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés

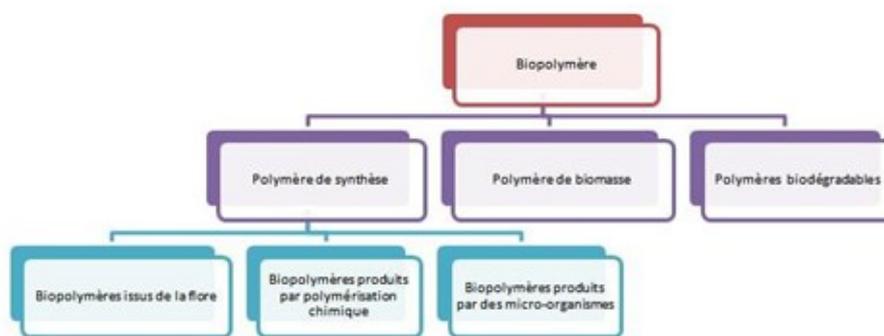


Figure II.1 – Grandes familles des biopolymères

II.5 Les propriétés des biopolymères

Les biopolymères ont des propriétés particulières et intéressantes qui doivent être considérées et étudiées avant d'être utilisées dans de nombreux domaines.

II.5.1 La biodégradabilité

Le terme biodégradabilité signifie la capacité d'un matériau à être dégradé par l'action d'agents biologiques, chimiques et/ou physiques, sans donner de nouveaux produits dont l'action pourrait se révéler négative pour l'environnement.

Le polymère biodégradable se dégrade généralement en deux étapes qui sont brièvement décrites dans ce qui suit[28] :

II.5.1.a la biodégradation primaire

La dégradation primaire peut être divisée en trois types. La première dégradation est appelée décomposition chimique, et elle se fait par oxydation ou hydrolyse. La seconde dégradation est la décomposition physique, et elle se fait par image ou décomposition thermique et enfin la décomposition biologique où le polymère se dissout progressivement sous action enzymatique et / ou organismes vivants tels que les insectes les bactéries et les champignons.

Cette première dégradation permet le clivage de chaînes principales formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet de faciliter ensuite le contact avec les micro-organismes[5] [2].

II.5.1.b La biodégradation ultime :

Dans les conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaire produits lors de la biodégradation primaire sont assimilés par les micro-organismes produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et des produits métaboliques issus de ces micro -organismes. Dans les conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et de l'eau[2] .

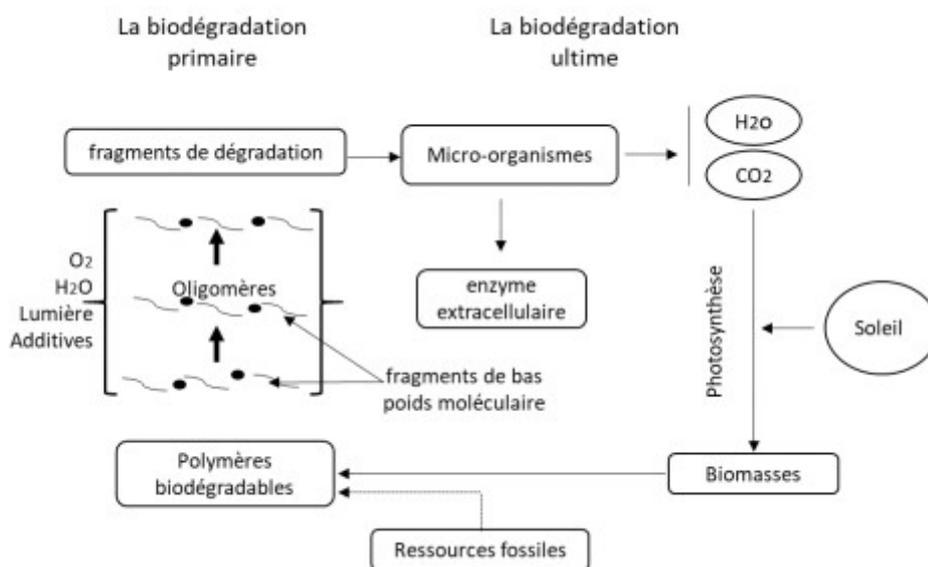


Figure II.2 – Processus de biodégradation des biopolymères[2]

II.5.2 Biocompatibilité :

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. Les bio-polymères par leur origine naturelle remplissent cette fonction (les implants médicaux).

II.5.3 Biorésorbabilité :

Les matériaux biorésorbables, peuvent se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain en libérant des molécules assimilables et non toxiques pour être remplacés après par un tissu vivant. En pharmacutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important (voir figure II.3).

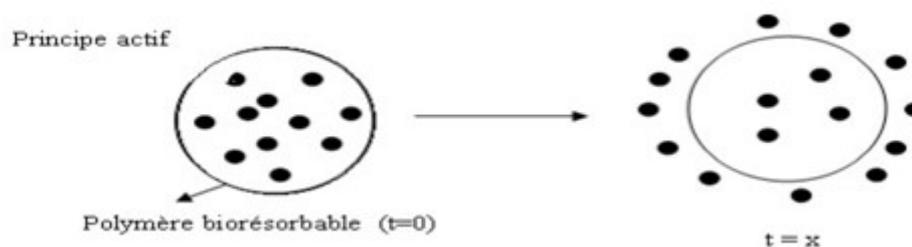


Figure II.3 – Exemple de médicament à libération contrôlée

II.5.4 La perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Mais pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée.

II.5.5 Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur confère des propriétés particulières et la capacité d'interagir avec d'autres molécules. Leur réponse est due à la présence de fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde. Une autre particularité des biopolymères est la présence de l'isomère stérique due à la présence de carbone asymétrique comme dans l'acide lactique.

II.6 Les Polysaccharides

Les polysaccharides sont les biopolymères les plus abondants et utilisés sur notre planète, également appelés glycanes, constitués d'unités monosaccharides, le nombre et le degré de polymérisation varient en fonction de l'origine, il existe plusieurs facteurs qui affectent la structure des sucres. La nature des unités basiques (monosaccharides), la liaison glycosidique, les groupements fonctionnels (carboxyles, sulfates, etc.) et le poids moléculaire affectent directement les propriétés des polysaccharides. Les polysaccharides se trouvent dans les algues et les plantes où sont synthétisés par des micro-organismes qui produisent respectivement des gènes, de l'amidon et de la gomme xanthane. Les B-glucanes sont une famille de polysaccharides présents dans plusieurs sources différentes (plantes, champignons, levures, etc.) qui ont été largement étudiées. Tous ont les mêmes propriétés structurales, c'est-à-dire qu'ils sont principalement composés de glucose 3-D, mais le type de liaison glycosidique et leurs poids moléculaires diffèrent grandement [25].

II.6.1 La cellulose

La cellulose est un biopolymère cristallin homogène, elle occupe le premier rang en termes d'abondance sur notre planète, constituant environ la moitié de la matière organique résultant de la fixation du dioxyde de carbone par des organismes photosynthétiques (plantes, algues et certaines bactéries). Cette grosse molécule de glucide est un composant structurel de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales (un composant de base de bois). Ses propriétés correspondent aux autres polysaccharides, mais n'en diffèrent que par sa très longue chaîne, son degré moyen de polymérisation et son poids moléculaire qui peut varier de 2000 à 15000 g/mol[29].

La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose, connectée selon une liaison glycosidique β (1-4). Elle est constituée par un enchaînement de monomères cellobiose formé de deux molécules de β -glucose. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3 et 6, et une conformation chaise pour garantir une meilleure stabilité. Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde. L'association de 6 chaînes de cellulose forme une microfibrille de cellulose. L'association de 6 microfibrilles de cellulose forme une macrofibrille et un agencement de plusieurs macrofibrilles forme ce qui est généralement appelé une fibre de cellulose.

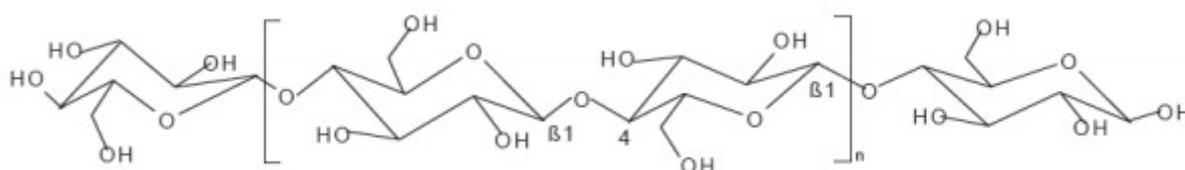


Figure II.4 – Structure chimique de la cellulose[3]

II.6.2 L'amidon

L'amidon est un composé glucidique biosynthétisé. Il est la principale source d'énergie pour la vie animale et l'homme[4]. On le retrouve dans du maïs, pommes de terre, les céréales et le riz. Il est constitué d'un mélange de deux macromolécules(α -D-glucanes), l'une linéaire l'amylose et l'autre ramifiée l'amylopectine. La proportion massique dans la plupart des amidons est de 20 à 30% d'amylose contre 70 à 80% d'amylopectine Dans les cellules végétales, l'amidon est stocké dans des particules insolubles partiellement cristallines appelées grains d'amidon [30].

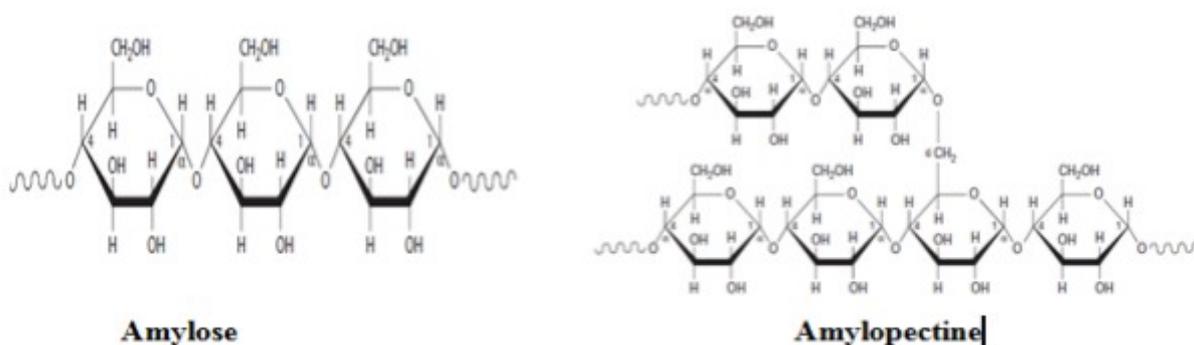


Figure II.5 – Structure chimique de l'amylose et de l'amylopectine[4]

II.6.3 la chitine

La chitine est un mot grec signifiant veste, la chitine est le deuxième polymère le plus abondant sur notre planète. Ce biopolymère se trouve dans les arthropodes et la paroi cellulaire des champignons. Outre ces variétés, on le trouve également dans presque tous les invertébrés étudiés jusqu'à présent, qui sont des éponges, des nématodes, et polychètes., Et mollusques. De plus, la chitine est produite à grande échelle à partir des déchets associés à la transformation des produits de la mer tels que la crevette et le crabe[31].

Tableau II.1 – Quantité de chitine et de carbonate de calcium (Kurita, 2006)

Source	Chitine (%)	CaCO ₃ (%)
Cuticule de crabe	15-30	40-50
Cuticule de crevette	30-40	20-30
Plume de calmar	20-40	Négligeable
Coquille d'huître/ palourde	3-6	85-90
Cuticule d'insectes	5-25	Négligeable
Paroi de cellule fongique	10-25	Négligeable

La chitine se retrouve naturellement sous trois formes polymorphes (α , β et γ) qui diffèrent selon l'arrangement des chaînes[32].

- ✓ α chitine : représente la forme la plus abondante, la plus stable et la plus accessible dans la nature. Elle est constituée par des chaînes antiparallèles. On peut trouver ce type chez les Arthropodes, dont les crustacés, chez les fongiques et les levures.
- ✓ β chitine : représente la forme la moins stable et la plus biodégradable de la chitine. Elle a un arrangement parallèle. Les plumes de calmar, dans les tubes produits par des vers de la famille des pogonophores et vestimentifères, chez certaines algues et protozoaires (Rinaudo, 2006)
- ✓ γ chitine qui constitue le mélange des deux formes α et β .

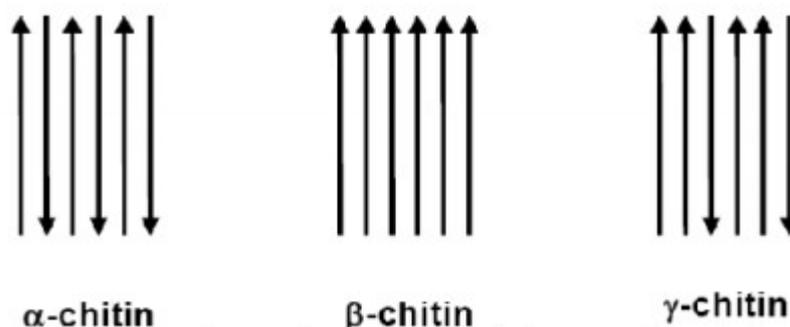


Figure II.6 – Arrangement des trois formes existantes de chitine[5]

La chitine peut être considérée comme le terme générique pour les amino-polysaccharides composés d'unités de N-acétyl- β -D-glucosamines (NacGlu ou A), à hauteur de 50 à 100%, et de D-glucosamines (Glu ou D), la fraction complémentaire. Les unités sont reliées entre elles par des liaisons $\beta(1-4)$ et les groupements N-acétyles sont fixés au C-2 (Tokura et Tamura, 2007) [33].

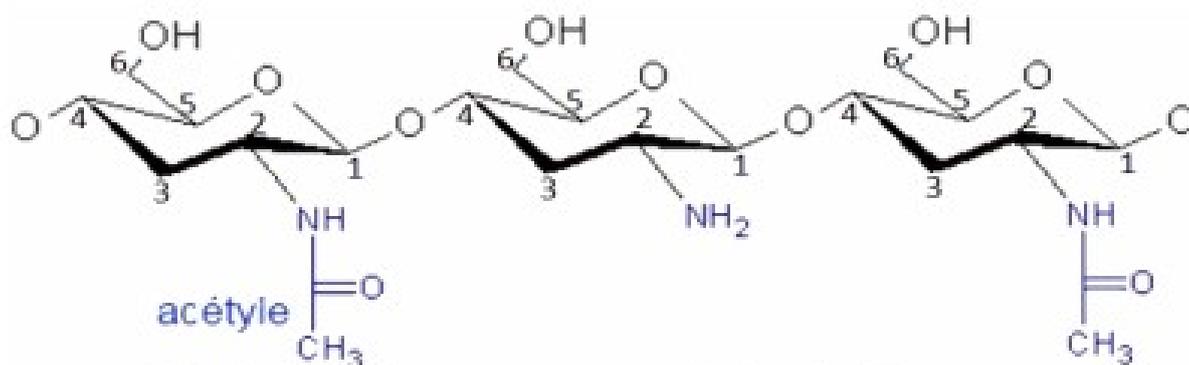


Figure II.7 – Structure générale de la chitine[6]

II.6.4 Le chitosane

Le chitosane est un biopolymère d'origine naturelle, qui n'existe pas dans la nature, il est produit par la désacétylésation de la chitine, c'est un polymère à longue chaîne de N-acétylglucosamine extrait de l'exosquelette d'arthropodes tels que les crustacés marins notamment les crabes et les crevettes. Ce polymère a été largement étudié en raison de ses caractéristiques (le poids moléculaire et solubilité)

Le chitosane est un copolymère linéaire composé d'unités monomérique de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine liées en (1-4). Le chitosane possède trois groupements fonctionnels réactifs en positions C2, C3 et C6, un groupement amine et deux groupements hydroxyles respectivement[34]

[6]

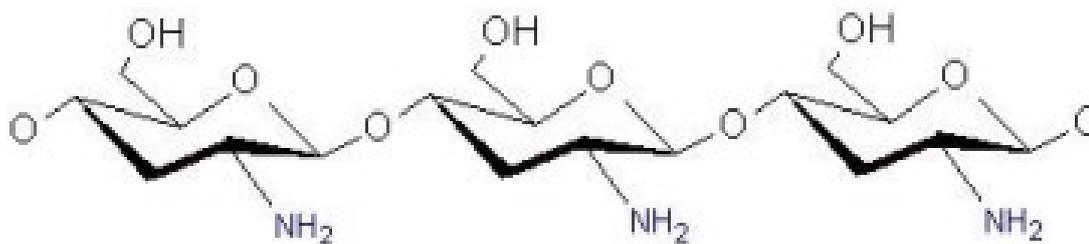


Figure II.8 – La structure chimique du chitosane[6]

II.6.4.a Extraction du chitosane

La production de chitine et de chitosane dépend de la purification et de l'élimination des composés présents dans les carapaces des crevettes, à savoir les sels minéraux (carbonate de calcium), les protéines et les pigments.

L'extraction chimique consiste en un traitement acide pour la déminéralisation et un traitement alcalin pour la déprotéinisation. Les autres composés minoritaires sont supposés être entraînés au cours de ces deux réactions. La déminéralisation précède généralement la déprotéinisation car l'inverse aurait un impact sur le DP et le DA du polymère (Rao et Stevens, 2005). Entre chaque étape, le produit est rincé abondamment à l'eau déminéralisée.

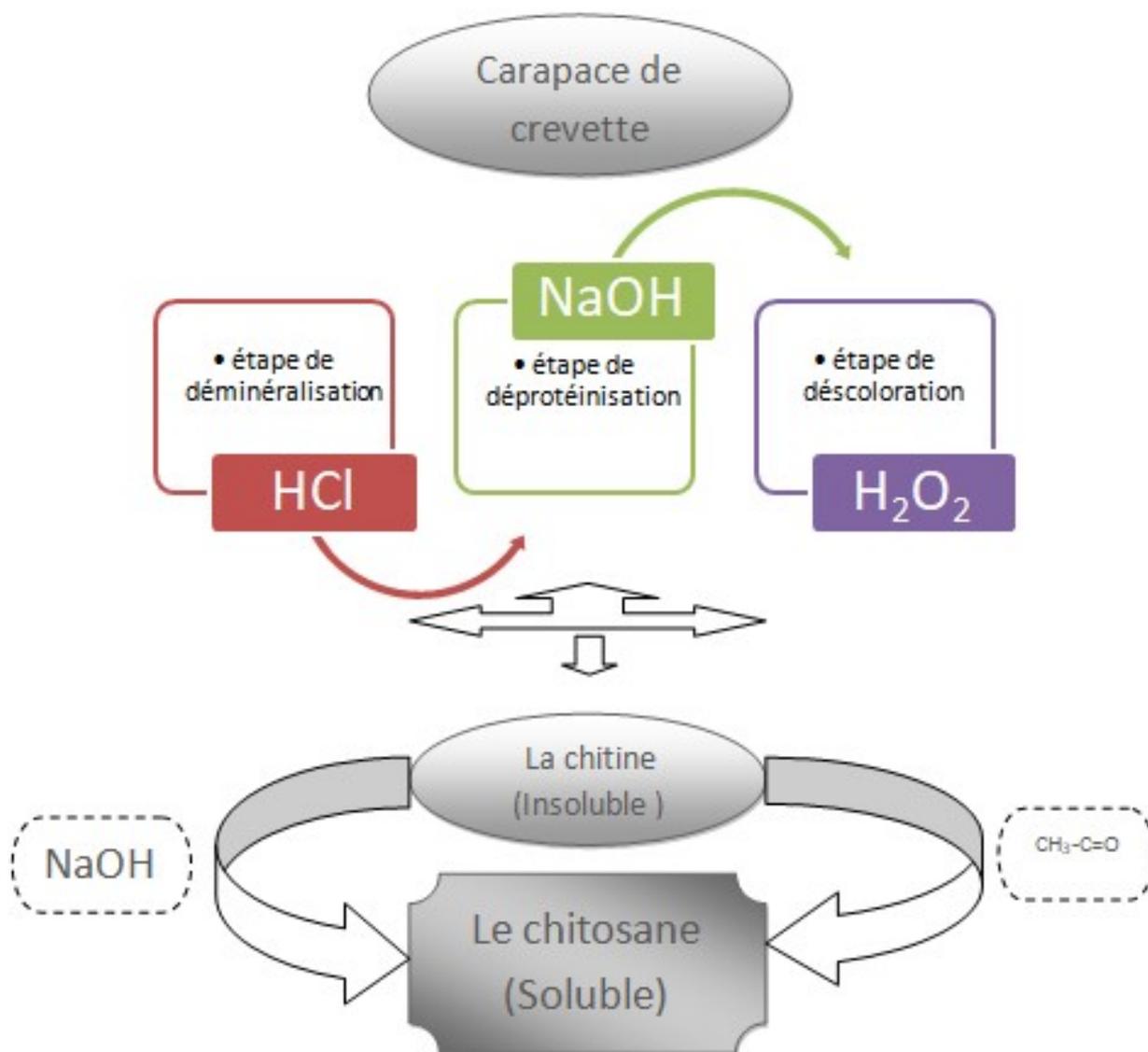


Figure II.9 – Schéma général de l'extraction de la chitine et du chitosane

•La déminéralisation : Dans cette étape, les sels minéraux sont éliminés par un traitement acide sous l'agitation. Il s'agit de convertir les minéraux insolubles de la coquille en minéraux solubles(Gentilia et al., 2006).

Les autres minéraux, magnésium, manganèse et cuivre, réagissent avec un acide pour donner des sels solubles. Les sels formés peuvent être séparés de la chitine par une simple filtration suivie d'un lavage à l'eau distillée de la carapace (Duval et Olivier, 2008).

Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide formique et l'acide chlorhydrique(raison économique) ; Les concentrations en HCl rencontrées sont comprises entre 0,5 et 11 N ,et le ratio substrat/solvant entre 1 :10 et 1 :40. La déminéralisation dure entre 15 min et

48 h, de la température ambiante à 50 °C (Tolaimate et al 2003 ; Al Sagheer et al. 2009).

La réaction de carbonate de calcium avec l'acide chlorhydrique forme du chlorure de calcium, de l'eau et du gaz carbonique. comme montre l'équation de réaction suivante :



Figure II.10 – La réaction chimique du carbonate de calcium avec l'acide chlorhydrique en 3D.

- La déprotéinisation : Dans cette étape, les protéines sont éliminées par un traitement basique, sous l'agitation. les bases utilisées sont : Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , CaSO_3 , ou Na_3PO_4 , le base le plus utilisé si hydroxyde de sodium NaOH pour raison économique.

Les concentrations de base utilisées sont comprises entre 0,3 et 2,5 M, selon un ratio compris entre 1 :10 et 1 :40. La température est comprise entre 50 et 110 °C et la durée peut varier de 1 h à plus de 24 h (Tolaimate et al 2003 ; Al Sagheer et al. 2009). Ces deux paramètres sont liés.

L'augmentation de la concentration, de la durée et de la température de réaction, améliorent la déprotéinisation (De Hollanda et Netto, 2006).

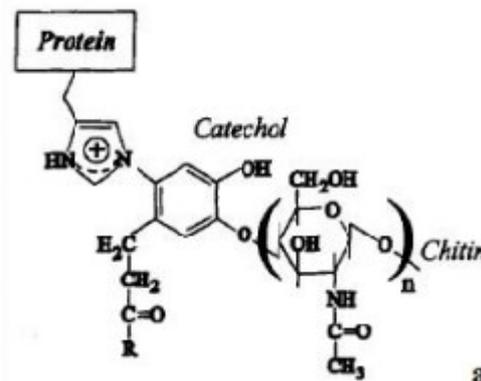


Figure II.11 – Proposition de structure de chitine liée aux protéines, Stankiewicz et al 1996

- La décoloration : Dans cette étape le réactif le plus utilisé est le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), dont la concentration est comprise entre 0,1 et 33 %, il peut également être

mélangé avec du HCl. La durée du traitement est souvent très courte, de l'ordre de quelques minutes (Tolaimate et al. 2003).

Les autres agents de blanchiment sont l'hypochlorite de sodium (NaClO), le permanganate de potassium (KMnO₄), l'acétone, l'éthyle-acétate et l'acide oxalique (No et al. 1989; Synowiecki et Al-Khateeb, 2003; Abdou et al. 2008; Xu et Winter, 2008). Du et al. (2009)

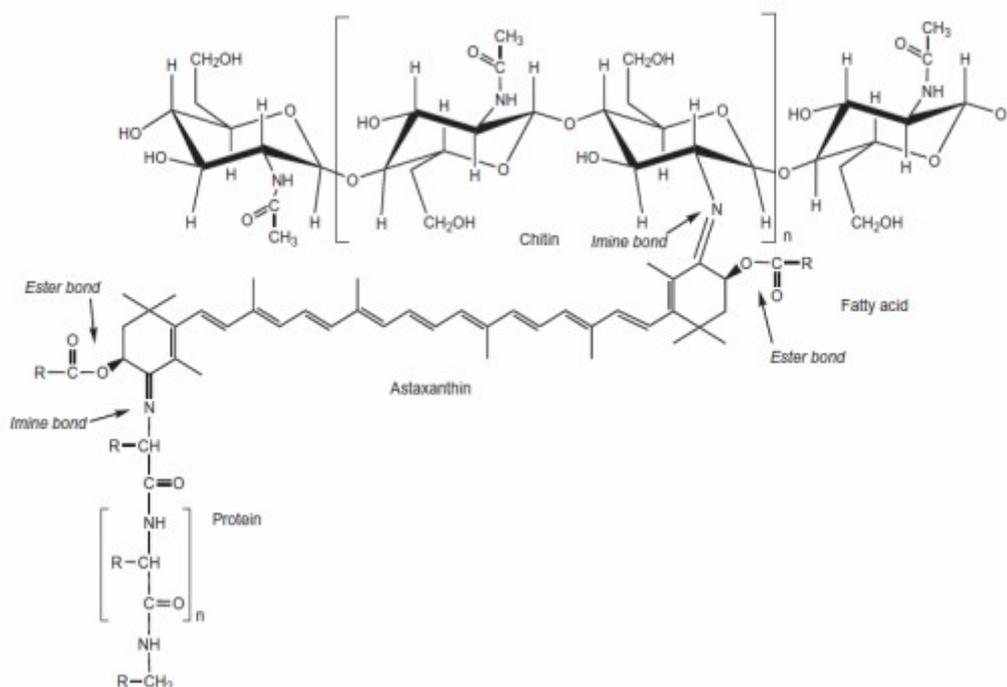


Figure II.12 – Hypothèse de liaison entre chitine et pigment, proposée par Armenta et Guerrero-Legarreta (2009)

- La déacétylation : Cette étape est basée sur le remplacement du groupement acétyle par un groupement amine

Généralement, la chitine est chauffée au-delà de 80 °C (jusqu'à 150 °C), dans une solution de NaOH (ou KOH) concentrée entre 40 et 60%, selon un ratio m/v qui varie entre 1 :5 et 1 :45, pendant au moins 10 h (Chang et al. 1997; Jaworska et Konieczna, 2001; Tsai et al. 2002; Synowiecki et Al-Khateeb, 2003). Le degré d'acétylation obtenu est généralement compris entre 30 et 50 % (Kurita, 2006).

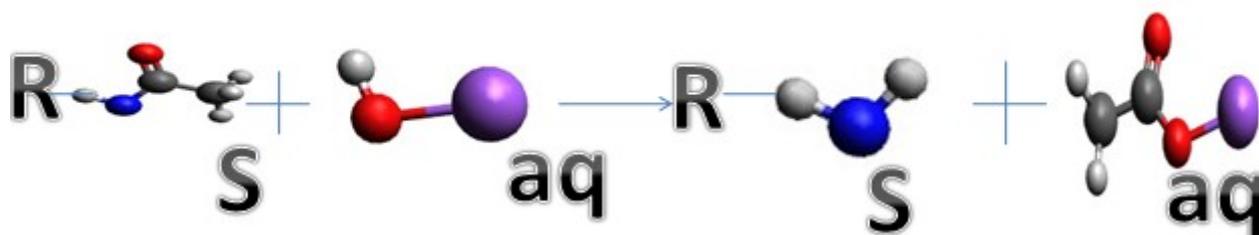


Figure II.13 – La réaction chimique de la chitine avec l’hydroxyde de sodium en 3D

II.6.4.b Les propriétés du chitosane

Depuis les années 1970, les chercheurs se sont intéressés aux biopolymères chitine et chitosane en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques.

Tableau II.2 – Les propriétés du chitosane [7]

Caractérisation	éxplication	Référence
Le Degré de Désacétylation	Le degré déacétylation est considéré comme l’une des propriétés les plus importantes qui affectent les propriétés physiques et chimiques.	(Chatelet et al., 2001)
La masse molaire	Les chitosane obtenus industriellement ont une masse molaire de l’ordre de 2.105 g/mol et un degré d’acétylation (DDA%) allant de 2 à 25%. Pour le chitosane, la masse molaire et la répartition des motifs N- acétylés le long de la chaîne sont dépendantes de la méthode de désacétylation utilisée. De plus, un enchaînement successif de plusieurs motifs N’acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe, et donc des propriétés auto-associatives (propriétés épaississantes et gélifiantes) et modifie sa solubilité[35].	(W. Wang et D. Xu, 1994).
La solubilité	La solubilité du chitosane est affectée par de nombreuses propriétés, dont la plus importante est le degré de désacétylation (DDA), ce qui en fait un paramètre difficile à contrôler. Aussi, la distribution des groupes N-acétyles sur la chaîne a un effet significatif sur la solubilité du chitosane.	(Rinaudo, 2006)
La viscosité	La viscosité du chitosane dépend du DD, de la concentration, de la température, du poids moléculaire et du pH.	(Berth et al., 1998; Chen et Tsaih, 1998; Crini et al., 2009)

II.6.4.c Les applications du chitosane

En raison des propriétés nombreuses et variées du chitosane, Ce biopolymère a été utilisé par l'homme dans de nombreux domaines tels que le traitement des eaux, la cosmétique, l'agriculture, la pharmacie et le domaine médicale, les différentes utilisations sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau II.3 – Les applications du chitosane [7]

Domaine	Rôle (application)	Référence
Biomédical	Peaux artificielles Réduction du taux de cholestérol et de la glycémie Bactéricide et antifongique Capsule pour le relargage des médicaments Membrane pour dialyse	Gopal et al., 2015 Chang et al., 2012 Tikhonov et al., 2006 Kumar, 2000 Kalia et Avenus, 2011
Agriculture	Agent de résistance et de défense contre les pathogènes chez les plantes Stimule la croissance des plantes et la libération de fertilisants et nutriments	Benhamou et Picard., 1999 Boonlertnirun et al., 2008
Traitement des eaux	Pouvoir séquestrant (métaux lourds)	Rhazi et al., 2002
Alimentation	Agent antioxydant (conservateur pour poisson) Capacité prébiotique Formation de films protecteurs Capacité gélifiante Capacité émulsifiante Clarification des boissons (jus de pomme)	Kamil et al., 2002 Lee et al., 2002 Sebti et al., 2006 Gomez-Guille et al., 2005 Desbrieres et al., 2010 Abd et Niamah, 2012
Cosmétique	Agent protecteur des cheveux (champoing, lotions et produits de rinçage).	Kumar, 2000
Biopharmaceutique	Immunostimulant et antitumoral	Yang et Zaharoff, 2013
Biotechnologie	Immobilisation des enzymes	Huang et al., 2007
Industrie papetière	Additif pour le revêtement des feuilles de papier	Abdelkader-Nassar et al., 2014
Textile	Amélioration de la teinture	Ramadan et al., 2011

II.6.5 Les autres composés de carapace

II.6.5.a Les sels minéraux

Les sels minéraux constituent une grande proportion dans les carapaces des crevettes, elle est estimée à environ neuf pour cent, parmi les éléments minéraux on mentionne le phosphore, le soufre, le cuivre, le fer, le magnésium le plus important est le calcium, qui se trouve sous forme cristalline Semi-cristallin ou amorphe[36].

II.6.5.b Les pigments

Les crevettes possèdent dans leur carapce un colorant naturel qui est l'astaxanthine(dihydroxy-3,3 dioxo 4,4 β -Carotène) c'est un pigment de famille xanthophylle(carotenodes)[37].

Le β -carotène se présente sous forme de poudre cristalline rouge. Il est insoluble dans l'eau et dans l'éthanol. Il est très soluble dans le chloroforme. Le bêta carotène est sensible à l'air, à la chaleur et à la lumière. Sa longueur d'onde d'absorption dans le chloroforme est de = 466 nm et 496 nm.

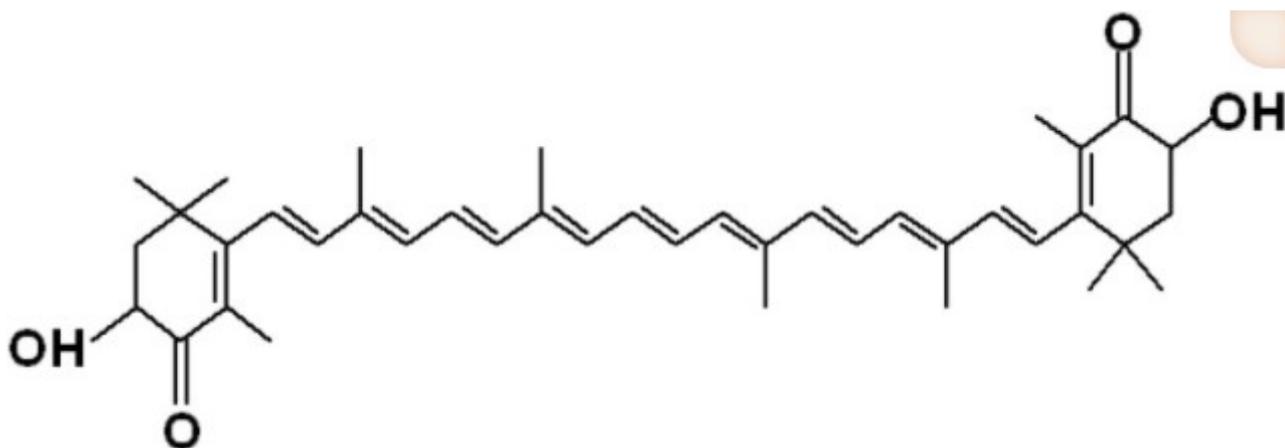


Figure II.14 – Structure chimique de l'astaxanthine

II.6.5.c Les protéines

La reconnaissance que les protéines sont le mécanisme des processus vivants et de leurs médiateurs a conduit à la nécessité de les isoler, de les caractériser, de les manipuler et de les modifier pour la compréhension et le développement de la biologie et de la médecine. L'époque où le seul moyen d'obtenir des protéines était de les extraire de sources vivantes a cédé la place à l'époque du génie génétique, où les protéines peuvent être exprimées dans des organismes hôtes étrangers, permet de produire en masse des cibles protéiques pour les études biochimiques, la caractérisation structurelle et même utiliser comme produits pharmaceutiques. Cette approche recombinante de la synthèse des protéines est limitée par la restriction selon laquelle les protéines préparées de cette manière peuvent ne contenir que 20 des acides aminés canoniques. Les acides aminés anormaux ou la plupart des modifications post-traductionnelles telles que les glycosylations ou la phosphorylation peuvent être introduits avec de grandes difficultés ou des techniques chronophages[38].

Les protéines sont définies comme des macromolécules appartenant à des polymères constitués d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés (chaînes polypeptidiques).

Les protéines sont d'une grande importance, car elles jouent un rôle important au sein d'une cellule et au sein d'un organisme :

- rôle structurel (l'actine) ;
- rôle catalytique (les enzymes) ;
- un rôle de régulation de l'expression des gènes (les facteurs de transcription) ;

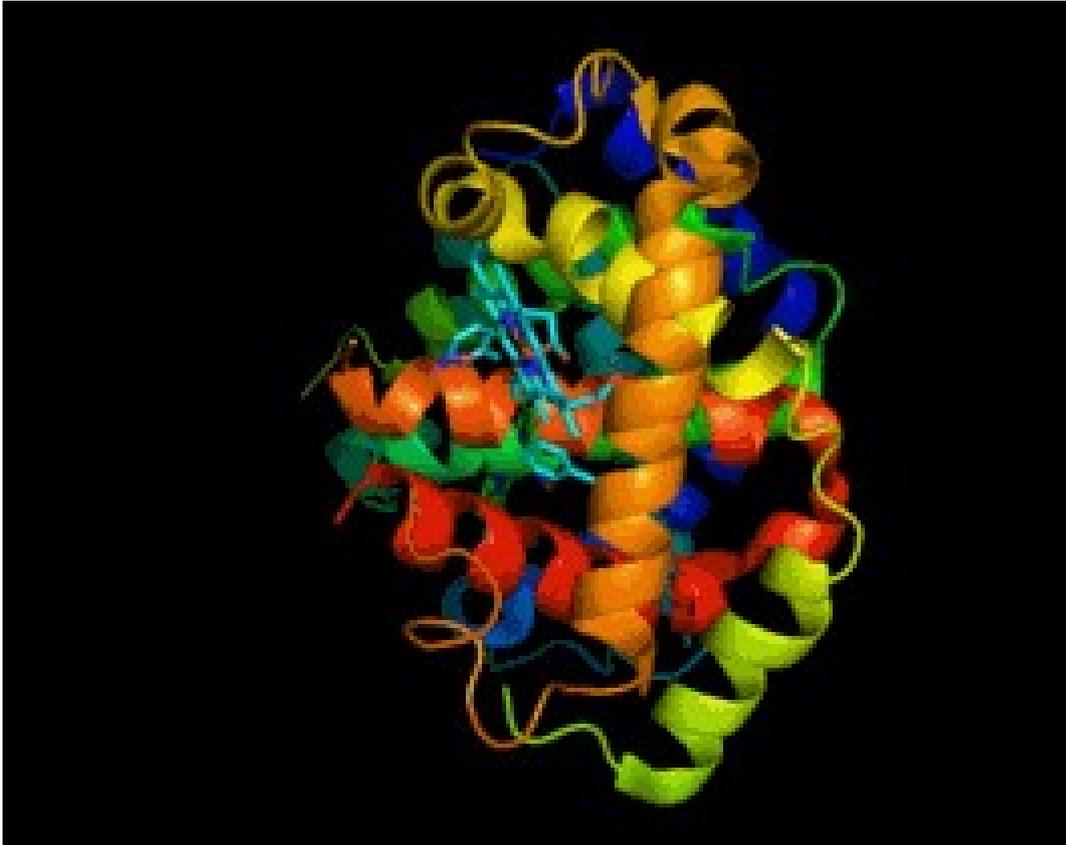


Figure II.15 – La structure chimique des protéines en 3D

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODES

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les produits et les techniques employées au cours de cette thèse d'une part l'extraction de chitine et d'autre part la préparation de chitosane.

Notre travail expérimental a été réalisé au niveau du laboratoire de biochimie et microbiologie de département de génie des procédés, faculté de science technologie, à l'université de Saad dahlab Blida I.

Dans le cadre de ce travail, nous avons procédé à l'extraction de la chitine à partir de la carapace de crevettes (crevettes rouges, gris. Et mélange de déchets crevettes). Par la déminéralisation des carapaces à l'aide d'acide chlorhydrique (H Cl), et déprotéinisation par de la soude (NaOH). Ce produit final (chitine) a été utilisé dans la préparation de chitosane.

III.2 Matériel

III.2.1 Matériel biologique

Des crevettes rouges et des crevettes grises ont été achetées du marché de poisson de Tipaza. Avec déchets (mélange des carapaces).



Figure III.1 – La crevette rouge

III.2.2 Matériel chimique

Tableau III.1 – Matériel chimique

Produit	Appareillage
Acide chlorhydrique (HCl) 37% en solution	Balance de précision
Hydroxyde de sodium (NaOH) en pastilles blanches	PH mètre
Acide acétique (CH_3COOH) 100%	Etuve
Acide oxalique en poudre	Agitateur magnétique à plaque chauffante
Bromure de potassium (KBr)	Agitateur magnétique.
CuSO_4	Micro-onde
Ag NO_3	Thermo-couple
Eau distillée	Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier

III.3 Méthode

III.3.1 Prétraitement des carapaces

Les crevettes sont lavées à de l'eau du robinet et débarrassées de leurs têtes, pattes et chairs. Les carapaces obtenues sont bouillies dans de l'eau pendant 10 min séchée à l'air pendant 24 h .



Figure III.2 – L'étape de broyage

III.3.2 Extraction de la chitine et chitosane par voie chimique

L'extraction de chitosane se fait par trois méthodes résumé dans le schéma suivant :

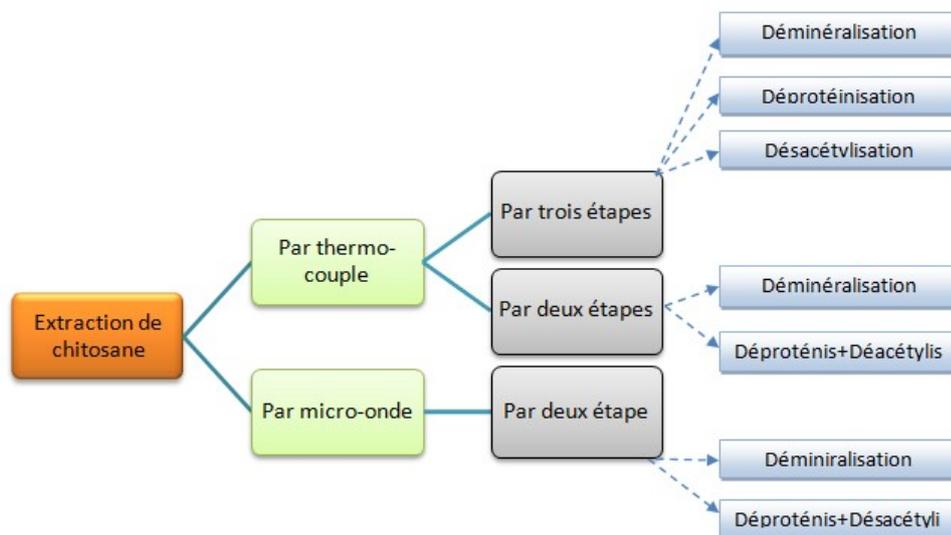


Figure III.3 – Le protocole expérimentale d'extraction de chitosane

III.3.2.a L'extraction du chitosane en trois étapes

1/Étape de déminéralisation :Le processus d'élimination des minéraux de la poudre du carapaces a été réalisé par un traitement acide sous agitation pour dissoudre les sels minéraux en utilisant des concentrations variables de solution d'acide chlorhydrique de 0,5 à 2,5M, pendant l'expérience, le rapport liquide sur solide est de(1/ 10). La durée du traitement acide est de 2 à 6 heures. La réaction a été effectuée à des températures de 25 à 50°C.

Dans ces expériences, l'acide chlorhydrique a été obtenu du laboratoire de l'Université, avec une concentration de 37%. L'acide chlorhydrique est utilisé pour réagir avec le carbonate de calcium.

Tableau III.2 – Fiche identification aux propriétés de l'acide chlorhydrique

Le nom	Acide chlorhydrique
La formule chimique	HCl
Le poids moléculaire	36,46 g/mol
Point d'ébullition	110 °C (1013 hPa)
Point de fusion	-30 °C
La densité	1,2 g/ml (25 °C)
la pression de vapeur	3.23 Psi(21.1 °C)
La température de stockage	ambien
solution de poids	37%

Toutes les expériences que nous avons faites dans cette etape avec mention de toutes les conditions par ordre de température résumé dans le tableau suivant :



Figure III.4 – Les différents expériences de déminéralisation

Remarque :

Tableau III.3 – Les différents expériences de l'étape de déminéralisation

La déminéralisation					
N°d'exp	T(°C)	C(mol/L)	t(h)	m(g)	V(ml)
1	25	0.5	3	20	200
2	25	0.5	6	20	200
3	25	1.5	4.5	20	200
4	25	2.5	3	20	200
5	25	2.5	6	20	200
6	37.5	0.5	4.5	20	200
7	37.5	1.5	3	20	200
8	37.5	1.5	4.5	20	200
9	37.5	1.5	6	20	200
10	37.5	2.5	4.5	20	200
11	37.5	1	3	20	200
12	50	0.5	3	20	200
13	50	0.5	6	20	200
14	50	1.5	4.5	20	200
15	50	2.5	3	20	200
16	50	2.5	6	20	200
17	50	1.5	2	4	40
18	50	2.5	2	4	40

L'expérience N°11, 17 et 18 sont des expérimentations hors plans factorielle. Nous avons proposé leur condition de travail pour moins de concentration et de temps.

Après le processus de déminéralisation, les sels sont séparés de la carapace l'aide d'un papier filtre ou d'un tamis fin.



Figure III.5 – L'étape de filtration

À ce stade, les carapaces déminéralisées sont bien lavées à l'eau distillée avec mesure

du pH à l'aide d'un appareil de mesure du pH jusqu'à l'obtention d'un pH égal à sept.



Figure III.6 – L'étape de rinçage

Les carapaces déminéralisées sont séchées dans une étuve à une température de 100 °C pendant environ une heure



Figure III.7 – Etape de séchage

2/Etape de déprotéinisation : les protéines sont éliminées par un traitement basique, en utilisant la soude Na OH, à des concentrations variables de 0,4 à 3mol/l. le rapport solide-liquide étant de 1/10 (m/v). La durée de traitement est de l'ordre de 1 à 24 heures et les réactions sont effectuées à des températures de 50 à 100 C.

Tableau III.4 – Fiche identification aux propriétés de l'hydroxyde de sodium

Le nom	Hydroxyde de sodium
La formule chimique	NaOH
Le poids moléculaire	40g/mol
Point d'ébullition	1390 °C
Point de fusion	318 °C
La densité	2.1 g/ml (25 °C)
la pression de vapeur	2.67Kps (953°C)
La température de stockage	ambien
solution de poids	99%

La carapace déprotéinée est rincée avec de l'eau du robinet pour éliminer les composants basiques, ensuite rincée avec l'eau distillée jusqu'à atteindre le pH 7,0 et séchée à l'étuve, son poids aussi a été noté.

Tableau III.5 – Différentes expériences de l'étape de déprotéinisation

La déprotéinisation						
N° de déprotéinisation	N°de déminéralisation	T (°C)	C(M)	t(h)	m (g)	V(ml)
1	15	50	0.4	24	2	20
2	2	50	3	1	1	10
3	7	50	3	24	2	20
4	4	75	1.7	24	2	20
5	14	75	3	24	1	10
6	15	75	0.4	24	1	10
7	2	100	3	1	1	10
8	3	100	3	24	2	20
9	11	100	1.7	24	1.05	10.5



Figure III.8 – Les différents expériences de l'étape de déprotéinisation

3/Etape de désacétylisation : Le chitosane est produit par une désacétylation partielle de la chitine dans une solution d'hydroxyde de sodium à des concentrations variables de 7.5 à 14 mol/l. et les températures sont effectuées de 60 à 120 C pendant 1h :30min à 2 heures. Le produit final est rincé avec l'eau du robinet pour éliminer les composants basiques et après rincée avec l'eau distillée et séchée à l'étuve.

Tableau III.6 – Les différentes expériences de l'étape de désacétylisation

La désacétylisation						
N° de désacétylisation	N°de déprotéinisation	T (°C)	C(M)	t(h)	m (g)	V(ml)
1	1	60	14	1.5	2	20
2	2	60	14	2	2	20
3	8	90	10.75	1.75	2	20
4	3	90	14	1.75	2	20
5	7	120	14	2	2	20
6	6	120	14	2	2	20



Figure III.9 – Les différentes expériences de l'étape de désacétylisation

D'autres expériences supplémentaires

Tableau III.7 – Les différentes expériences de l'étape de désacétylisation (supplémentaires)

La désacétylisation						
N° de désacétylisation	N°de déprotéinisation	T (°C)	C(M)	t(h)	m (g)	V(ml)
1	2	60	12.5	4.5	2	20
2	2	60	12.5	6.5	2	20
3	5	90	12.5	18	2	20

III.3.2.b L'extraction de chitosane en deux etape(déprotéinisation +désacétylation)



Figure III.10 – L'expérience de l'étape de désacétylisation + déprotéinisation

Tableau III.8 – Les différentes expériences de l'étape de déprotéinisation+ désacétylisation

La désacétylisation + La déprotéinisation						
N° de désacétylisation	N°de déprotéinisation	T (°C)	C(M)	t(h)	m (g)	V(ml)
1	14	80	7.5	2	1	20
2	5	80	10.5	1.5	2	20
3	14	80	12.5	1.5	2	20
4	14	80	14	1.5	2	20
5	14	80	12.5	18	1	10
6	14	50	14	18	1	10

III.3.2.c Extraction du chitosane par microonde

Dans cette méthode, le chauffage conventionnel a été remplacé par le chauffage par microondes dans tout le processus.

1/ déminéralisation : dans cette étape, l'échantillon est chauffé dans un four à microondes a une puissance comprise entre 90 et 360 W. Les carapaces ont été déminéralisée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 37%. Avec un rapport solide, solvant 1/10.

Tableau III.9 – Les différentes expériences de l'étape de déminéralisation par microonde

La déminéralisation					
N°d'ex	C(M)	t(min)	power(W)	m(g)	V(ml)
1	1.5	4	90	5	50
2	1.5	8	160	1.5	15
3	1.5	8	160	1.5	15
4	0.5	4	360	2.5	25
5	15	8	360	5	50
6	3	6	360	3	30



Figure III.11 – L'expérience de déminéralisation par microonde

2/Déprotéinisation + désacétylation : ont été déprotéinisé et désacétylé les carapaces à l'aide d'une solution basique NaOH et chauffé dans un microonde a une puissance comprise entre 90 et 360W. Pendant 6 a 12 min.

Tableau III.10 – Les différentes expériences de l'étape de déprotéinisation+ désacétylation par microonde

La déprotéinisation+ La desacétylisation					
N°d'ex	C(M)	t(min)	power(W)	m(g)	V(ml)
1	14	12	90	2	20
2	14	10	120	2	20
3	14	8	90	2	20
4	10	10	360	2.5	25
5	12	8	360	5	50
6	14	6	36	3	30
7	17	120	14	2	20

III.4 Les tests

III.4.1 test des sels minéraux

L'étape de déminéralisation est une absorption de la solution acide selon la réaction suivante :



Selon cette réaction chimique, nous avons vérifié la présence des sels minéraux par les méthodes suivantes.

- La première méthode : Dans un tube à essai, nous avons mis une quantité de poudre déminéralisée puis on a ajouté l'acide (HCl). Le tube a été fermé par un ballon. Et La solution a été mélangée pendant 5 min, si on remarque le gonflement de ballon, cela indique la libération de dioxyde de carbone (CO₂).



Figure III.12 – Test de dioxyde de carbone

- La deuxième méthode

Cette méthode est basée sur la détection du dioxyde de carbone à l'aide de l'eau de chaux que nous avons préparée en filtrant 50 grammes d'hydroxyde de calcium avec 250 ml d'eau distillée, on met un peu du liquide transparent obtenu dans un bécher relié à un tuyau d'un côté et d'autre part par un bécher de double paroi qui contient une quantité de carapace déminéralisée et d'acide HCl (1/10) (p/v). En cas de turbidité de la chaux,

c'est la preuve du dégagement de gaz carbonique formé par l'ion de carbonate, comme montré dans la figure suivante :

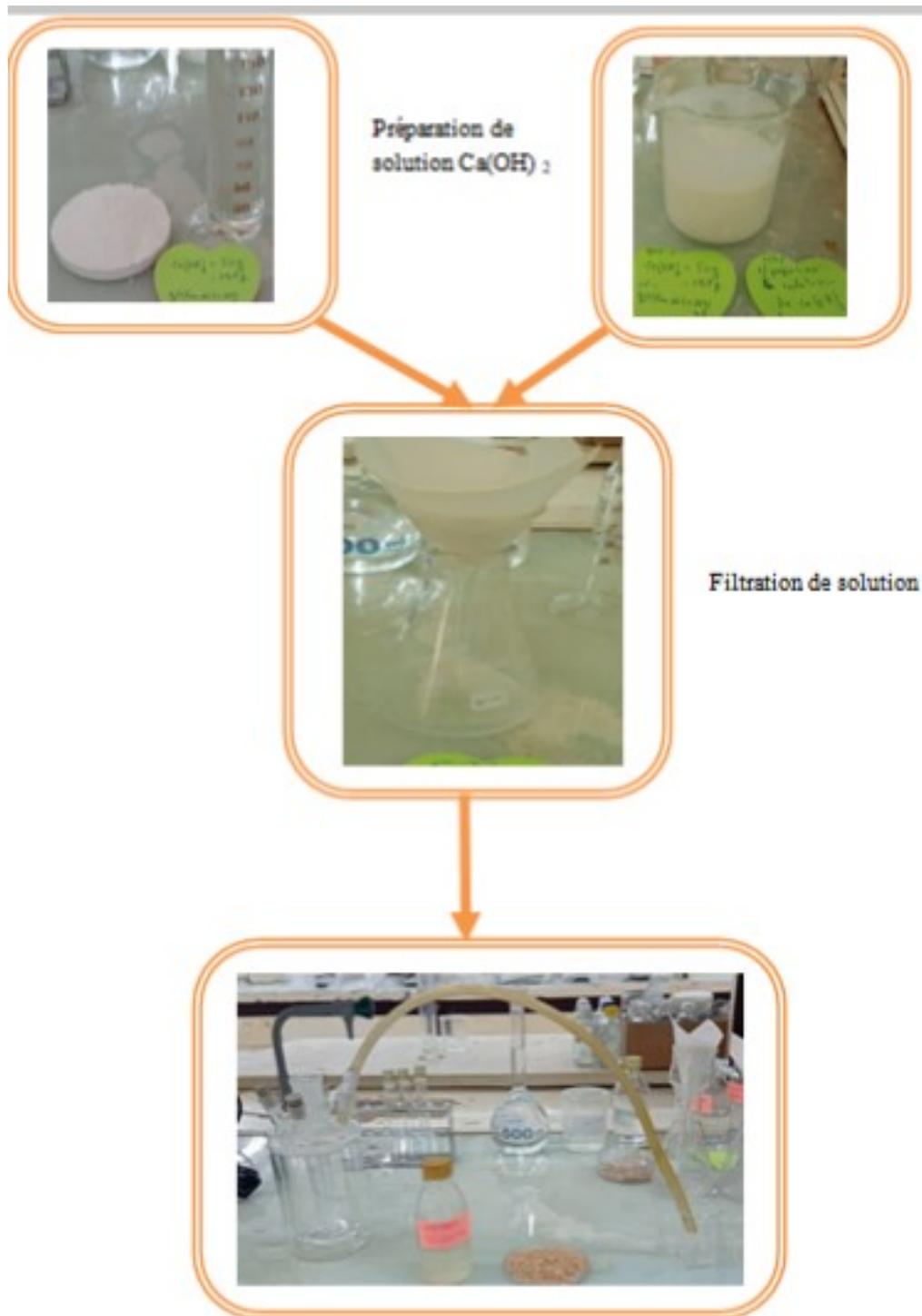


Figure III.13 – Protocole expérimental de vérification de CO_2

- La troisième méthode

Dans cette méthode, nous avons détecté l'ion calcium produit par la réaction du carbonate de calcium avec l'acide chlorhydrique à l'aide d'une solution de carbonate de sodium.

Lorsqu'il interagit avec cet ion, il forme un précipité blanc.



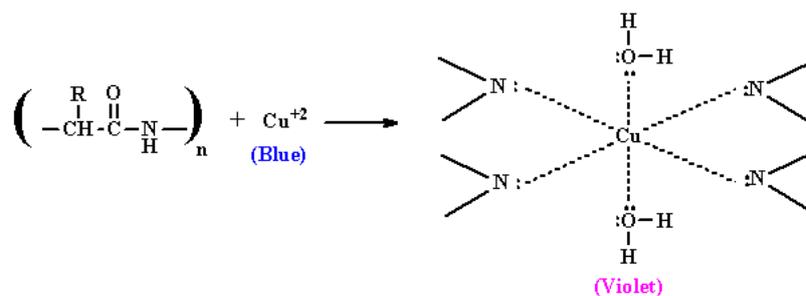
Figure III.14 – Test des ions de calcium

III.4.2 Test des protéines

Il existe de nombreuses méthodes de dosage des protéines comme la méthode de Lowry, méthode de bleu de Coumassie, méthode de Kejdahl et méthode du biuret qui dépendent généralement des différentes propriétés spectroscopiques ou de réactivité des acides aminés qui composent les protéines. Le choix dépend des besoins et des propriétés recherchées : fiabilité, sensibilité, vitesse, taille de l'échantillon, récupérable de l'échantillon après dosage, présence de substances interférentes dans l'échantillon.

Dans notre expérience, nous avons utilisé le réactif de Biuret, malgré le fait que même si cette méthode est peu sensible (1-20 mg), mais il est considéré comme le moins cher pour les autres réactifs.

Dans cette méthode les protéines réagissent avec les ions cuivre pour former un composé bleu violet dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de la protéine. Cette coloration varie également en fonction de la nature des protéines à doser, de l'alcalinité du milieu, de la concentration en sulfate de cuivre et de la température.



On met une petite quantité de chitine à tester dans un tube à essai avec 1 ml de soude à 0.4 M puis on joute quelque goutte de solution du sulfate de cuivre 1%. Le test est positif si une coloration violette plus ou moins sombre apparaît.



Figure III.15 – Le protocole expérimental de test des protéines

III.4.3 Test de gélification

La gélification du chitosane est la préoccupation la plus importante dans cette étude, pour vérifier ce test, on mélange une masse de chitosane dans une solution diluée d'acide acétique 0.1 M (chaque 0.5 de chitosane dans un 50 ml d'acide acétique diluée) sous agitation pendant une heure.



Figure III.16 – Le protocole expérimental de test de gélification

III.5 Techniques de caractérisation

III.5.1 Détermination du degré d'acétylation

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est l'une des techniques les plus simples pour étudier la composition et la structure des matériaux comme la chitine pour distinguer la forme alpha (Duarte et al. 2002 ; Cardenas et al. 2004) et parfois pour déterminer le degré d'acétylation (Einbu, 2007 ; Ng et al. 2006).

Nous pouvons déterminer le degré d'acétylation en utilisant la spectroscopie FTIR qui est basée sur le rapport des régions entre des bandes distinctes de N-acétylglucosamine, glucosamine ou chitine. Plusieurs formules ont été proposées, selon les études (Voire le tableau) :

Tableau III.11 – Exemples des relations employées pour déterminer le DA via la spectroscopie FT-IR [8]

Formule	Source
A_{1550}/A_{2878}	Sannan et al. 1978
A_{1655}/A_{2867}	Miya et al. 1980
A_{1655}/A_{3450}	Moore et al. 1980 ; Domszy et al. 1985
A_{1554}/A_{879}	Miya et al. 1985
A_{1554}/A_{3450}	Baxter et al. 1992, Roberts et al. 1992
$(A_{1655} + A_{1630})/A_{3450}$	Shigemasa et al. 1996
A_{1626}/A_{2877}	Duarte et al. 2002

III.5.2 Détermination du degré de désacétylation

Le degré desacétylation est considéré comme l'une des caractéristiques les plus importantes du chitosane qui doit être étudiée, car il affecte grandement sur les autres propriétés autres. Le degré desacétylation peut être calculé à l'aide de l'appareil à résonance magnétique nucléaire ou spectroscopie infrarouge , en appliquant les équations suivantes :

- $DA = (A_{1320}/A_{1420}) \cdot (0.3192 * 100)$ [8]
- $DA = 31.92 (A_{1320}/A_{1420}) - 12.20$
- $DA = 100 - (A_{1655}/A_{3450}) (100/1.33)$
- $(A_{1320}/A_{1420}) = 0.3822 + 0.03133 DA$ *J. Brugnerotto et al. 2001* [39].

avec $DDA = 100 - DA$

A_{1320} : absorbance à 1320cm^{-1} correspondant à l'amide III

A_{1420} : absorbance à 1420cm^{-1} correspondant à la déformation symétrique de CH_3 et CH_2

III.5.3 spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie est une méthode d'analyse et d'identification (structurelle) la plus économique et précise. Un spectromètre IRTF comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant de la technique spectroscopique employée et le mode de mesures utilisé (réflexion

ou transmission).

- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre IRTF peut comporter un ou plusieurs détecteurs.

- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

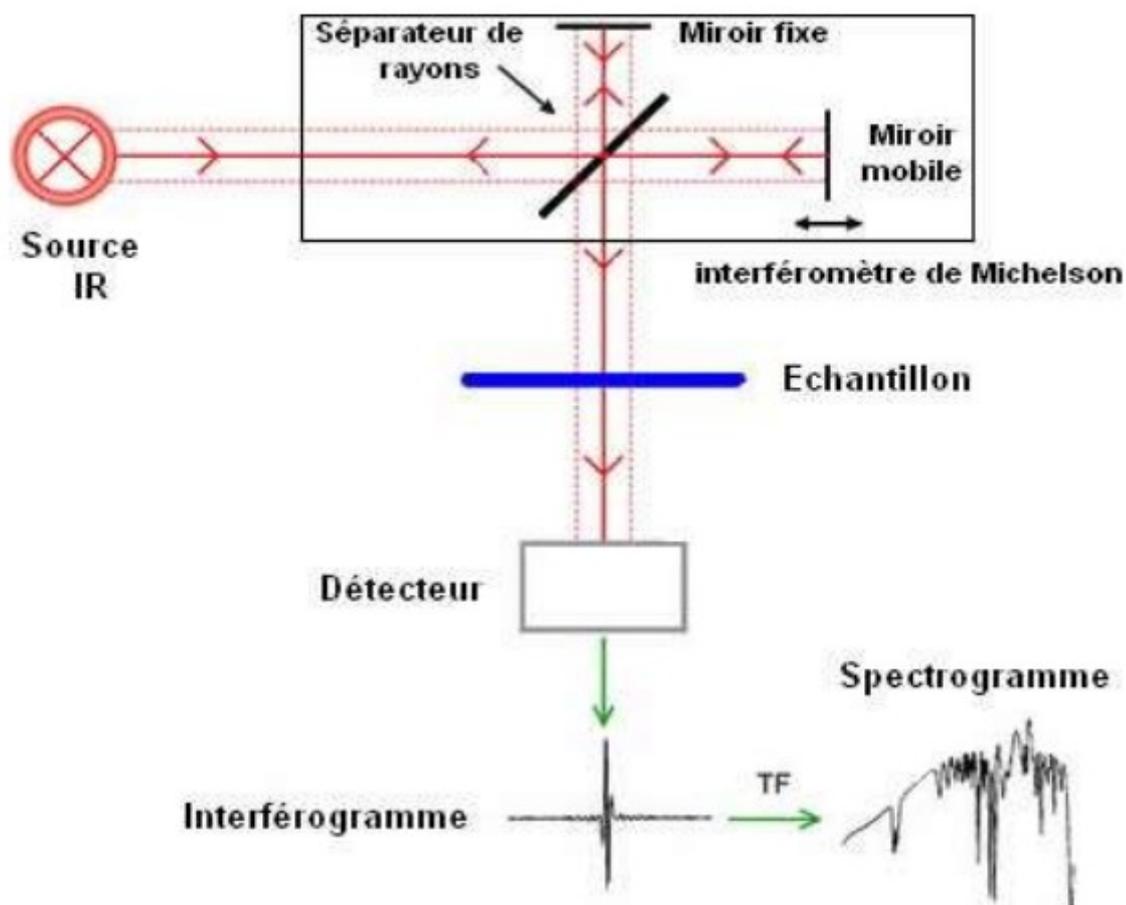


Figure III.17 – Schéma structurel de FTIR

III.5.3.a Echantillonnage

Les échantillons sont préparés par le broiage de 2mg du chitosane avec environ 120 mg du KBr. Le mélange est compacté sous presse pour former des pastilles qui vont être placées dans le spectromètre infrarouge (domaine de nombre d'ondes allant de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}).



Figure III.18 – Les étapes d’analyse de FTIR

III.5.4 Le poids moléculaire

La deuxième caractéristique la plus importante est le poids moléculaire, la détermination du PM qui nécessite la dissolution du polymère peut être effectuée par chromatographie par pénétration de gel (chromatographie d’exclusion stérique CES) ou par des mesures de viscosité, et la valeur du poids moléculaire dépend étroitement du procédé[40].

III.5.5 Le rhéomètre

Un rhéomètre est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie (du grec rheo, couler et logos, étude) d’un fluide, qui est l’étude de la déformation et de l’écoulement de la matière sous l’effet d’une contrainte extérieure. Il applique un cisaillement à l’échantillon. Généralement de faible dimension caractéristique (très faible inertie mécanique du rotor), il permet d’étudier fondamentalement les propriétés d’écoulement d’un liquide, d’une suspension d’une pâte, etc., en réponse à une force appliquée.



Figure III.19 – Un rhéomètre

III.5.5.a Préparation des échantillons

Les solutions de chitosane ont été préparées, en solubilisant les chitosanes dans une solution d'acide acétique (1% m).

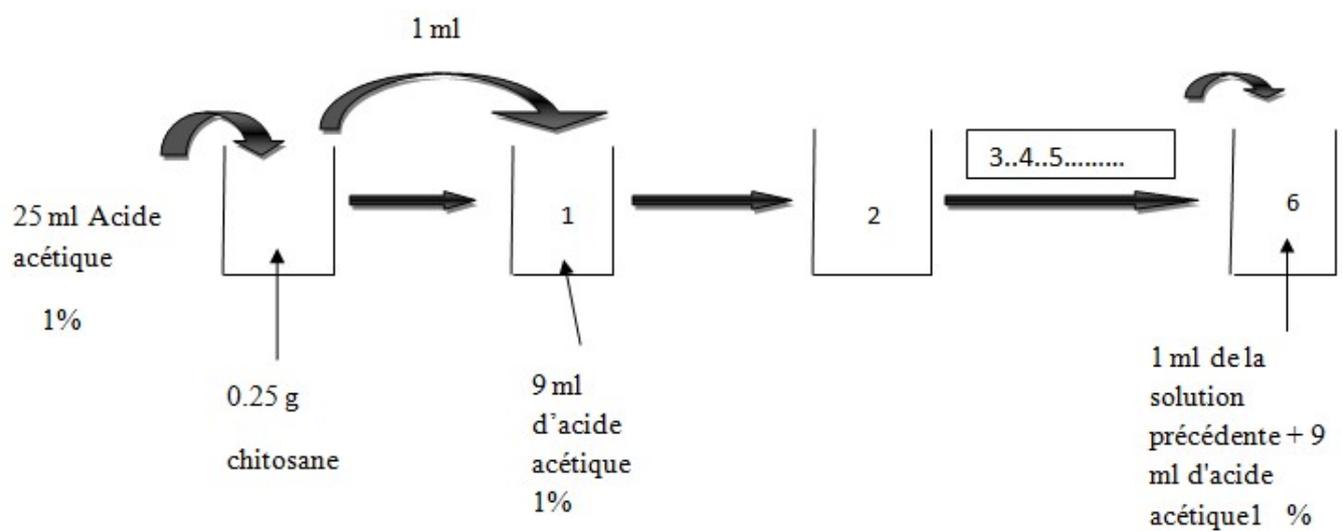


Figure III.20 – Préparation des échantillons

III.5.5.b Méthode de calcul du poids moléculaire

Le poids moléculaire est calculé après obtention de la viscosité par mesure réologique à l'aide de la formule suivante :

η intrinsèque = $K.M^\alpha$ avec K et α sont des constantes ou :

$$K = 1,83 \times 10^{-3}$$

$$\alpha = 0,93$$

M = Poids moléculaire.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Inoduction

Dans ce chapitre , nous présentons tous les résultats obtenus, dans les tests des sels minéraux et des protéines, en plus du degré de désacétylation et du poids moléculaire, avec une discussion sur l'effet de la concentration, de la température et du ainsi que l'expérience regroupant les deux étapes (l'étape de déminéralisation et déprotéinisation) sur les les caractérisation du chitosane (% DDA et PM).

IV.2 Résultat du test des sels minéraux

La détection de dioxyde de carbone et d'ions calcium nous a permis de connaître la persistance ou la disparition des sels minéraux dans les carapaces déminéralisés, où nous avons résumé toutes les observations et résultats obtenus dans le tableau suivant :

Les résultats obtenus ont montré que chaque paramètre affecte la déminéralisation des carapace ,le facteur de concentration affecte grandement la rupture des liaisons entre la chitine et les sels minéraux, car les liaisons ne peuvent être rompues que lorsque leur valeur est supérieure ou égale à 1M , dans un temps d'au moins trois heures, à une température de 25 à 50 °C allant d'une condition qui ne dépasse pas cinquante degrés parce que ce n'est pas bon pour l'environnement, et à partir de là, nous concluons que chaque facteur affecte sur le processus d'élimination des sels minéraux

Tableau IV.1 – Résultat des tests des sels minéraux

N°d'exp	m ap	La 1er méthode	la 2eme méthode	La 3eme méthode	les résultats
1	7.3	Libération de CO ₂	L'eau de chaux devient trouble	Formation d'un précipité blanc	les sels sont partiellement éliminés
2	10.25	Libération de CO ₂	L'eau de chaux devient un peu trouble	Formation d'un précipité blanc	Les sels sont partiellement éliminés
3	5.7	Aucune émission de CO ₂	aucun changement	Pas de formation de précipité	Les sels sont totalement éliminés
4	7.5	Aucune émission de CO ₂	aucun changement	Pas de formation de précipité	Les sels sont totalement éliminés
5	6,12	Aucune émission de CO ₂	aucun changement	Pas de formation de précipité	les sels sont totalment éliminés
6	8.10	Libération de CO ₂	L'eau de chaux devient un peu trouble	Formation d'un précipité blanc	les sels sont partiellement éliminés
7	5.8	Aucune émission de CO ₂	aucune changement	Pas de formation de précipité	Les sels sont totalement éliminés
8	5.6	Aucune émission de CO ₂	Aucune changement	Pas de formation de précipité	Les sels sont totalement éliminés
9	5.8	Aucune émission de CO ₂	aucun changement	Pas de formation de précipité	les sels sont totalement éliminés
10	5.3	Aucune émission de CO ₂	aucun changement	Pas de formation de précipité	les sels sont totalement éliminés
11	6.4	Aucune émission de CO ₂	aucun changement	Pas de formation de précipité	les sels sont totalement éliminés
12	9.2	Libération de CO ₂	L'eau de chaux devient un peu trouble	Formation d'un précipité blanc	les sels partiellement éliminés
13	8	Libération de CO ₂	L'eau de chaux devient un peu trouble	Formation d'un précipité blanc	les sels sont partiellement éliminés
14	5.7	Aucune émission de CO ₂	aucune changement	Pas de formation de précipité	les sels sont totalement éliminés
15	5.5	Aucune émission de CO ₂	aucun changement	Pas de formation de précipité	les sels sont totalement éliminés
16	5	Aucune émission de CO ₂	aucune changement	Pas de formation de précipité	les sels sont totalement éliminés
17	1.48	Libération de CO ₂	L'eau de chaux devient trouble	Formation d'un précipité blanc	les sels sont partiellement éliminés
18	1.2	Libération de CO ₂	L'eau de chaux devient un peu trouble	Formation d'un précipité blanc	les sels sont partiellement éliminés



Figure IV.1 – Résultat de degagement de CO₂



Figure IV.2 – carapace déminéralisée + les sels minéraux

IV.2.1 Influence des paramètres sur la perte de masse des carapaces

À travers différents histogrammes (voir les figures IV.3 ,IV.4 ,IV.5), la perte de la masse des carapaces de crevettes déminéralisées a été étudiée en fonction du temps (3 h, 4,5 h et 6 h) et de concentration (0,5,1,5 et 2,5 M) à une température constante (25°C,37°C et 50°C) pour chaque histogramme, en tenant compte des erreurs expérimentales représentées dans la perte de masse au cours du processus de lavage.

IV.2.1.a Influence de la concentration et du temps à la température de 25°C

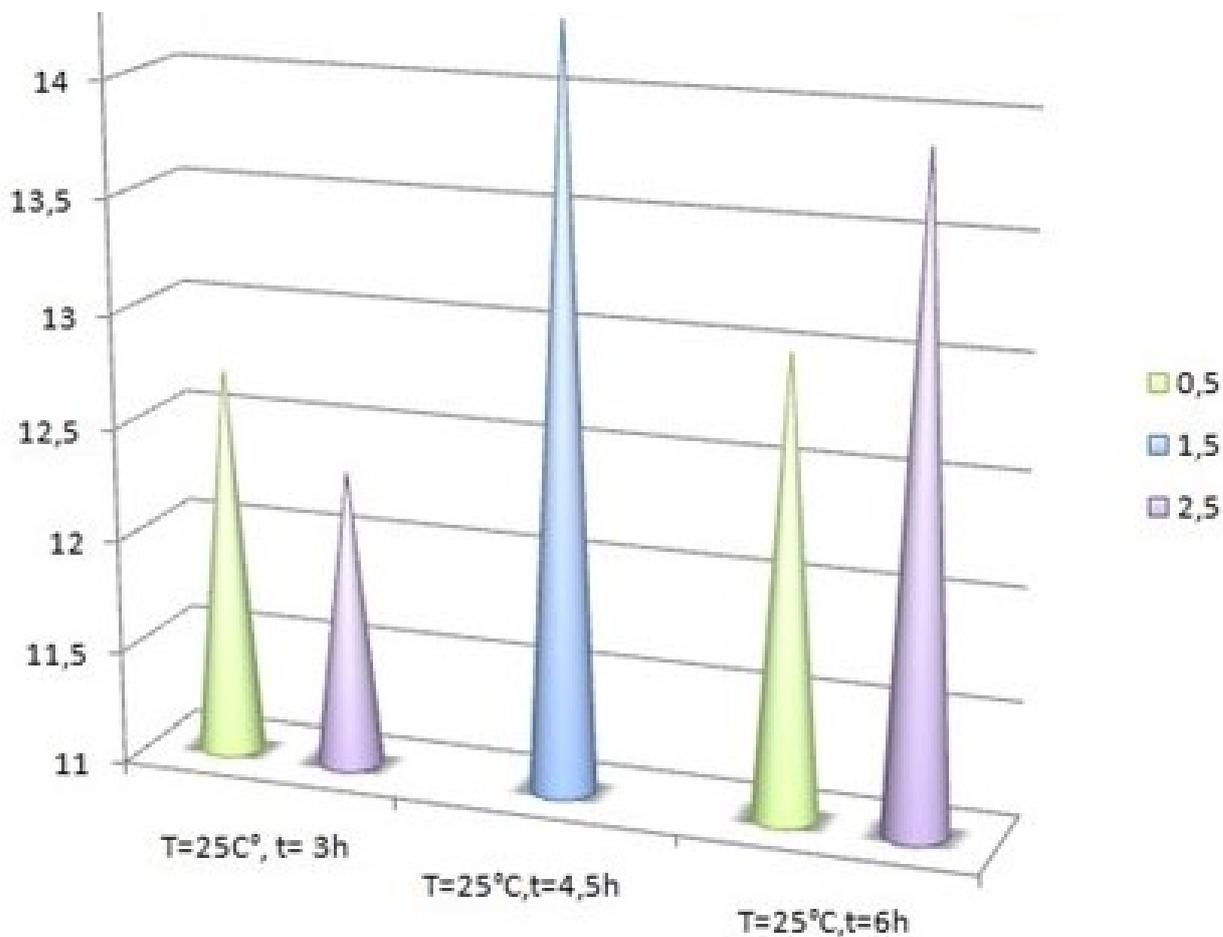


Figure IV.3 – La perte de masse de carapace en fonction de [HCl] et du temps à température 25°C

l'histogramme de la perte de masse en fonction du temps et de concentration à une température de 25°C montre que la valeur la plus élevée de perte de masse, estimée à 14.6g, a été obtenue à une concentration de 1,5 sur une période de 4.5h

C'est la preuve que, selon ces conditions, les sels ont été complètement enlevés.

IV.2.1.b Influence de la concentration et du temps à la température de 37°C

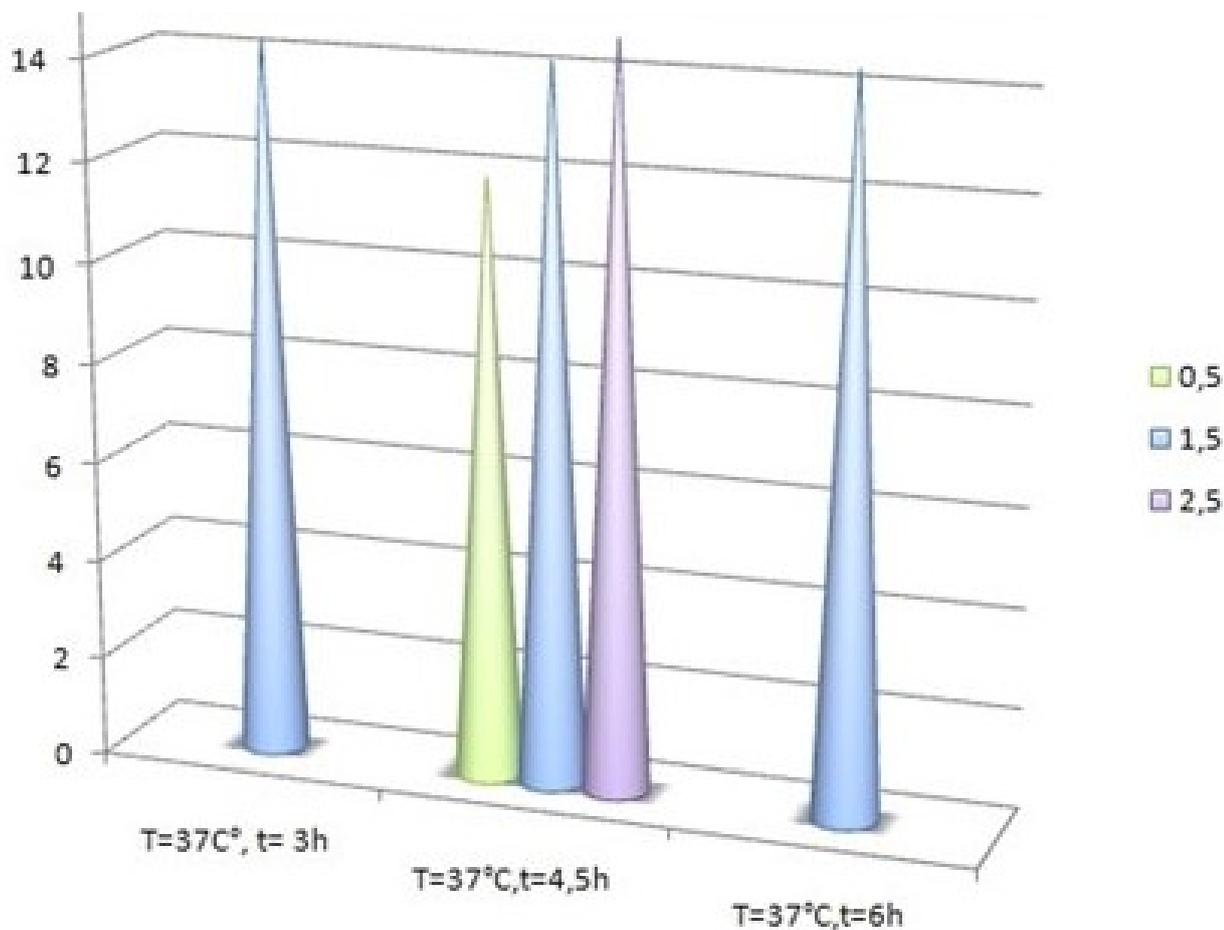


Figure IV.4 – La perte de masse de carapace en fonction de $[HCl]$ et du temps à la température 37 de °C

La deuxième histogramme à température de 37°C montre que la valeur la plus élevée de perte de masse, estimée à 14g, a été obtenue à une concentration de 1,5 sur une période de 6 heures.

C'est la preuve que, selon ces conditions, les sels minéraux ont été complètement enlevés.

IV.2.1.c Influence de la concentration et du temps à la températures de 50°C

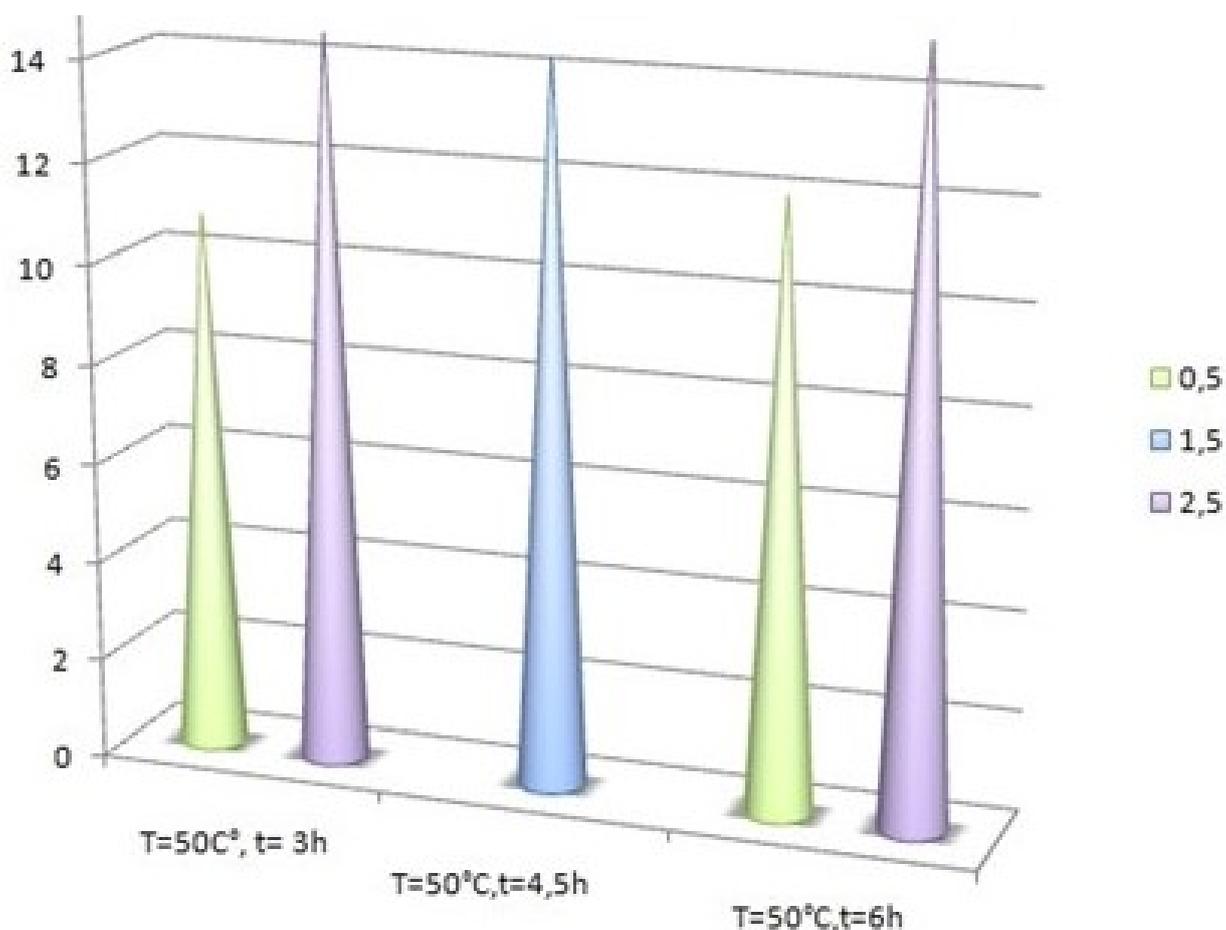


Figure IV.5 – La perte de masse de carapace en fonction de [HCl] et du temps à température 50°C

La troisième histogramme de la perdre de masse en fonction du à température de 50°C montre que la valeur la plus élevée de perte de masse, estimée à 14.3g, a été obtenue à une concentration de 2,5M pendant 6h

C'est la preuve que, selon ces conditions, les sels ont été complètement enlevés.

IV.3 Résultat du test des protéines

Le réactif de Biuret nous a permis de détecter les protéines dans les carapaces par la couleur obtenue. Plus la couleur était violette, preuve de la présence d'une forte concentration de protéines, et c'est ce que nous avons obtenu dans les expériences qui ont duré une heure. Quant à la couleur bleu ou vert, c'est la preuve de l'élimination des protéines des carapaces.

Tableau IV.2 – Les résultats de l'étape de déprotéinisation

N°d'exp	La masse après	Les remarques	Les résultats
1	0.59	La couleur de la solution n'a pas changé	Les protéines sont complètement éliminées
2	0.43	La couleur de solution est passés du bleu au violet claire	Les protéines sont partiellement éliminées
3	0.45	La couleur de la solution n'a pas changé	Les protéines sont complètement éliminées
4	0.63	La couleur de la solution n'a pas changé	Les protéines sont complètement éliminées
5	0.15	La couleur de la solution n'a pas changé	Les protéines sont complètement éliminées
6	0.64	La couleur de la solution n'a pas changé	Les protéines sont complètement éliminées
7	0.5	La couleur de la solution n'a pas changé	Les protéines sont complètement éliminées
8	0.9	La couleur de la solution n'a pas changé	Les protéines sont complètement éliminées
9	0.16	La couleur de solution est passés du bleu au violet claire	Les protéines sont partiellement éliminées

Les résultats obtenus ont montré que le facteur temps est le facteur principal à ce stade, car les protéines ne peuvent être éliminées qu'en un temps estimé à 24 heures.



Figure IV.6 – Les différentes couleurs obtenues par le test de biuret

Remarque : Au cours de notre expérience, nous avons montré que le liquide visqueux composé de protéines et de pigments obtenu après le processus de déprotéinisation est qu'à chaque fois et avec des conditions changeantes, il est d'une certaine couleur.

Ces résultats ont montré que la température affecte le processus de déprotéinisation et c'est ce qui a été observé dans notre expérience lorsque la température est changée et que les facteurs concentration et temps sont fixés.



Figure IV.7 – Les différentes couleurs de complexation protéine -pigment

IV.4 Résultats du test de gélification

Les résultats de l'expérience de dissolution du chitosane dans une solution diluée d'acide acétique sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 – Les résultats obtenus par test de gélification

N°d'exp	Les remarque
1	un gel très visque
2	un gel visque
3	un gel visque
4	un gel liquide

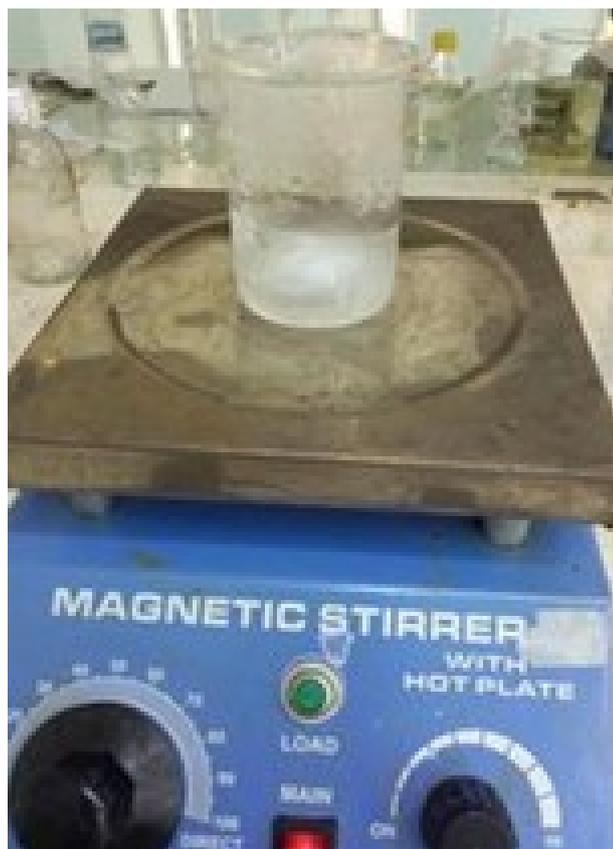


Figure IV.8 – l'opération de gélification

IV.5 Les analyses obtenus par FTIR

IV.5.1 Le degré d'acétylation de la chitine

La spectroscopie FTIR est utilisée pour déterminer le degré d'acétylation. Elle a donc été appliquée au produit (chitine) qui a été extrait de la carapce de crevette rouge par l'étape de déminéralisation (37°C, 1,5M, 3h) et ensuite par l'étape de déprotéinsation (50°C, 0,3M, 24h)

A travers ce graphe et par calcul de l'équation de MIYA et AL 1985(A1554/897), on obtient un degré d'acétylation de 86%

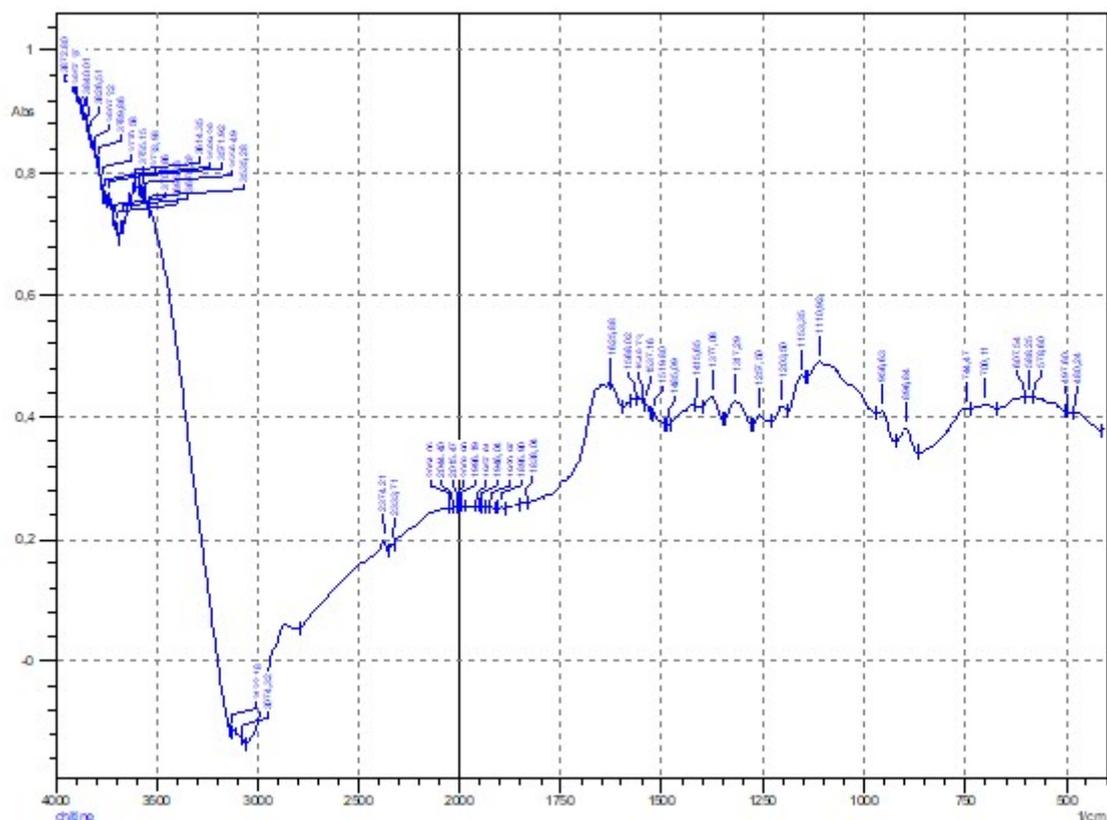


Figure IV.9 – Spectre FTIR de chitine

IV.5.2 Le degré désacétylation du chitosane

Les résultats des valeurs d'absorbance obtenue par projection sur les spectres FTIR ainsi que les pourcentage de degré désacétylation %DDA obtenus par l'application de différentes équations (voire chapitre III), sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau IV.4 – Les résultats de degré désacétylisation

N°exp	%DDA par Equation 1	%DDA par Equation 2	%DDA par Equation 3	%DDA par Equation 4
1	69.17	81.37	/	81.37
2	75.16	87.36	/	87.36
3	70.31	82.51	/	82.51
4	68.62	80.82	/	80.82
5	72.91	85.11	/	91.11
6	70.29	82.49	/	82.49

Nous avons constaté qu'il existe une différence de degré désacétylation entre les chitosanes obtenus qui peut s'expliquer par les différences de conditions pour chaque expérience

Les résultats obtenus par l'analyse FTIR montre que quand les conditions de deuxième étape ne sont pas suffisantes pour l'élimination totale des protéines, alors la soude dans la troisième étape élimine les résidus de protéines (réaction entre les liaison de chitine et le protéine) puis élimine le groupement acityle (réaction entre NaOH et groupement acityle), ce qui affecte sur le degré de désacétylation.

L'analyse des résultats à montre que le meilleur degré de désacétylation (87%) était obtenu pendant 2h pour une concentration de 14M cela est expliqué par le fait que le temps agit d'une part sur là de la solution alcaline à l'intérieur de la chitine et d'autre part sur l'énergie d'activation de la désacétylation.

Tableau IV.5 – Les résultats de degré désacétylisation des expériences spécifiques

N°exp	%DDA par Equation 1	%DDA par Equation 2	%DDA par Equation 3	%DDA par Equation 4
1	70.36	82.56	/	82.54
2	69.10	81.32	/	81.32
3	71.53	83.73	/	83.73

Tableau IV.6 – Les résultats du degré de désacétylisation des expériences déprotéinisation + désacétylation

N°exp	%DDA par Equation 1	%DDA par Equation 2	%DDA par Equation 3	%DDA par Equation 4
1	68.62	80.82	/	80.82
2	82.33	82.83	/	82.82
3	71.17	82.33	/	82.33
4	69.99	82.19	/	82.19
5	70.07	82.27	/	82.27
6	66.57	81.09	/	81.09

Pour la concentration de NaOH la plus faible (7,5 M), le pourcentage de désacétylation augmente à partir d'environ 80C, mais il reste faible même à 120C. Par contre, le degré de désacétylation augmente plus rapidement pour les concentrations de NaOH plus élevées (10 .75 ou 12.5 M).

L'analyse des résultats de la mesure du degré de désacétylation montre que celui-ci a augmenté approximativement de 16% (de 70% à 81% de DDA) à une concentration élevée de NaOH (10.75 mol/l) avec une température fixé a 80C. donc ces résultats vérifient que l'interaction de la concentration et le temps de réaction sont les principaux critères à prendre en compte pour la réaction de (déprotéinisation + désacétylation).

Nous notons dans l'expérience 3 et 4 que le degré de désacétylation est plus petit que l'expérience 2, bien que la concentration d'hydroxyde de sodium soit plus petite que leur concentration, et cela est dû à la présence de sels minéraux

Tableau IV.7 – Les résultats du degré de désacétylisation par microonde

N°exp	%DDA Equation 1	par	%DDA Equation 2	par	%DDA Equation 3	par	%DDA Equation 4	E
1	78.76		66		/		78	
2	79.19		67		/		79.20	
3	82.5		66.5		/		78.76	

La transformation de la chitine en chitosane a commencé à partir de 6 min à 10 min mais en utilisant les puissances 160 et 90 w respectivement.

Le DDA augmente avec l'augmentation de chauffage par microondes. La désacétylation de chitine sous irradiation microondes à 90 W et 160, nécessite une forte concentration de solution de NaOH (14mol/l). Nous avons réussi à produire un chitosane avec DDA 80% en utilisant une forte concentration (10 mol/l) en seulement 10 min.

IV.6 Poids moléculaire

Tableau IV.8 – Les résultats du poids moléculaire du chitosane

Echantillon	Poids moléculaire
Chitosane A	1119 KDA
Chitosane B	24135KDA
Chitosane C	1306KDA
Chitosane D	6753KDA
Chitosane E	1910KDA
Chitosane F	1199KDA

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la relation entre les caractérisations (degré de désacétylation et poids moléculaire) et les valeurs des paramètres de préparation du chitosane ,ce travail s'est concentré sur l'extraction de chitosane à haute qualité, en tenant compte de l'aspect économique.

À partir des résultats que nous avons obtenus, nous pouvons conclure ;

Tous les tests des sels minéraux ont montré que les meilleures conditions pour éliminer les sels étaient avec une concentration en acide chlorhydrique est 1,5 M à température 37°C pendant 3 h.

Le réactif de Biuret a montré que les protéines étaient complètement déprotéinisées à une concentration de 3 M d'hydroxyde de sodium à une température de 100°C, chauffant un temps estimé de 24 heures.

La chitine blanche a été obtenue sans blanchiment dans les conditions de déprotéinisation (100°C,3M,24h),(100°C, 1,7M, 24h).

Les conditions de l'étape de désminéralisation et de déprotéinisation affectent grandement sur le degré désacétylation.

L'interaction (NaOH/temps) est avérée avoir une grande influence sur l'augmentation du degré désacétylation .

La combinaison de l'étape de déprotéinisation et de désacétylation par une seule étape fournit des résultats comparables à ceux obtenus en trois étapes.

Le processus d'extraction du chitosane basé sur trois étapes a donné la valeur de degré de désacétylation la plus élevée estimée à 87% dans les conditions de désacétylation (T=60°C,C= 14mol/l et t=2 h) , tandis que son extraction en deux étapes a fourni un

degré d'acétylation de 82% dans les conditions de désacétylation ($T=80^{\circ}\text{C}$, $C=10.5\text{mol/l}$, $t=1.5\text{ h}$).

Les résultats obtenus ont confirmé que la méthode d'extraction au micro-ondes est plus rapide et plus efficace.

Principales perspectives :

- ✓ Préparation du chitosane en trois étape ;
 - ✓ Préparation du chitosane en deux étape ;
 - ✓ Préparation du chitosane par micro-onde ;
 - ✓ Caractérisation des produits obtenus ;
 - ✓ Analysé le degré désacétylation par différentes équations ;
-

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Fred J Davis. *Polymer chemistry : a practical approach*. Oxford University Press on Demand, 2004.
- [2] Ray Smith. *Biodegradable polymers for industrial applications*. CRC Press, 2005.
- [3] Hossein Yousefi, Sona Azad, Mahdi Mashkour, and Abolghasem Khazaeian. Cellulose nanofiber board. *Carbohydrate polymers*, 187 :133–139, 2018.
- [4] Jean-Luc Wertz. L'amidon et le pla : deux biopolymères sur le marché. *Note de Synthèse*, 2011.
- [5] Katarzyna Leja and Grażyna Lewandowicz. Polymer biodegradation and biodegradable polymers-a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19(2), 2010.
- [6] Pauline Fournier, Caroline R Szczepanski, René-Paul Godeau, and Guilhem Godeau. Chitosan extraction from *goliathus orientalis moser*, 1909 : Characterization and comparison with commercially available chitosan. *Biomimetics*, 5(2) :15, 2020.
- [7] Nedjma Labani and Sara Nafa. *Optimisation de la désacétylation chimique de la chitine par la méthode de surfaces de réponses*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri, 2015.
- [8] Xiaofei He, Kecheng Li, Rong Xing, Song Liu, Linfeng Hu, and Pengcheng Li. The production of fully deacetylated chitosan by compression method. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 42(1) :75–81, 2016.

- [9] Sabu Thomas, Dominique Durand, Christophe Chassenieux, and Parameswaranpillai Jyotishkumar. *Handbook of biopolymer-based materials : from blends and composites to gels and complex networks*. John Wiley & Sons, 2013.
- [10] Imen Hamed, Fatih Özogul, and Joe M Regenstein. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides) : A review. *Trends in food science & technology*, 48 :40–50, 2016.
- [11] Feisal Khoushab and Montarop Yamabhai. Chitin research revisited. *Marine drugs*, 8(7) :1988–2012, 2010.
- [12] A Tolaimate, J Desbrieres, M Rhazi, and A Alagui. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer*, 44(26) :7939–7952, 2003.
- [13] Keith J Saunders. *Organic polymer chemistry : an introduction to the organic chemistry of adhesives, fibres, paints, plastics and rubbers*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [14] Serge Etienne and Laurent David. *Introduction à la physique des polymères-2e éd.* Dunod, 2012.
- [15] Charles E Carraher Jr. *Introduction to polymer chemistry*. CRC press, 2012.
- [16] Annick Bécam, Julien Lalande, and J Le Hir. *Chimie organique*, 1997.
- [17] Robert O Ebewe. *Polymer science and technology*. CRC press, 2000.
- [18] Yves Gnanou and Michel Fontanille. *Organic and physical chemistry of polymers*. John Wiley & Sons, 2008.
- [19] Jacques Rault. *Les polymères solides : Amorphes, élastomères, semi-cristallins : Propriétés microscopiques et macroscopiques*. Cépaduès-éd., 2002.
- [20] Marc Carrega and Vincent Verney. *Matières plastiques-4e éd.* Dunod, 2017.
- [21] Michel Fontanille and Yves Gnanou. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, 2014.
- [22] Techniques de l'Ingénieur. *Traité plastiques et composites. Article AM*, 3512, 2000.
- [23] Naziha Zerdoumi. *Élaboration de composites à base de PEBD : étude des effets du taux de charges et des interactions à l'interface*. PhD thesis, 2018.

- [24] J Brandrup, EH Immergut, and Eric A Grulke. Polymer handbook. 1999.
- [25] Hans-Josef Endres and Andrea Siebert-Raths. Engineering biopolymers. *Eng. Biopolym*, 71148 :3–15, 2011.
- [26] Wertz JL. L’amidon et le pla : deux biopolymères sur le marché. *Wallone, Belgium*, 2011.
- [27] Delphine Rutot and Philippe Dubois. Les (bio) polymères biodégradables : l’enjeu de demain ? *CHIMIE NOUVELLE.*, (86) :66–74, 2004.
- [28] Ghizlane Boussatour. *Caractérisation diélectrique et thermique de films biopolymères pour l’électronique flexible haute fréquence*. PhD thesis, Lille 1, 2019.
- [29] Manas Chanda and Salil K Roy. *Industrial polymers, specialty polymers, and their applications*, volume 74. CRC press, 2008.
- [30] Rutot Delphine and Dubois Philippe. Les (bio) polymères biodégradables : l’enjeu de demain. *Chimie nouvelle*, 22(86) :10, 2004.
- [31] Sabu Thomas, Neethu Ninan, Sneha Mohan, and Elizabeth Francis. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNs*. CRC press, 2012.
- [32] Karine Le Roux. *Purification de la chitine par hydrolyse enzymatique à partir de co-produits de crevette *Penaeus vannamei*. Caractérisations des produits et optimisation du procédé*. PhD thesis, Université de Nantes, 2012.
- [33] C Beaulieu. Les effets multiples du chitosane. *Phytothérapie*, 5(1) :38, 2007.
- [34] Ouerdia Lefki and Fatma Nezloui. *Optimisation de la production de la biomasse fongique par plan composite centré (PCC). Extraction des polysaccharides*. PhD thesis, UMMTO, 2018.
- [35] Wei Wang and Deshi Xu. Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation. *International journal of biological macromolecules*, 16(3) :149–152, 1994.
- [36] Zo Randriamahatody. *Valorisation biotechnologique des co-produits de crevette : utilisation de la protéolyse enzymatique pour des applications avicoles à Madagascar*. PhD thesis, Université d’Antananarivo, 2011.

- [37] Ariane Tremblay. Valorisation écoresponsable d'eaux de cuisson de crustacés pour le développement d'ingrédients bioalimentaires. 2018.
- [38] Andrew B Hughes. *Amino acids, peptides and proteins in organic chemistry, analysis and function of amino acids and peptides*, volume 5. John Wiley & Sons, 2013.
- [39] J Brugnerotto, J Lizardi, FM Goycoolea, W Argüelles-Monal, J Desbrieres, and M Ri-naudo. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42(8) :3569–3580, 2001.
- [40] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot, George AF Roberts, and Eric Guibal. *Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application*. Presses Univ. Franche-Comté, 2009.

ANNEXES A

Les logiciels utilisés dans ce mémoire :

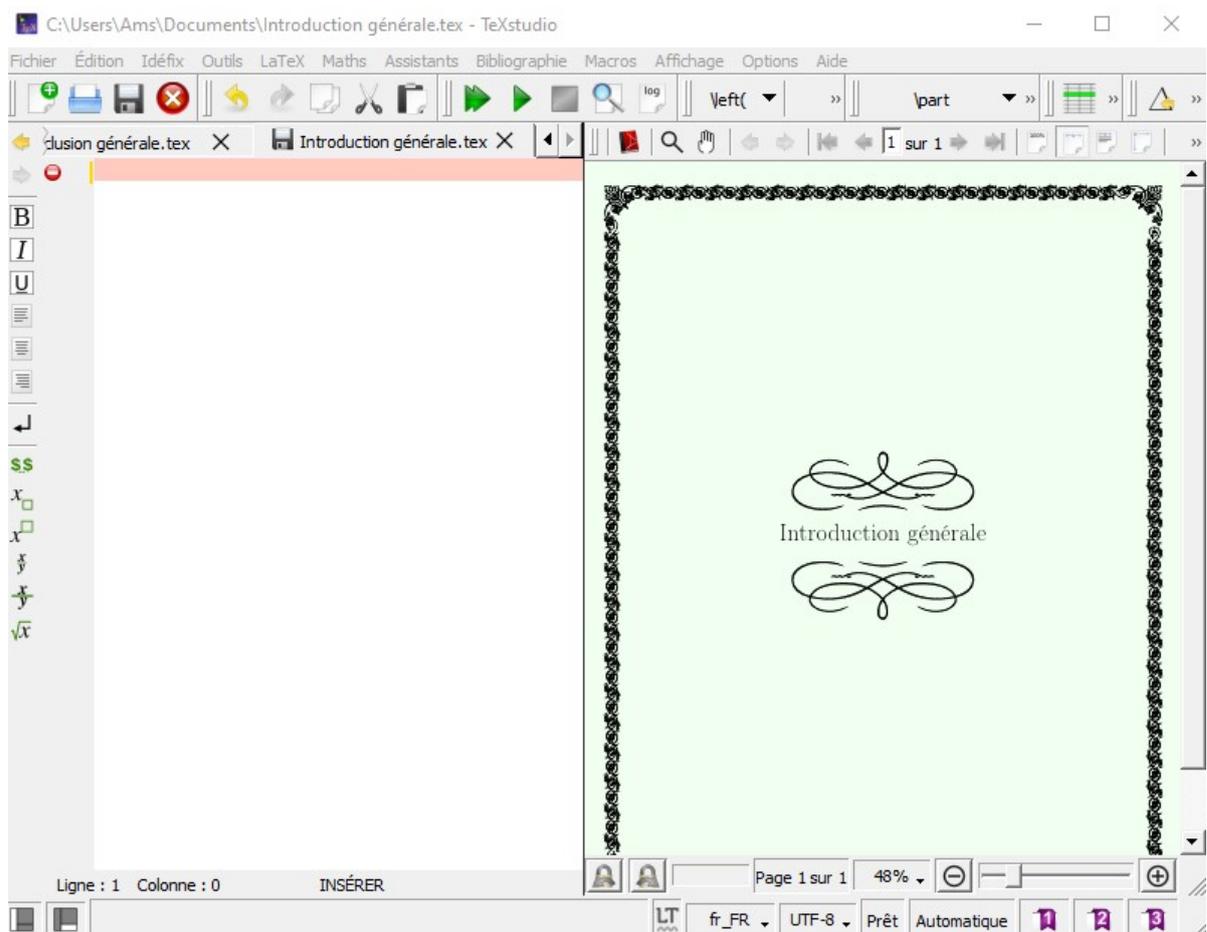


figure :Logiciel Latex

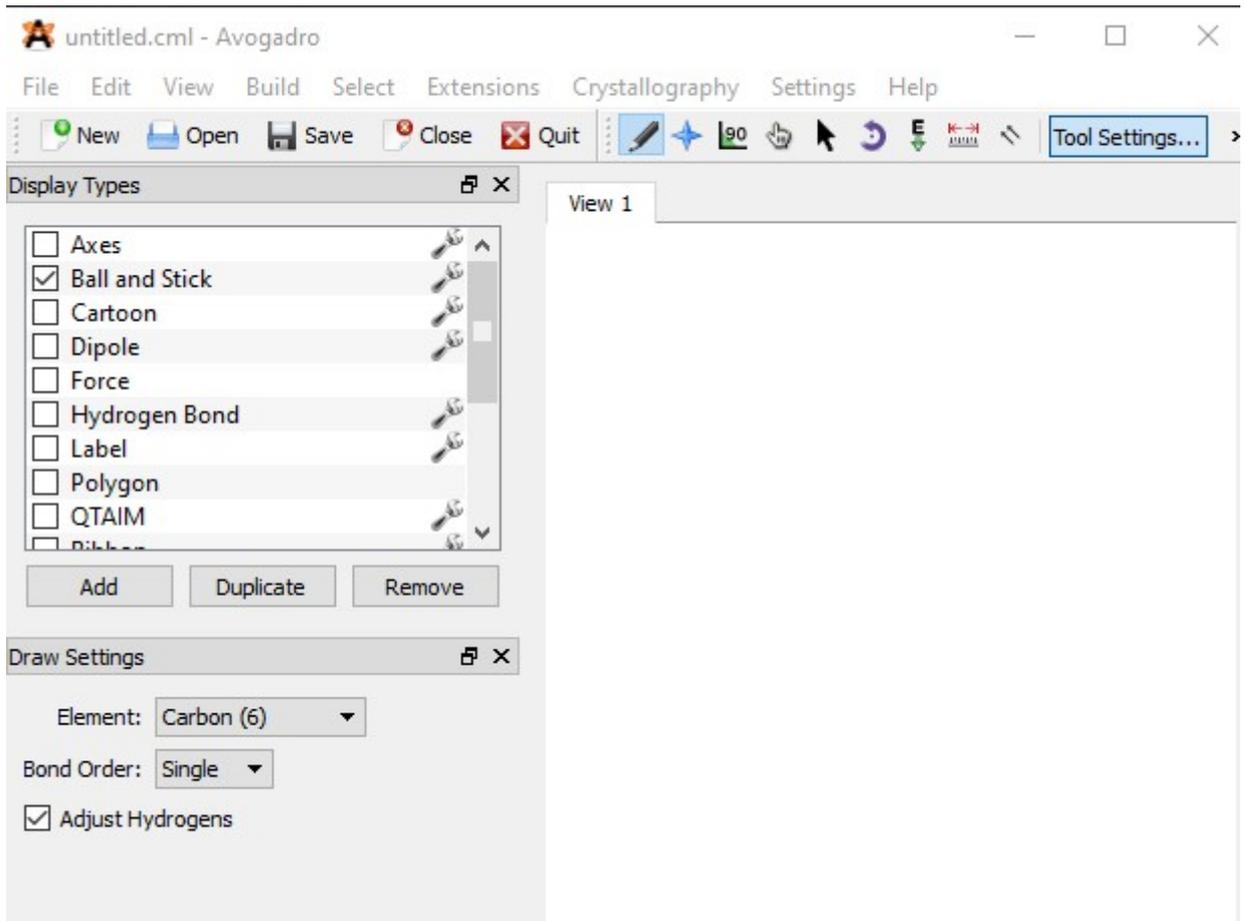
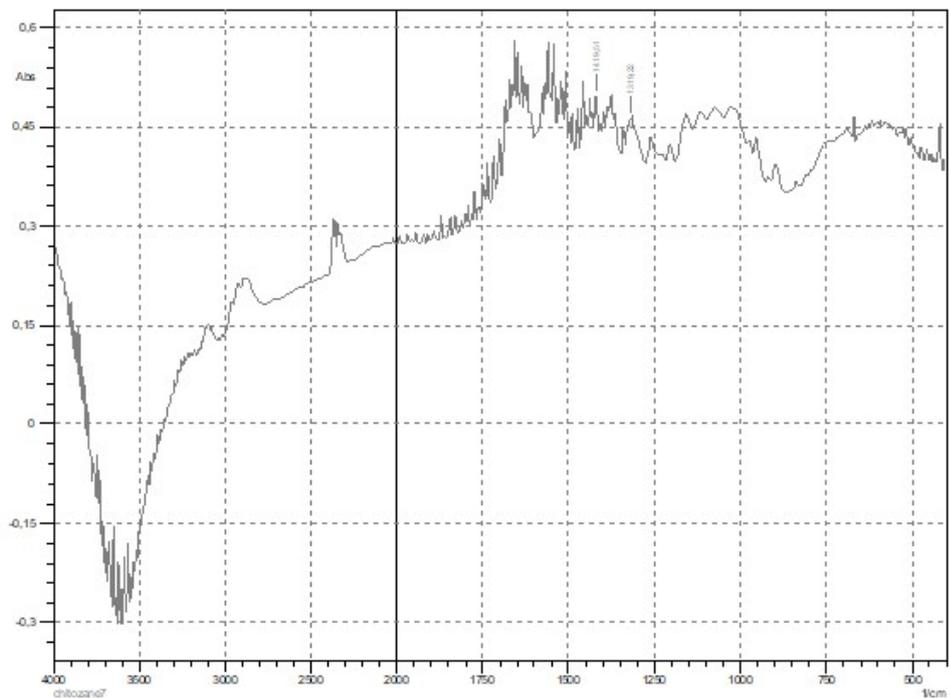


figure :Logiciel Avogadro

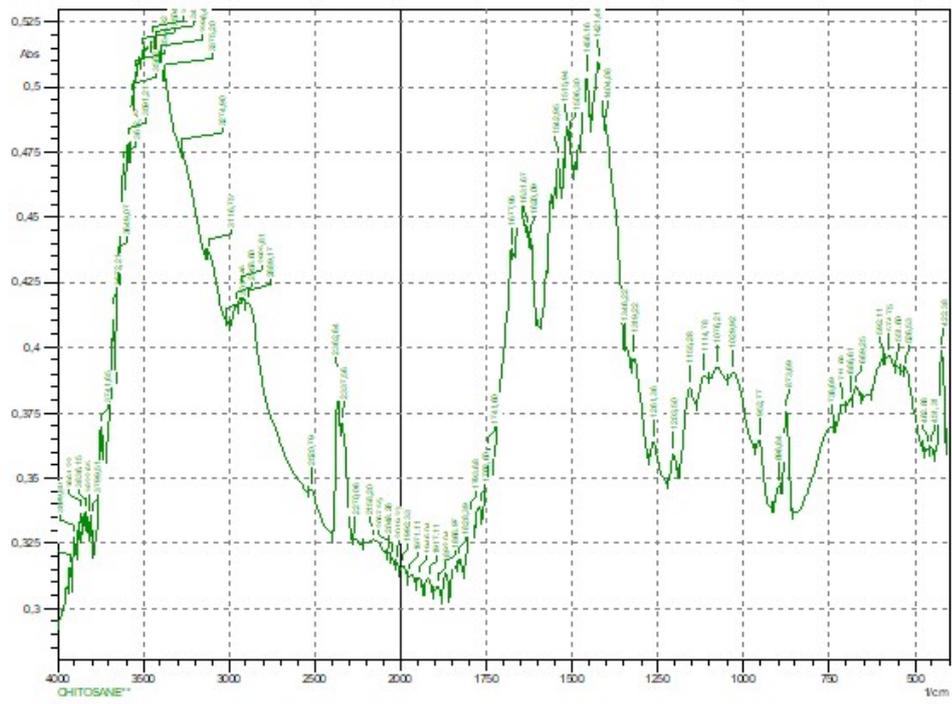


Logiciel Desing-Expert 12

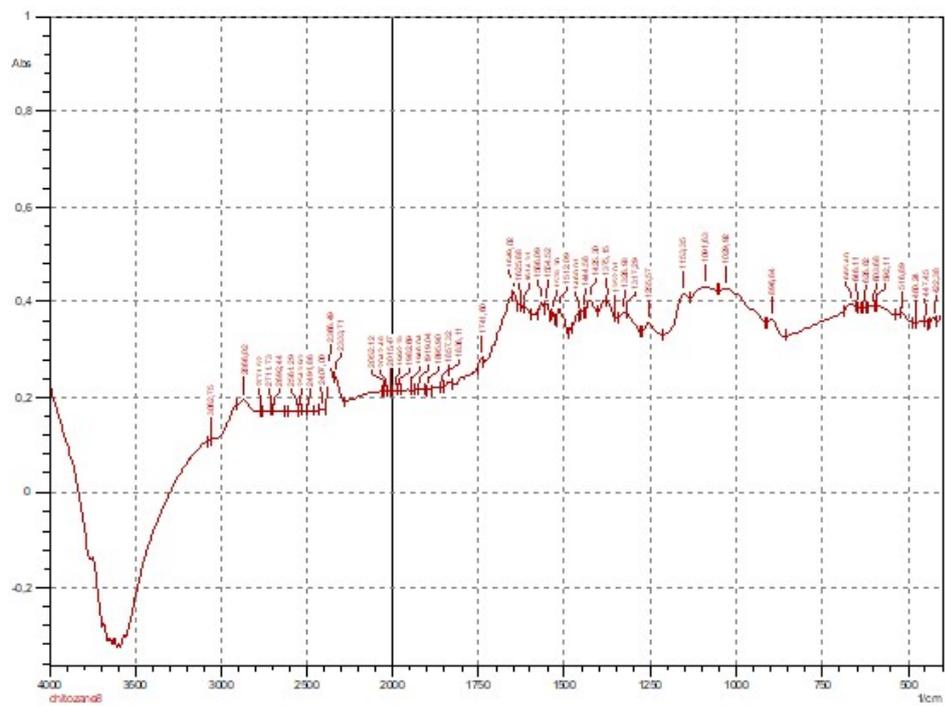
Les spectre IR du chitosane préparé



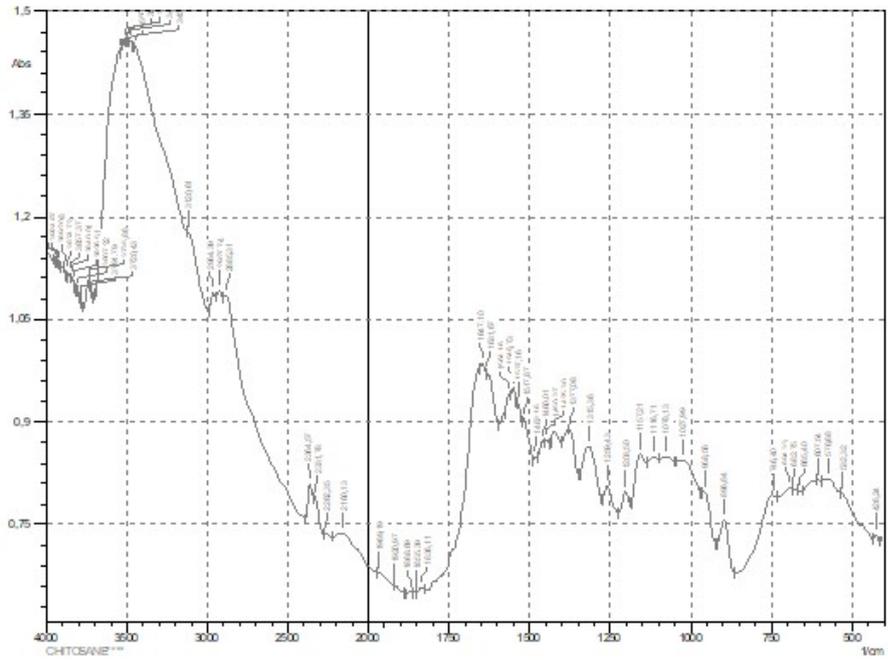
Chitosane 1



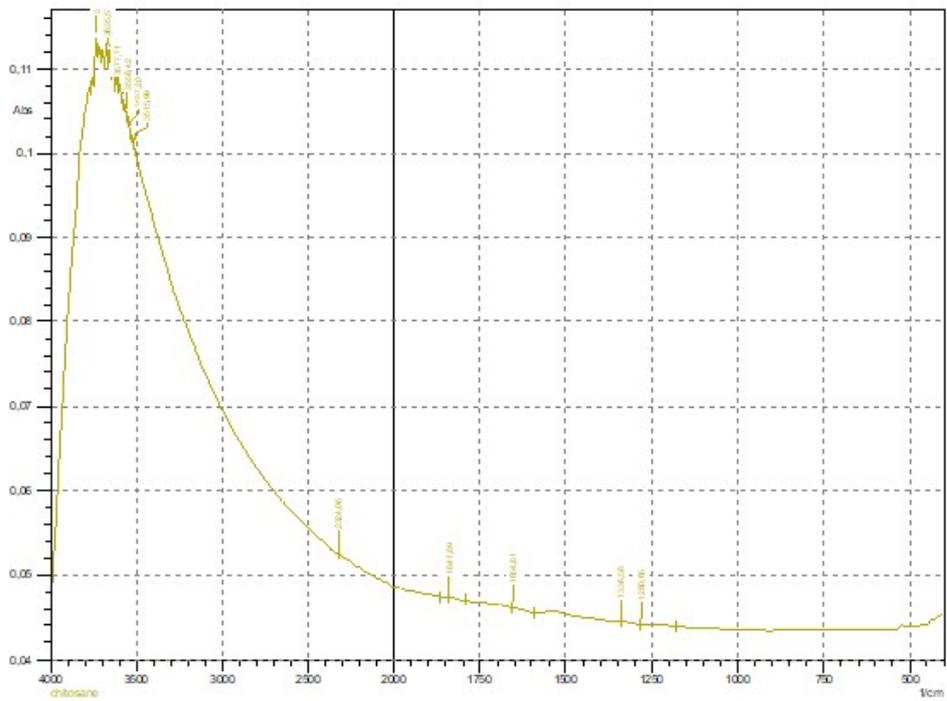
Chitosane 2



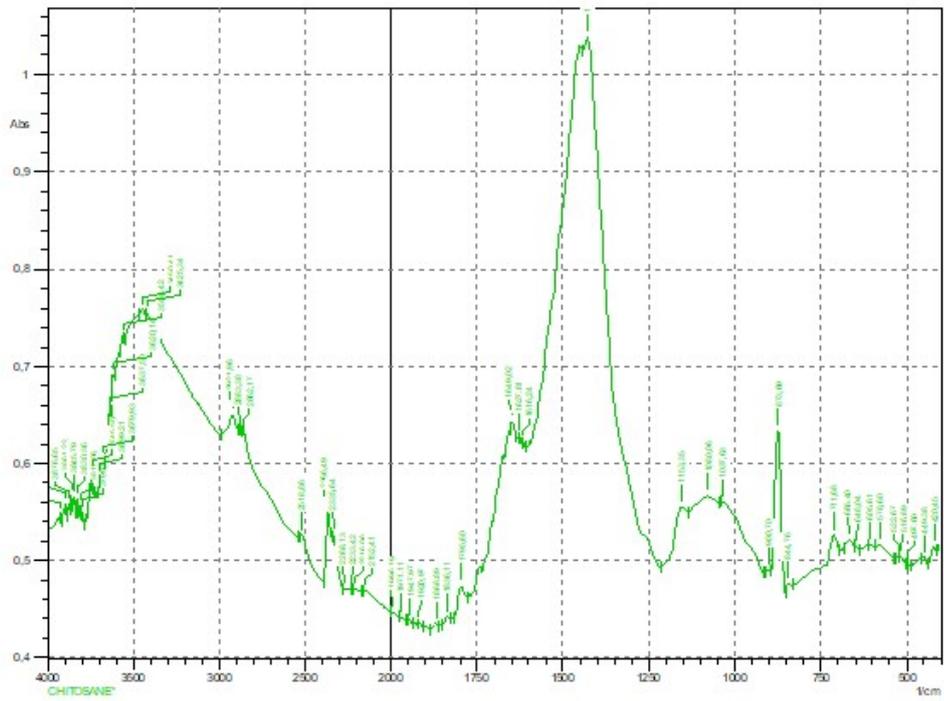
Chitosane 3



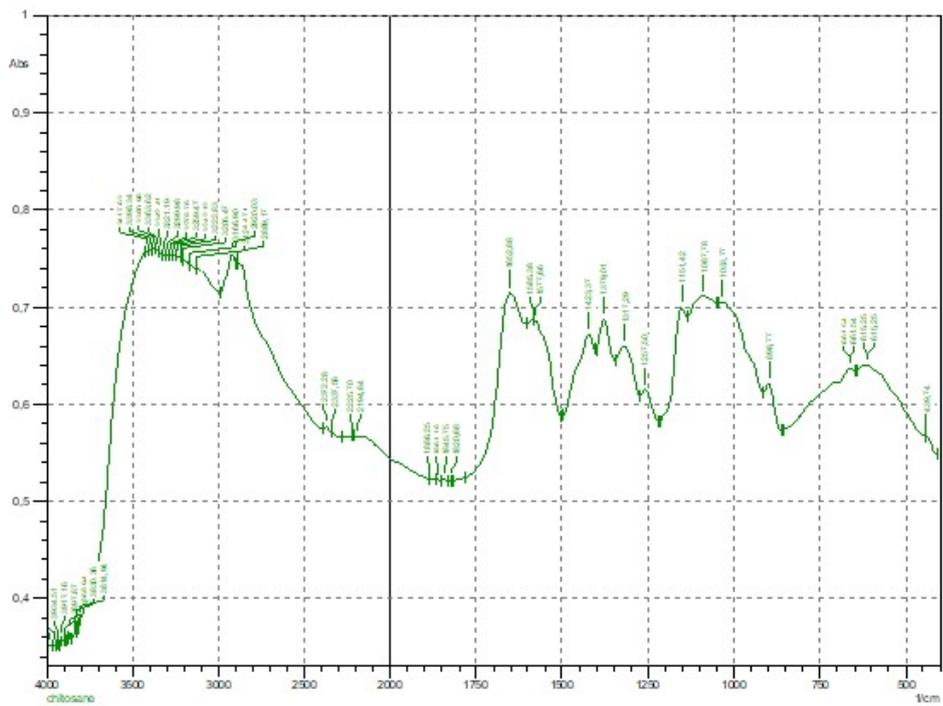
Chitosane 4



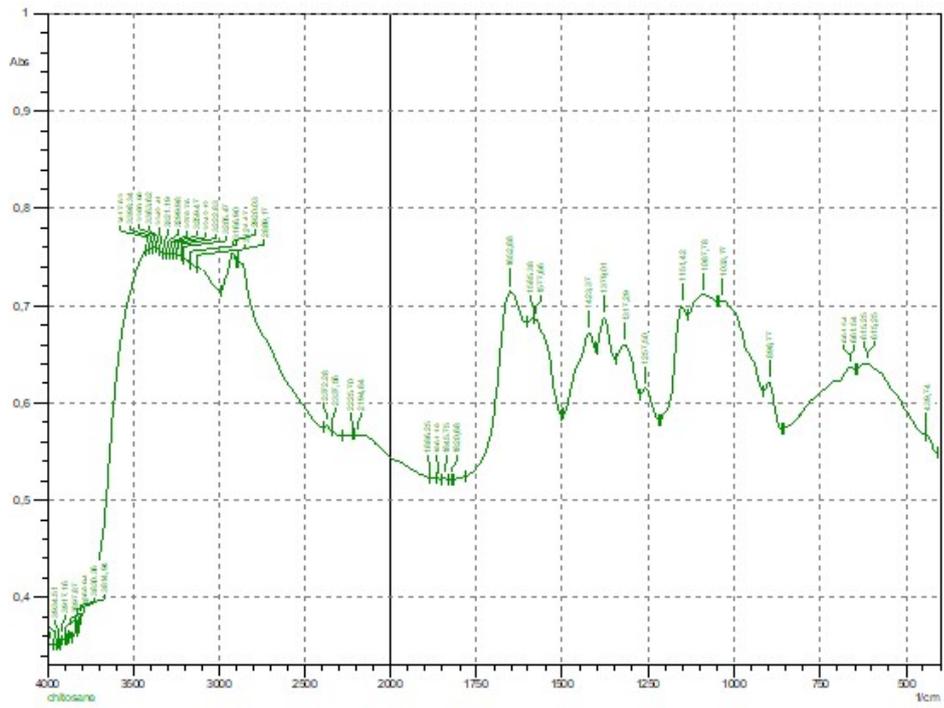
Chitosane 5



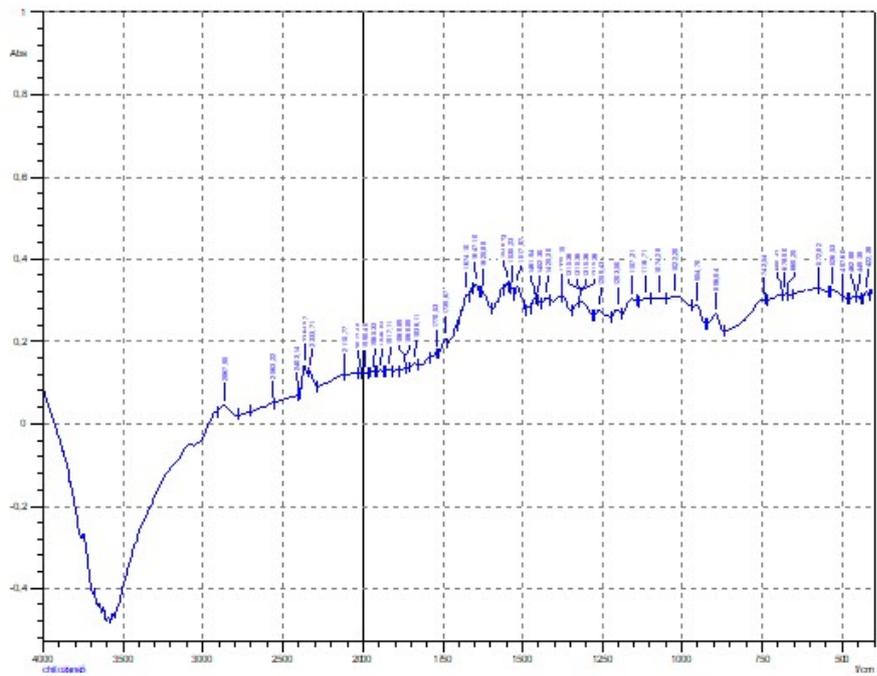
Chitosane 6



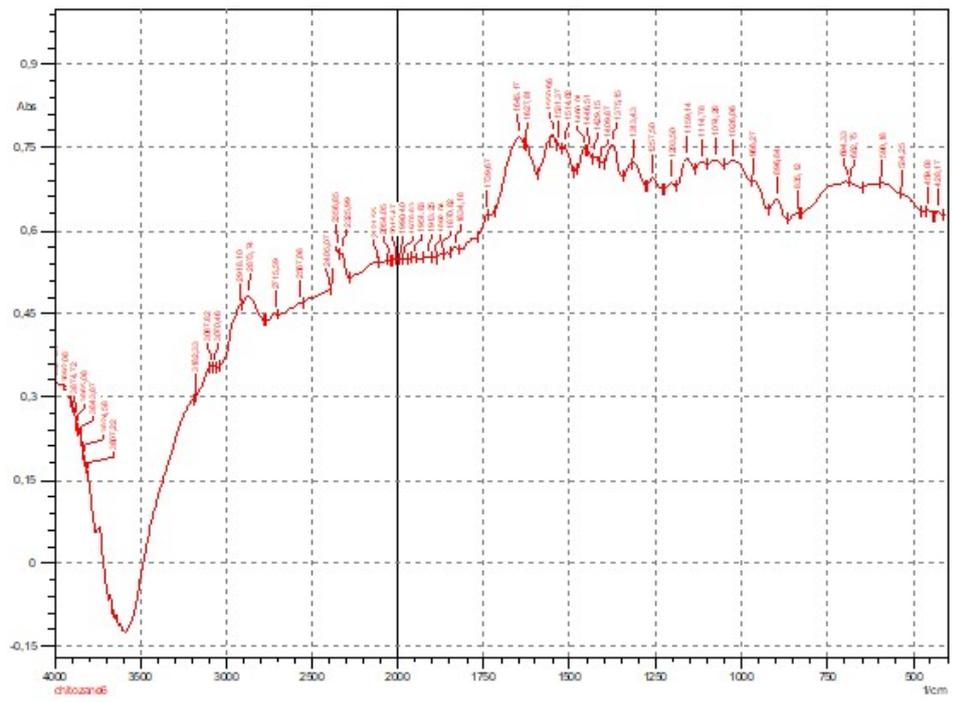
Chitosane spé 1



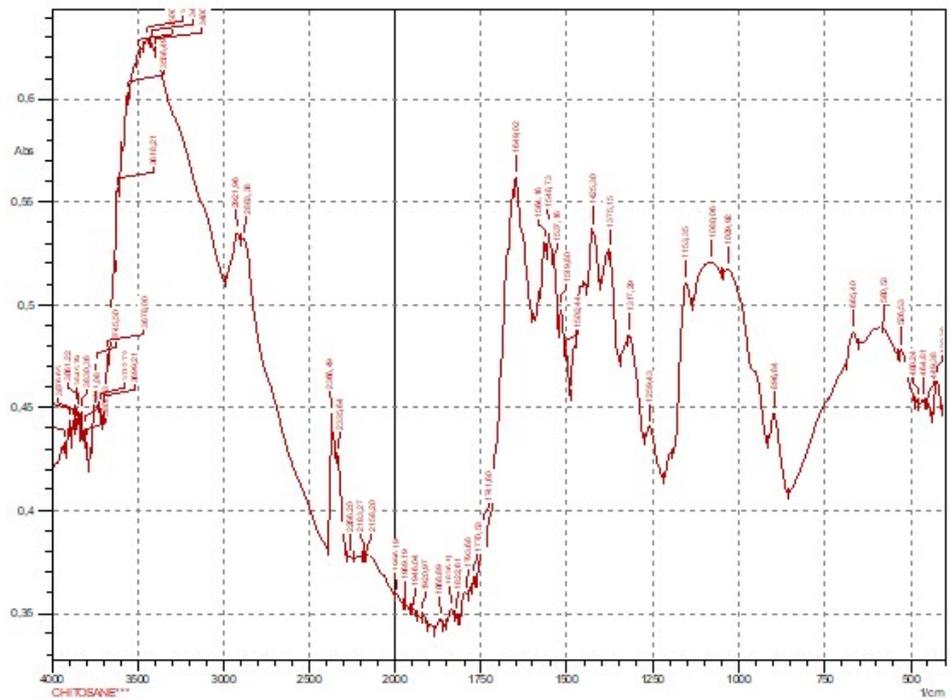
Chitosane spé 2



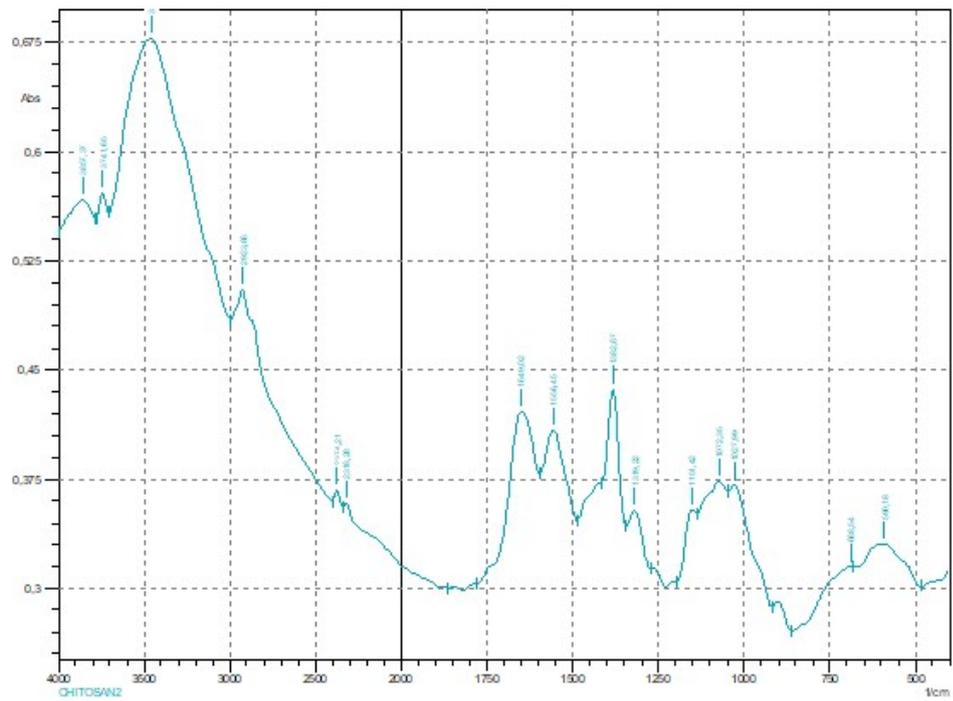
Chitosane 1 (deux étaps)



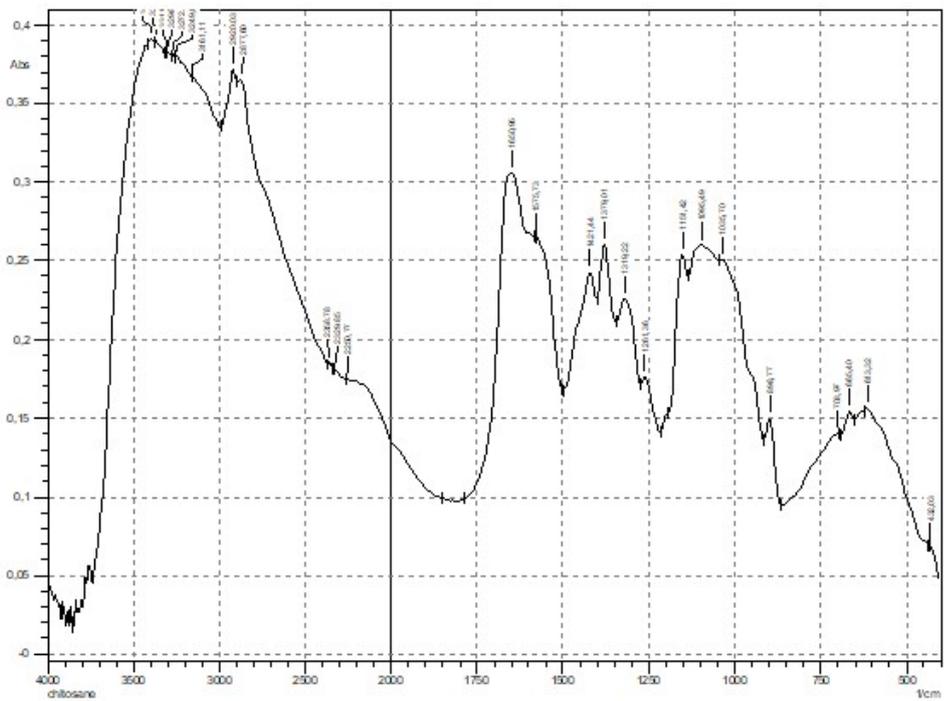
Chitosane 2 (deux étapes)



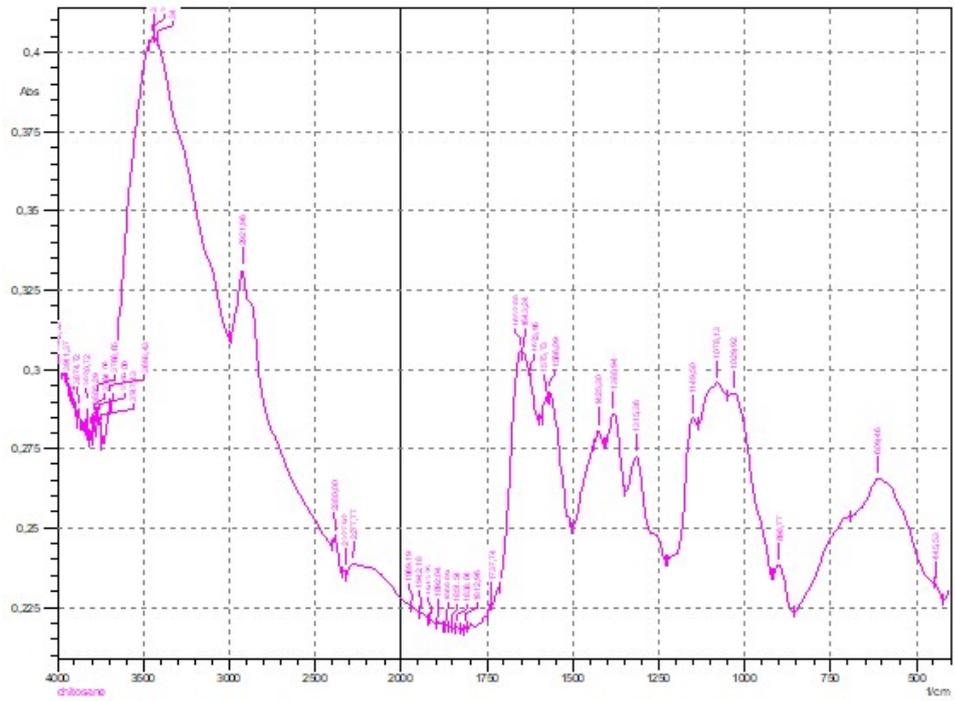
Chitosane 3 (deux étapes)



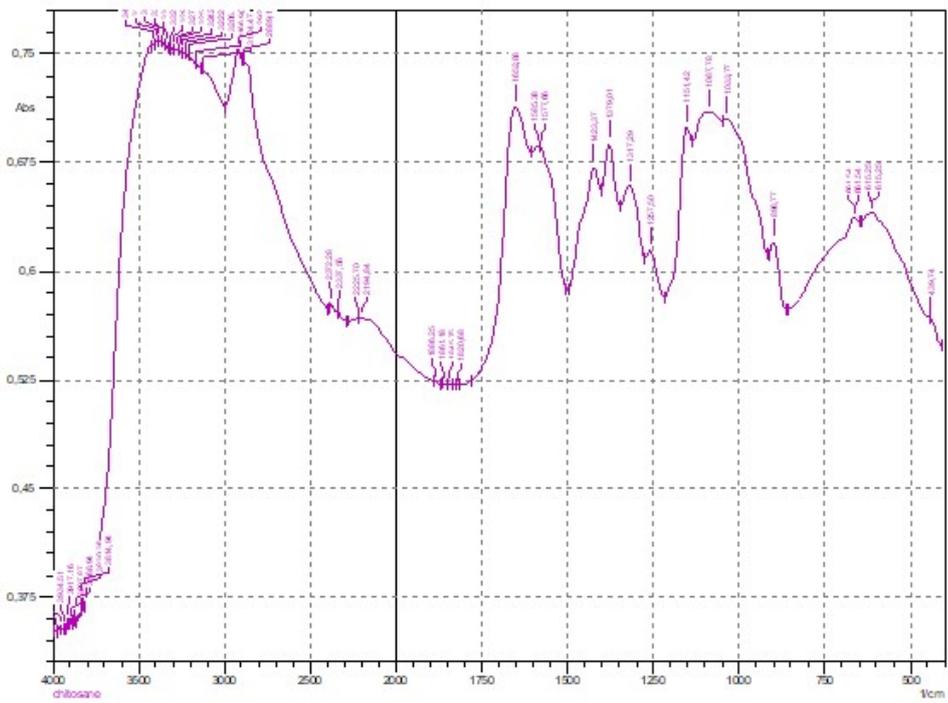
Chitosane 4 (deux étapes)



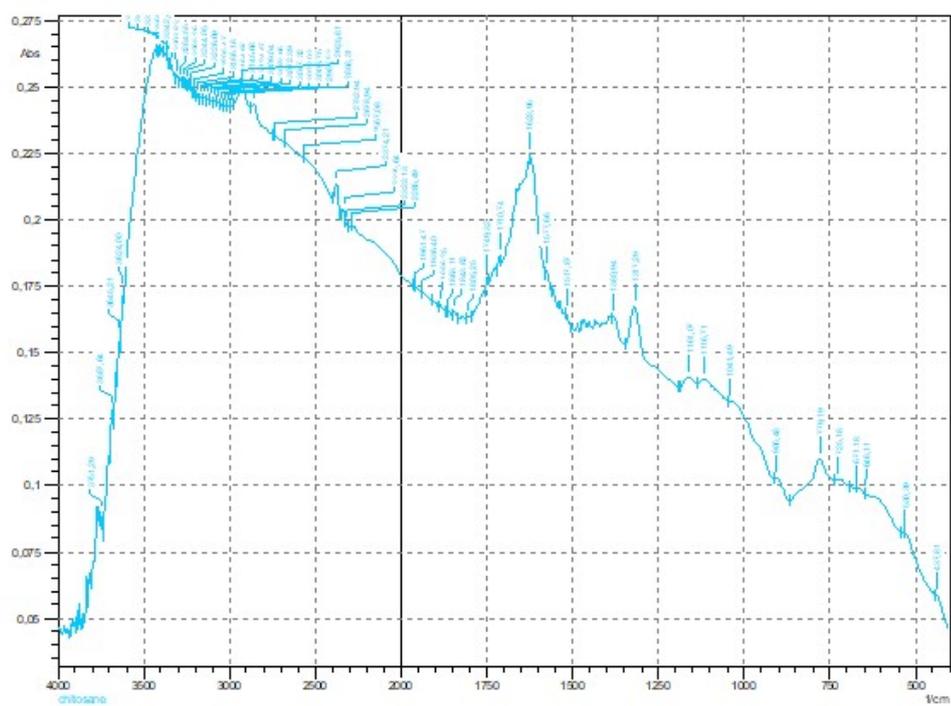
Chitosane 6 (deux étapes)



Chitosane 1(micro-onde)



Chitosane 2(micro-onde)



Chitosane 3(micro-onde)

Quelques bande d'absorption

CLASSES FONCTIONNELLES	NOMBRE D'ONDE (CM ⁻¹)	ATTRIBUTION	CLASSES FONCTIONNELLES	NOMBRE D'ONDE (CM ⁻¹)	ATTRIBUTION
Alcanes (vibrations d'élongation)	2850-3000	CH ₃ , CH ₂ et CH; 2 ou 3 bandes	Aldehydes et cétones (vibrations d'élongation)	2690-2840 (2 bandes)	C-H (aldéhyde C-H)
Alcanes (vibrations de déformation)	1350-1470	CH ₂ et CH ₃ déformation	Aldehydes et cétones (vibrations d'élongation)	1720-1740	C=O (aldéhyde saturé)
Alcanes (vibrations de déformation)	1370-1390	CH ₃ déformation	Aldehydes et cétones (vibrations d'élongation)	1710-1720	C=O (cétone saturée)
Alcènes (vibrations d'élongation)	1900-2000	C=C vibration d'élongation asymétrique	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	2500-3300 (acides) superposition avec les C-H	O-H (bande très large)
Alcools & phénols (vibrations d'élongation)	3580-3650	O-H (libre), bande généralement fine	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	1785-1815 (halogénures d'acides)	C=O
Alcools et phénols (vibrations d'élongation)	3200-3550	O-H (avec liaison H), bande généralement large	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	1750 et 1820 (anhydrides)	C=O (2-bandes)
Alcools et phénols (vibrations d'élongation)	970-1250	C-O	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	1040-1100	O-C
Alcools et phénols (vibrations de déformation)	1330-1430	O-H déformation dans le plan	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	1735-1750 (esters)	C=O
Amines (vibrations d'élongation)	3400-3500	N-H (1°-amines), 2 bandes	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1630-1695 (amides)	C=O (amide I bande)