

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ  
M'HAMED BOUGUERA  
BOUMERDES**



**FACULTÉ DES  
SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**MEMOIRE DE MAGISTER**

**SPECIALITE : CHIMIE**

**OPTION : SCIENCE CHIMIQUE**

**PRESENTE PAR: Mme. Meriem KEDDOU épouse ADDAR**

**THEME:**

**ELABORATION, CARACTERISATION ET APPLICATION DE  
MEMBRANES POLYMERES A BASE DE CHITOSANE**

Soutenu devant le jury composé de:

- |                               |        |                         |           |
|-------------------------------|--------|-------------------------|-----------|
| - <b>DJELALI Nacer-eddine</b> | (Pr.)  | Université de Boumerdès | Président |
| - <b>LAMOURI Saad.</b>        | (Pr.)  | EMP Bordj El Bahri      | Examineur |
| - <b>MAALLEM Madani.</b>      | (M.C.) | Université de Boumerdès | Examineur |
| - <b>BENREJDAL Achour</b>     | (M.C.) | Université de Boumerdès | Examineur |
| - <b>ALIOUCHE Djamel.</b>     | (Pr.)  | Université de Boumerdès | Encadreur |

**BOUMERDES 2008**

# *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères Fibreux (L.T.M.F.P), Université M'Hamed Bouguera à Boumerdès. Il a été effectué sous la direction de Mr ALIOUCHE. D., Professeur à l'université de Boumerdès, Directeur du laboratoire et Encadreur de cette thèse. Je tiens à le remercier pour son aide, sa disponibilité et son encadrement au cours de ce travail.*

*Je remercie Mr DJELALI .N Professeur à l'université de Boumerdès pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire de magister.*

*Je remercie le Professeur LAMOURI .S, le Docteur MAALLEM .M, et le Docteur BENREJDAL .A de l'attention qu'ils portent à ce travail en acceptant de le juger.*

*Mes remerciements s'adressent également au Professeur LAMOURI, responsable du laboratoire de chimie macromoléculaire UER de chimie appliquée de l' EMP de Bordj El Bahri qui nous a aidé pour la réalisation des analyses de FTIR au niveau de son laboratoire.*

*Les analyses de MEB ont été faites au niveau du CEMEF (Sophia-Antipolis) de l'école des Mines de Paris. MERCI pour les responsables du CEMEF.*

*Je remercie tout particulièrement mes enseignants du primaire à la post graduation.*

*Je voudrais dire un immense merci à mon mari Mr ADDAR. L pour son aide, sa disponibilité et pour son soutien à chaque instant.*

*Je veux aussi remercier tous ceux qui, de près ou de loin, se sont intéressés à mon travail et m'ont encouragé pendant ces années.*

*Je n'oublie pas mes collègues du laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères Fibreux.*

*Et enfin, je suis spécialement reconnaissante envers ma famille qui a toujours été présente.*

## *Dédicace*

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

*- à ma petite famille : mon mari et mes deux anges MOHAMED et SID ALI.*

*- à ma belle mère et mon beau père.*

*- à mes frères : Kamel, sa femme et ses filles ;*

*Fethi, sa femme et son fils ;*

*Sid Ali ; Mohamed et Hamza.*

*- à mes sœurs : Hassina ; Amina ; Souad et ses filles Sarah et Nour ;*

*Zohra ; Nadjet et Khadidja.*

*- à mes belles sœurs : Ouiza; Fatima; Meriem; Karima et Assia .*

*- à ma grande mère, mon grand père et ma belle grande mère.*

*- à toute ma famille et ma belle famille.*

*- à toutes mes amies : Fayza; Lamia ; Nadjia ; Naima ; Zoubida ; Wassila ;*

*Nessrine ; Djamila ; Hamida...*

# SOMMAIRE

REMERCIEMENT

DEDICACES

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

RESUME

INTRODUCTION GENERALE..... 1

## PARTIE THEORIQUE

### CHAPITRE I : LA CHITINE ET LE CHITOSANE

I.1. Introduction..... 4

I.2. L'obtention du chitosane ..... 5

I. 2.1. Les principales sources de la chitine ..... 5

I.2.2. Le traitement de la chitine..... 7

I.3. Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et du chitosane..... 9

I.4. Les dérivés du chitosane..... 14

I.5. Les applications de la chitine et du chitosane..... 14

### CHAPITRE II : MEMBRANES POLYMERES BASES SUR LE CHITOSANE

II. 1. Introduction..... 16

II.2. Les membranes à base de chitosane modifié..... 17

II.2.1. Les membranes à base de chitosane réticulé.....	17
II.2.2. Membranes de mélanges de polymères à base de chitosane.....	21

### **CHAPITRE III: APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES BIOPOLYMERES BASES SUR LECHITOSANE**

III.1. Introduction.....	25
III.2. Etude comparative entre les adsorbants à base de polysaccharides et les adsorbants conventionnels.....	26
III.2.1. La capacité d'adsorption des adsorbants à base de chitosane.....	27
III.2.2. Les avantages et les inconvénients des adsorbants à base de polysaccharides.....	29
III.3. Mécanismes d'adsorption de chitosane.....	31

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>I. Matériels et Méthodes expérimentales.....</b>	<b>35</b>
I.1. Matériels.....	35
I.2. Méthodes expérimentales.....	36
I. 2.1. Extraction et désacétylation de la chitine (préparation du chitosane).....	36
I.2.1.1. Extraction de la chitine.....	36
I.2.1.2. La désacétylation de la chitine ( la préparation du chitosane à différents degrés d'acétylation).....	37
I.2.2. Préparation de membranes de chitosane.....	38
I.2.2.1. Préparation de membranes de chitosane pur.....	38
I.2.2.2. Préparation de membranes de chitosane modifié.....	39
A. Préparation de membranes du chitosane réticulé par le glutaraldéhyde..._	39

B. Préparation de membranes du mélange chitosane/PVA.....	41
<b>II. Caractérisation.....</b>	<b>44</b>
II.1. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	44
II.1.1. Analyse de la chitine désacétylé.....	44
II.1.2. Analyse des membranes de chitosane pur et modifié.....	50
II.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
<b>III. Etude du gonflement.....</b>	<b>57</b>
<b>IV. Mesure de l'adsorption des colorants.....</b>	<b>59</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>66</b>

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

# LISTE DES FIGURES

## PARTIE THEORIQUE

### CHAPITRE I : LA CHITINE ET LE CHITOSANE

Figure 1 : Structure chimique du chitosane.....	5
Figure 2 : La désacétylation enzymatique de la chitine.....	8
Figure 3 : Le processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces de crustacées.....	9
Figure 4 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane.....	10
Figure 5 : Exemples des dérivés chimiques du chitosane.....	13

### CHAPITRE II : MEMBRANES POLYMERES BASES SUR LE CHITOSANE

Figure 1 : Les structures possibles formées par réticulation du chitosane avec : (A) l'épichlorhydrine (EPI), (B) le glutaraldéhyde (GLA) et (C) l'éthylène éther du diglycidyl du glycol (EGDE).....	19
Figure 2 : La réticulation de chitosane par le glutaraldéhyde.....	20
Figure 3 : Les interactions ioniques possibles entre le groupe anionique (-COO <sup>-</sup> ) d'alginate de sodium et le groupe cationique protoné (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) de chitosane.....	22
Figure 4 : Représentation structurelle de la réaction de formation de l'ion complexe chitosane - alginate de sodium.....	23
Figure 5 : La structure de mélange chitosane / PVA.....	24

### **CHAPITRE III : APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES BIOPOLYMERES BASES SUR LECHITOSANE**

Figure 1 : chélation intermoléculaire forme 1, 2 et 3.....	31
Figure 2 : La structure de quelques colorants réactifs (A) Rouge réactive 189 , (B) Bleu Réactive, (C) Rouge réactive.....	33
Figure 3 : Mécanisme de l'adsorption chimique des colorants anioniques par le chitosane.....	34

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

Figure 1 : Conversion de la chitine en chitosane par la désacétylation.....	38
Figure 2 : Membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde .....	40
Figure 3 : Réticulation partielle du chitosane par le glutaraldéhyde .....	41
Figure 4 : Préparation des membranes de chitosane pur (A), de PVA (B) et leur mélange(C) .....	43
Figure 5 : Membranes de mélange chitosane/PVA à différents pourcentages .....	44
Figure 6 : Spectre IR de la chitine désacétylée 1 .....	45
Figure7 : Spectre IR de la chitine désacétylée 2 .....	45
Figure 8 : Spectre IR de la chitine désacétylée 3 .....	46
Figure 9 : Spectre IR du chitosane commercial .....	46
Figure 10 : Spectre IR de membrane du chitosane pur 0,5% .....	50

Figure 11: Spectre IR de membrane du chitosane /glutaraldéhyde .....	51
Figure 12 : Spectres IR des membranes du mélange chitosane/PVA: (1) 100/0 (chitosane pur), (2) 80/20 , (3) 50/50 , (4) 20/80 , (5) 0/ 100 (PVA pur).....	52
Figure13 : les micrographes des membranes de chitosane par MEB (a) Chitosane pur ; (b) Chit/PVA 80/20% ; (c) Chit/PVA 50/50% ; (d) Chit/PVA 20/80% ; (e) PVA pur .....	56
Figure 14 : Influence de la concentration de l'agent de réticulation sur le gonflement de la membrane du chitosane.....	57
Figure 15 : Influence du pourcentage de PVA sur le gonflement de la membrane du Chitosane .....	58
Figure 16 : les membranes de chitosane pur après l'adsorption du colorant réactif Rouge Bezaktiv .....	60
Figure 17 : L'isotherme d'adsorption de colorant réactif (Rouge Bezaktiv) sur les membranes de chitosane pur et réticulé.....	61
Figure 18 : L'isotherme d'adsorption de colorant réactif (Rouge bezaktiv) sur les membranes de chitosane pur et chitosane / PVA .....	62

## **LISTE DES TABLEAUX :**

### **PAPTIE THEORIQUE**

#### **CHAPITRE I : LA CHITINE ET LE CHITOSANE**

Tableau 1 : La composition des carapaces de quelques crustacés .....	6
Tableau 2 : Les applications de la chitine et du chitosane.....	15

## **CHAPITRE II : MEMBRANES POLYMERES BASES SUR LE CHITOSANE**

Tableau 1 : Les divers matériaux de réticulation de chitosane capables d'éliminer des polluants.....	20
--	----

## **CHAPITRE III : APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES BIOPOLYMERES BASES SUR LE CHITOSANE**

Tableau 1 : Les capacités d'adsorption maximales (mg/g) de quelques polluants sur les matériaux à base de polysaccharides et d'autres adsorbants.....	29
---	----

Tableau 2 : Les avantages et les inconvénients des charbons actifs commerciaux, des résines synthétiques échangeuse d'ion et des matériaux à base de chitosane...	30
---	----

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

Tableau 1: Compositions et désignations des membranes Chitosane/glutaraldéhyde.....	39
---	----

Tableau 2 : Composition des membranes du mélange chitosane/PVA.....	42
---	----

Tableau 3 : Principales bandes d'absorption IR de la chitine désacétylée et du chitosane commercial.....	47
--	----

Tableau 4 : Les degrés d'acétylations (DA) de la chitine désacétylée et du chitosane commercial déterminés par la spectroscopie IR .....	48
--	----

Tableau 5 : Test de solubilité de la chitine désacétylée.....	49
---	----

Tableau 6 : Calcul de l'indice de cristallinité des membranes du chitosane pur, et du chitosane modifié à partir des spectres IR .....	53
--	----

Tableau 7 : Capacité de gonflement des membranes du chitosane pur et modifié..	59
--	----

Tableau 8 : Les constantes expérimentales des isothermes de Langmuir et Freundlich et les coefficients de corrélation .....	64
---	----

( )

:( )

" "

. (FTIR)

:

( )

. (MEB)

%239.15

%401.16

. %605.29 ( Chit/PVA50/50 )

( Rouge Begaktive )

/ 30.579 / 80.630 / 54.914 :

( Chit/PVA50/50 )

( Chit R1)

:

/

**Résumé :**

L'application des matériaux à base de chitosane en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux résiduaires a suscité une attention considérable ces dernières années. Le but de ce travail est de synthétiser des membranes à base de chitosane pour des fins environnementales (l'adsorption des colorants). Dans ce travail deux étapes ont été réalisées : D'abord la préparation de chitosane par désacétylation de la chitine extraite à partir des carapaces de crevette après déprotéinisation et déminéralisation. Le produit obtenu a été caractérisé par la spectroscopie infra rouge (FTIR). Ensuite, l'élaboration des membranes à base de chitosane pur et modifié par deux voies différentes : réticulation par le Glutaraldéhyde et mélange du chitosane avec le polyvinyle alcool (PVA). Ces membranes ont été caractérisées par la spectroscopie IR et par la microscopie électronique à balayage (MEB). La cinétique de gonflement de ces membranes a été étudiée. Les capacités de gonflement maximales obtenues des membranes de chitosane pur, réticulé

(ChitR1) et de mélange chitosane / polyvinyle alcool (Chit/ PVA 50/50) sont : 239,15%, 401,16% et 605,29%, respectivement.

L'équilibre d'adsorption du colorant réactif Rouge Bezaktiv a été étudié. Les capacités d'adsorption qui ont été obtenues (54,914 g / kg pour les membranes de chitosane pur, 86,430 g / kg pour les membranes de chitosane réticulé (ChitR1), et 90,579 g / kg pour les membranes de mélange (Chit/ PVA 80/20%) ont montré la possibilité d'utilisation de ces membranes pour l'élimination des colorants réactifs.

**Mots-clés :** chitosane, membrane, réticulation, Glutaraldéhyde, mélange chitosane / polyvinyle alcool, gonflement, adsorption, colorant réactif.

**Abstract:**

Application of chitosan-based materials as an adsorbent in the waste water treatment has received considerable attention these last years. The aim of this work is to synthesize chitosan-based membranes for environmental purposes (adsorption of dyes). In this work two stages were carried out: Initially preparation of chitosan by desacetylation of chitin extracted from the shrimp carapaces after deproteinization and demineralization. The product obtained was characterized by infrared spectroscopy (FTIR). Then, development of membranes containing pure chitosan and modified by two different ways: crosslinked with Glutaraldehyde and blend membranes prepared from poly (vinyl alcohol) (PVA) and chitosan. These membranes were characterized by infrared spectroscopy FTIR and scanning electronic microscopy (SEM). The kinetics of swelling of these membranes was studied. The maximum capacities of swelling obtained of the membranes of pure chitosan, crosslinked chitosan (ChitR1) and of the blend chitosan /poly (vinyl alcohol) (Chit/PVA 50/50) are: 239, 15%, 401, 16% and 605, 29%, respectively. Equilibrium of adsorption of reactive dye Bezaktiv Red has been studied. The capacities of adsorption which were obtained (54,914 g/kg for the membranes of pure chitosan, 86,430 g/kg for the membranes of crosslinked chitosan (ChitR1), and 90,579 g/kg for the membranes of blend (Chit/PVA 80/20%), showed the use potential of these membranes for elimination of reactive dyes.

**Key words:** chitosan, membrane, crooslinked, Glutaraldehyde, blend of chitosane /poly (vinyl alcohol), swelling, adsorption, reactive dye.

## INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

Pour cela, beaucoup de travaux cherchent une alternative moins coûteuse ou des substances plus efficaces comme le gel de silice, les zéolites, les algues, les déchets de la laine, les déchets agricoles (exemple : les épis de maïs, les coques de noix de coco, les gousses de riz...), la chitine, le chitosane et les matériaux argileux (bentonite, Kaolinite...) [3]. Comparés aux charbons actifs, ces adsorbants naturels ont été toujours étudiés avec

succès pour l'élimination des polluants des cours d'eau, spécialement pour les métaux lourds et les colorants réactifs.

Récemment, les recherches ont été orientées vers les produits chitineux, et en particulier, vers le chitosane qui apparaît le plus attractif économiquement dans le traitement des eaux usées [4], grâce à ses propriétés intrinsèques, son abondance et son faible coût. En plus, il est biodégradable et bio résorbable, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux membranes à base de chitosane obtenues par deux voies différentes :

- d'abord par réticulation du chitosane par le Glutaraldéhyde
- ensuite par mélange à différentes compositions du chitosane avec le polyvinyle alcool (PVA)

Ce mémoire est structuré en deux parties :

1. Une partie théorique organisée en trois chapitres :

- Etude sur la chitine et le chitosane : nature, obtention, propriétés et applications.
- Description des membranes polymères basés sur le chitosane pur et modifié (réticulation et mélange).
- Applications environnementales des biopolymères à base de chitosane, mécanisme et capacité d'adsorption des substances toxiques, des métaux lourds et des colorants.

2. La partie expérimentale comporte :

- La première étape de notre travail expérimental consiste à synthétiser le chitosane à partir des carapaces de crevettes. Le produit obtenu sera caractérisé par la spectroscopie infra rouge (IR).
  
- La deuxième étape consiste à préparer des membranes basées sur le chitosane pur puis modifié (réticulé par le glutaraldéhyde), ensuite nous avons préparé des membranes chitosane/Polyvinyle Alcool (PVA) à différentes compositions. L'ensemble des membranes a été caractérisé par spectroscopie FTIR et microscopie électronique à balayage (MEB).
  
- Dans la troisième étape, nous avons étudié le comportement des membranes synthétisées en absorption par leur cinétique de gonflement dans l'eau, et enfin l'étude de l'adsorption d'un colorant réactif a été menée pour estimer la capacité de nos membranes dans la décoloration des effluents industriels.

# **PARTIE THEORIQUE**

## **CHAPITRE I : LA CHITINE ET LE CHITOSANE**

### **Historique :**

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certaines insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [5].

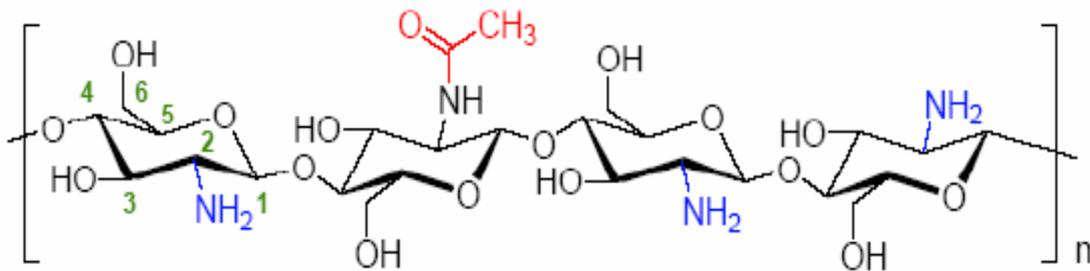
Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque nous savons qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables [6]. Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [7].

### **I-1 Définition :**

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire. C'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé [8].

Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités N – acétyle – D – glucosamine et de D – glucosamine en proportions variables (figure 1) [9], et liées entre elles par des liaisons  $\beta$  (1- 4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes [10]. Le terme chitosane est habituellement utilisée quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué [11].

Ce biopolymère, naturel et non toxique, est actuellement largement produit commercialement à partir des déchets des carapaces de crabes et des crevettes [12].



**Figure 1 : Structure chimique du chitosane[5]**

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

## **I-2 L'obtention du chitosane :**

Il se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes. La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane [13]. Le chitosane commercialisé provient essentiellement de la désacétylation alcaline de la chitine.

### **I-2-1 Les principales sources de la chitine :**

La chitine est un copolymère de 2-acétamido-2-deoxy- β -D- glucose et 2-amino-2-deoxy β -D- glucose reliée par des liaisons β (1-4). Elle diffère des autres polysaccharides par la présence d'azote en plus du carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la chaîne macromoléculaire [14].

La chitine est le deuxième polymère naturel le plus abondant, facile à obtenir et renouvelable, après la cellulose. Universellement, des millions de tonnes de chitines sont récoltées annuellement [15, 16].

Elle se trouve dans les carapaces de crustacées, les exosquelettes des insectes et les parois cellulaires des champignons [17]. Elle est extraite principalement de la carapace de crustacés tels que les crabes, les crevettes ou les homards [10]. Sa biosynthèse annuelle d'origine marine étant estimée à plus de  $10^9$  tonnes [18].

Dans le tableau 1 ci-dessous, on donne la composition des carapaces de quelques crustacés.

<b>Matières sèches</b>				
<b>Composition</b>	<b>Déchets de corps de crevettes %</b>	<b>Déchets de tête de crevettes %</b>	<b>Déchets de langoustes %</b>	<b>Déchets de crabes %</b>
Chitine	27	13,5 – 17,5	11 – 15	13 - 15
Protéines, total	40	29 – 37,5	20 - 44	30 - 35
Libres	(28)	(20 - 26)	-	(18 – 28)
Liées	(12)	(9 – 10)	-	(7 -12)
Cendre (CaCO <sub>3</sub> )	33	25 – 27	40	50
Matières solubles et autres	0	32,5	4	0 - 7

**Tableau 1 : La composition des carapaces de quelques crustacés[13]**

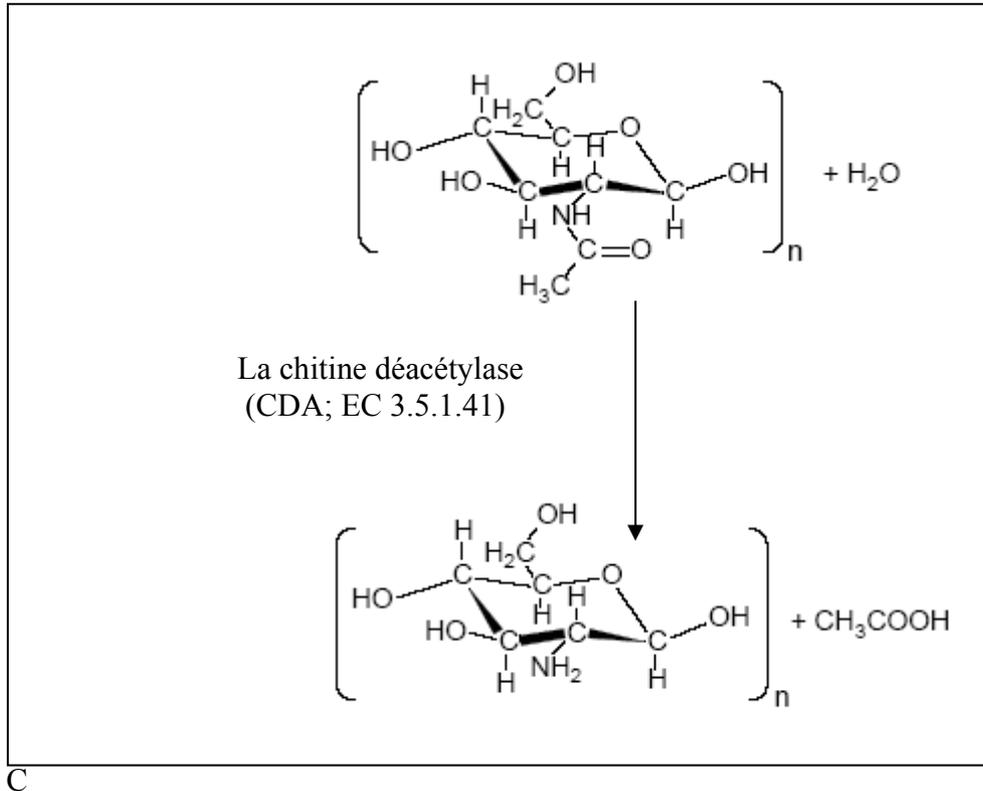
La proportion de la chitine dans les déchets des crustacés justifie leur utilisation comme matière première pour obtenir la chitine. Cette valorisation des déchets permet une sauvegarde de l'environnement des régions industrielles où les crustacés constituent l'approvisionnement principal de diverses conserveries [13].

### **I-2-2 Le traitement de la chitine :**

La production typique du chitosane à partir des carapaces des crustacés est composée généralement de quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation [19, 20].

- La déminéralisation : Elle est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique, à des concentrations de 1 à 10 mol.L<sup>-1</sup>. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante [5].
- La déprotéinisation : A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub>, ou Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, de concentrations de 0,1 à 5 mol.L<sup>-1</sup>. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-100°C) [5].
- La décoloration : Pour les application industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acides et alcalins [21]. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther [22], solution d'hypochlorite de sodium NaO Cl [21], peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [23-24] ...etc.
- La désacétylation : La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [25].

La chitine peut être convertie en chitosane par une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène ( la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou  $[\text{NH}_2 - \text{NH}_2]$ .) ou par désacétylation enzymatique (figure 2) [26].



**Figure 2 : La désacétylation enzymatique de la chitine**

La figure3 représente la conversion enzymatique de la chitine en chitosane par l'enzyme de la chitine désacétylase (CDA; EC 3.5.1.41) qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine [27].

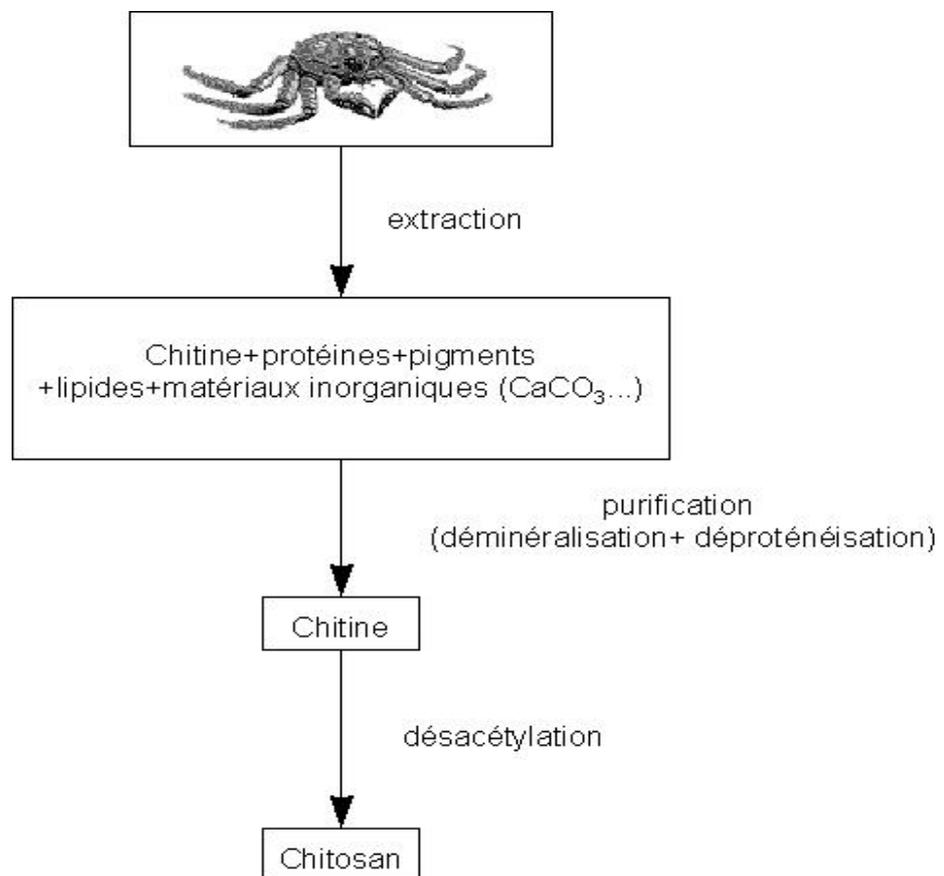
Les quatre étapes citées ci-dessus sont souvent empiriques et varient avec le degré de minéralisation des carapaces, les saisons et les conditions de température [28].

**Remarques :**

- Ce processus de production du chitosane est coûteux et limite les applications de ce dernier. La simplification de la production de chitosane par l'élimination de l'étape de la décoloration réduirait considérablement le coût de production.

- En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur l'élévation de température, il est donc possible d'obtenir différents types de chitosane à partir d'une même chitine. Un degré d'acétylation (DA) inférieur à 10 % est rarement atteint par un procédé simple, la désacétylation totale nécessite plusieurs étapes.

La totalité du processus permettant de passer de l'extraction de la chitine à l'obtention du chitosane est schématisé sur la figure 3 (processus d'obtention de chitosane à partir de carapaces de crustacés [29]).



**Figure 3 : Le processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces de crustacés**

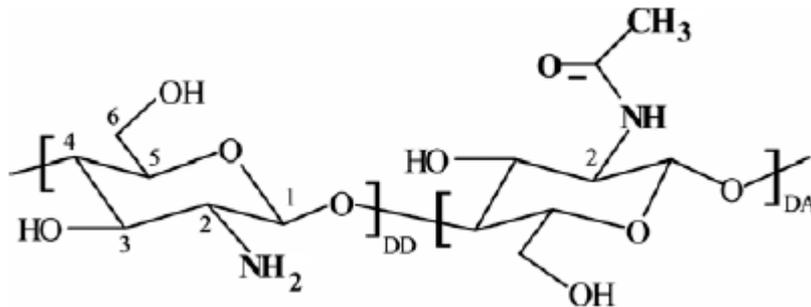
**I-3 Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et du chitosane :**

• **Le Degré de Désacétylation (DD) ou le Degré d'Acétylation (DA)**

En dépit de leur désignation chimique spécifique, les noms chitine et chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation.

Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé (figure 4) [11].

DA = 100% - D% N – désacétylation.



**Figure 4 : Les unités de répétitions structurales de la chitine et du chitosane**

Le degré de désacétylation (DD) est l'un des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane [30].

Dans les 30 ans passés, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD, y compris la spectroscopie infra rouge [31], la spectroscopie U-V, la résonance magnétique nucléaire, la titration colloïdale et la titration potentiométrique [32]. Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR proposée par Khan et al [33].

Le degré d'acétylation (DA) est déterminé en utilisant la formule :

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

Où

$$DD\% = \% \text{ NH}_2 = [1 - (A_{1655} / A_{3450}) * 1/1,33] * 100$$

- \*  $A_{1655 \text{ cm}^{-1}}$  est l'absorbance à la longueur d'onde  $1655 \text{ cm}^{-1}$  (Amide I  $1655 \text{ cm}^{-1}$ )
- \*  $A_{3450 \text{ cm}^{-1}}$  est l'absorbance à la longueur d'onde  $3450 \text{ cm}^{-1}$  (Hydroxyle  $3450 \text{ cm}^{-1}$ )
- \* Le facteur 1,33 représente le rapport ( $A_{1655} / A_{3450}$ ) pour un chitosane entièrement N- acétylé.

- **La viscosité :**

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [34]. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) [35], du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) [36] et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée).

Pour déterminer la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus employée est « la viscosimétrie ». Elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink [37].

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

$[\eta]$  : la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

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

- **La solubilité :**

La chitine n'est soluble que dans des solvants peu communs, ce qui limite son utilisation et sa valorisation. En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanol, et dans des mélanges tels que le diméthylacétamide/chlorure de lithium, le diméthylformamide/chlorure de lithium ou l'acide trichloroacétique / dichloroéthane [38].

Contrairement à la chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux, le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique,

lactique, citrique,...) à des pH < 6,0 formant des sels. L'étude bibliographique a montré que la solution aqueuse de l'acide acétique est le solvant le plus approprié pour solubiliser le chitosane.

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

- **La structure cristalline de la chitine :**

A l'état naturel, la chitine présente une structure fibreuse rigide. Cette propriété induit une insolubilité dans la plupart des solvants.

Ce polymère existe sous trois formes polymorphiques selon la source : la chitine  $\alpha$ , la chitine  $\beta$  et la chitine  $\gamma$ , qui diffèrent quant à l'arrangement des chaînes dans les régions cristallines, et qui impliquent différents réseaux de liaisons d'hydrogène [39].

Différents arrangements des chaînes de la chitine sont possibles. Ces chaînes, sous forme d'hélice, sont toutes dirigées suivant le même axe et donnent lieu à trois allomorphes distincts :

- La chitine  $\alpha$  : Les chaînes sont disposées de façon antiparallèles, ce qui donnent naissance à de nombreux ponts hydrogène, ce qui explique la rigidité et la faible réactivité de la chitine  $\alpha$ . L'analyse par spectroscopie de diffraction des rayons X de la chitine  $\alpha$  met en évidence une structure cristalline de type orthorhombique.
- La chitine  $\beta$  : Les chaînes sont parallèles entre elles. Les ponts d'hydrogène sont inexistant, ce qui confère à la chitine  $\beta$  des propriétés de solubilité et de caractère hydrophile avec l'eau. La chitine  $\beta$  est cristallisée dans une maille monoclinique.
- La chitine  $\gamma$  : on suppose qu'une alternance de deux chaînes parallèles pour une antiparallèle la caractérise [13].

- **La structure cristalline du chitosane**

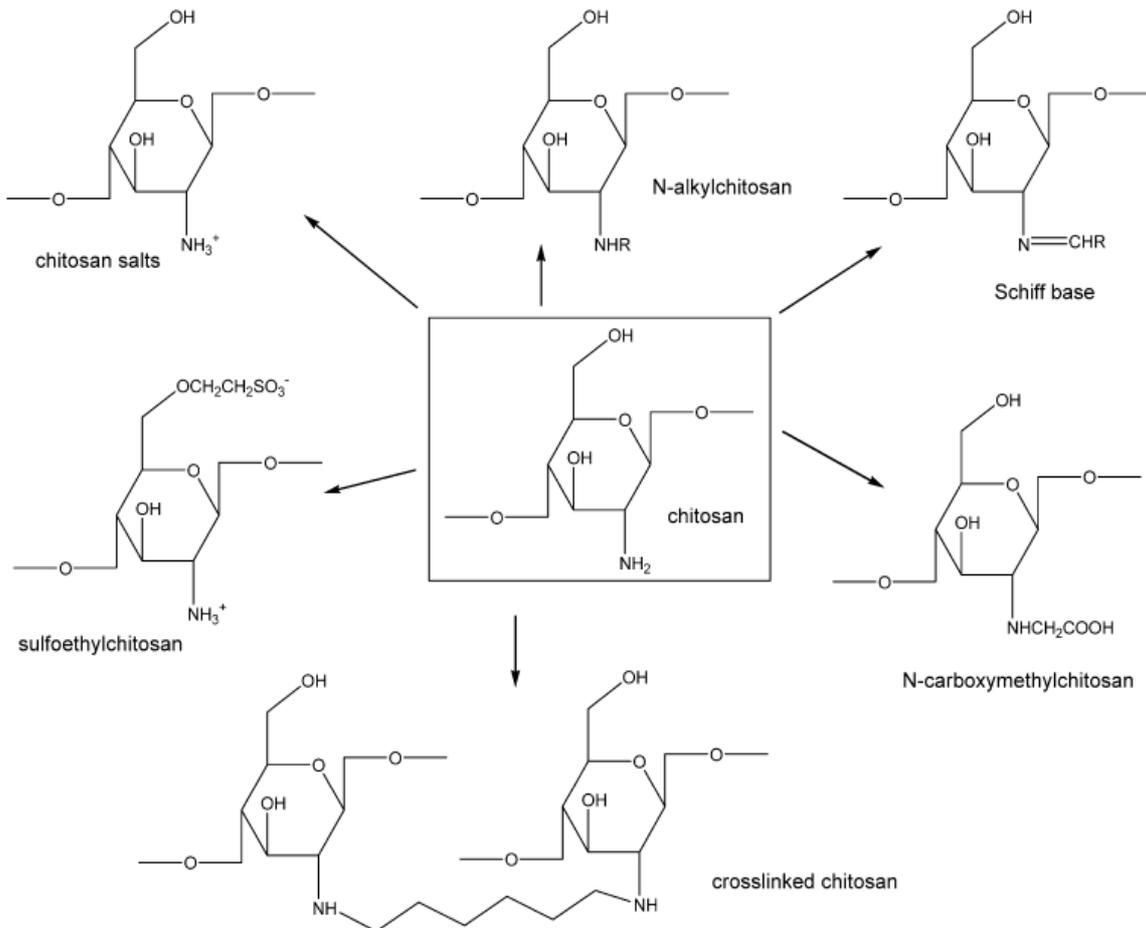
Le chitosane se cristallise dans le système orthorhombique. Samuels propose pour le chitosane deux types de cristallinité différents. Le type I du chitosane correspondant à un faible degré de désacétylation (60 %) (sels de

chitosane) est plus désordonné que le type II. Celui-ci a un fort degré de désacétylation (90 %) (forme amine libre) [13].

#### **I-4 Les dérivés du chitosane:**

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques singulières attribuées à la présence des groupes amines et hydroxyles. Ces groupes permettent des modifications chimiques du chitosane qui incluent : l'acylation, l'alkylation, la formation de base de Schiff, l'alkylation réductrice, la carboxyméthylation, la carboxyalkylation [17].

Quelques exemples des dérivés du chitosane sont présentés sur la figure 5.



**Figure 5 : Exemples des dérivés chimiques du chitosane [40].**

**I-5 Les applications de la chitine et du chitosane :**

De part leurs bonnes caractéristiques et propriétés biologiques uniques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, l'inertie physiologique et l'affinité remarquable aux protéines[41]..., la chitine et le chitosane ont des applications étendues et très diverses comme dans les industries d'alimentation, de textile et de produits de beauté, en plus des applications environnementales et biomédicales [42].

Le tableau 2 présente quelques applications de la chitine et du chitosane [1].

Domaines	Applications
Agriculture	Protection des plantes ; augmentation des rendements de récolte (réduction de la croissance des mycètes phytopathologique) ; enduit de graine et d'engrais ; traitement du sol.
La technologie biomédicale	Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, anti-infectieux) ; agent anti-tumoral ; effet hémostatique ; augmentation de la coagulation du sang ; favorisation de la croissance du tissu ; stimulation de la prolifération des cellules ; peau artificielle ; fils de suture/bandage, ophtalmologie ; lentilles de contact.
La biotechnologie	immobilisation des cellules et des enzymes ; matériaux stimulants de cellules ; matrice pour l'affinité ou les membranes.
La chimie industrielle	Purification d'eau (chélation des métaux) ; technologie de l'eau (floculation, absorption) ; traitement des boues ; membranes d'osmose inverse, membranes de filtration ; séparation des gaz ; production de films d'emballage biodégradables ; la catalyse.
Cosmétique et toilette	Les laques pour les cheveux ; lotion ; crème pour le corps et les mains ; shampooing ; crèmes hydratantes
L'industrie alimentaire	Régime alimentaire et fibre diététique ; activité hypocholestérolémie (liaison cholestérol, acides gras et mono glycérides) ; la conservation des nourritures de la détérioration microbienne ; la bioconversion pour la production de produits alimentaires à valeur additionnée ; rétablissement des déchets de la transformation des produits alimentaires ; clarification et désacidification des jus de fruit et des boissons ; agent émulsionnant ; stabilisant de couleur ; additives alimentaires des animaux.
Pharmaceutique	commandés de micro capsules (formant des gels et des capsules avec des polymères anioniques) ; transporteur des médicaments à libération contrôlée ; produits dermatologiques (traitement de l'acné).
Autres	textile (propriétés anti- bactériennes) ; pulpe et papier (résistance au mouillage) ; oenologie (clarification, désacidification) ; dentisterie (implants dentaires) ; photographie (papier)

**Tableau 2 : Les applications de la chitine et du chitosane.**

## **CHAPITRE II : MEMBRANES POLYMERES BASES SUR LE CHITOSANE**

### **1. Introduction :**

La solubilité du chitosane dans les solutions acides et la présence des groupes hydroxyles et amines dans ses molécules permettent la modification chimique du chitosane et la production des gels de chitosane dans une variété de configurations, par exemple : Perles, membranes, enduits, capsules, fibres et éponges [43].

Les gels de chitosane peuvent être obtenus aisément à partir des solutions concentrées. Par une simple précipitation sous des conditions alcalines douces, le chitosane forme des gels. Les perles (ou les billes) de chitosane peuvent aussi être facilement fabriquées à des tailles et porosités variées.

Les membranes de chitosane peuvent être préparées par différentes méthodes [44] :

- ⇒ par évaporation directe des solvants de chitosane.
- ⇒ par séchage à l'air d'une solution de chitosane diluée dans des solvants acides mélangés avec des solvants organiques.
- ⇒ par addition des réactants bifonctionnels à la solution de chitosane avant de former le film.
- ⇒ Et par formation de complexe entre le chitosane qui est polycationique et un polymère polyanionique (exemple : chitosane /alginate).

L'utilisation du chitosane sous forme de perles ou de flocons présente certes des intérêts, cependant la fabrication de membranes permet d'augmenter les applications potentielles de ce biopolymère [13].

Les membranes de chitosane n'ont été étudiées que récemment. Au début, elles ont été utilisées spécialement en médecine. Au jour d'aujourd'hui les recherches ont permis de développer des applications dans des domaines plus variés où ces membranes ont été explorées dans beaucoup d'utilisations, comme dans la pervaporation des mélanges Eau –Ethanol [45], l'immobilisation des enzymes et le transport cationique de spécimen

[46], la séparation et la concentration des protéines [47], la libération contrôlée des médicaments [48], et dans des applications environnementales [49] ...etc.

## **2. Les membranes à base de chitosane modifié:**

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

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : un groupe aminé et deux groupes hydroxyles primaire et secondaire. Son avantage par rapport aux autres polysaccharides est que sa structure chimique autorise des modifications spécifiques sans difficultés, surtout sur le groupe amine [50]. Ces groupes fonctionnels permettent des réactions de substitution et des modifications chimiques directes sur le produit, qui donnent de nombreuses matières utiles pour différents domaines d'application.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour modifier le chitosane naturel physiquement ou chimiquement pour améliorer : la résistance mécanique, la stabilité chimique, la distribution et la grandeur des pores, et les propriétés d'adsorption / désorption. Parmi ces méthodes : la formation de mélange physique avec d'autres polymères [51] ou/et la modification chimique par le greffage [52], la formation des réseaux de polymère interpénétré [53] et la méthode de réticulation [54].

### **2.1 Les membranes à base de chitosane réticulé:**

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

Le développement des procédures de réticulation des polysaccharides cationiques, comme le chitosane, a augmenté leurs champs d'application [55]

Les polysaccharides peuvent être réticulés par une réaction entre les groupes amines ou hydroxyles des chaînes polymériques avec un agent de réticulation pour former des réseaux réticulés insolubles dans l'eau [56].

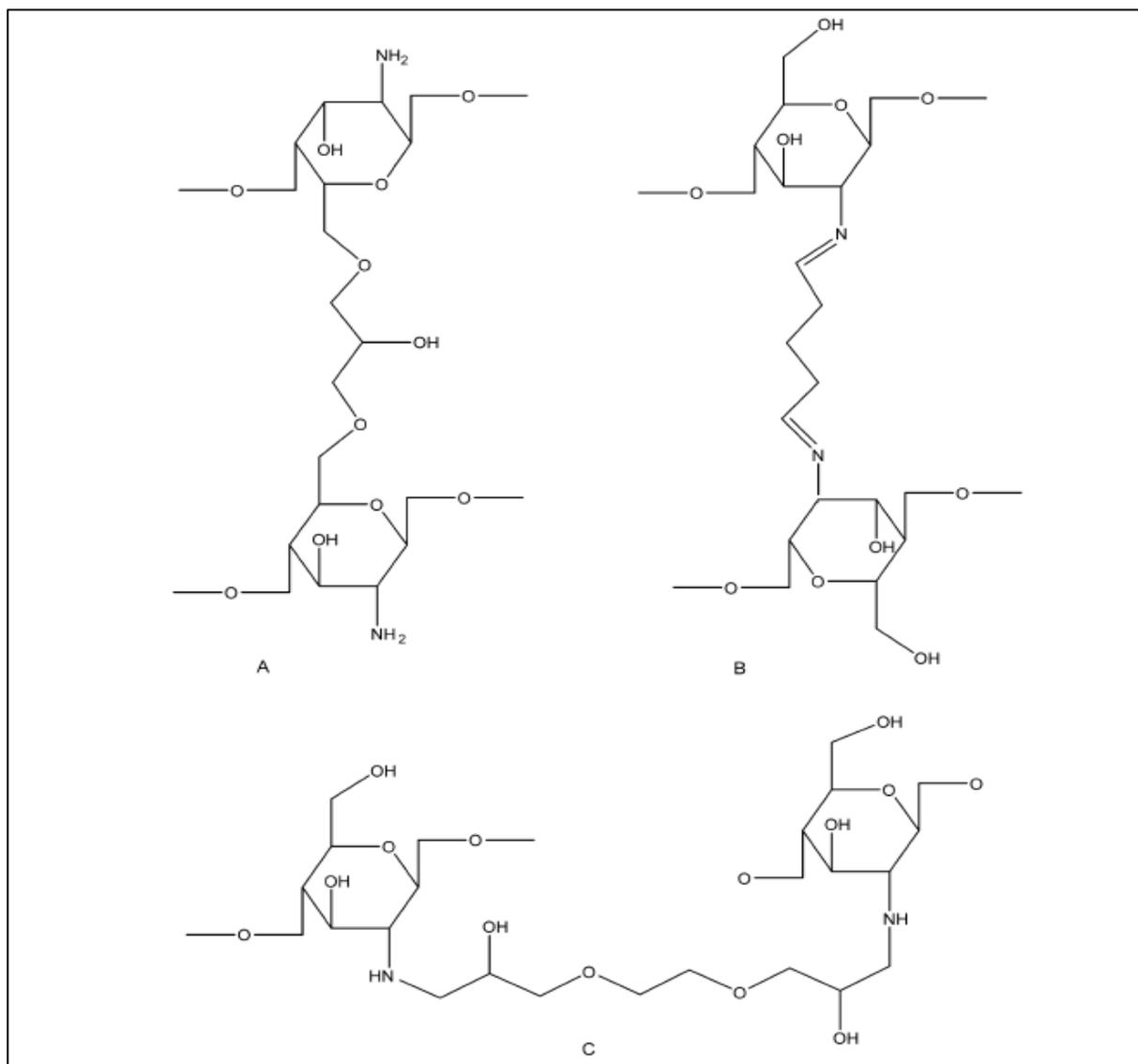
Les matières de polymères réticulés ont une structure de réseau tridimensionnel et peuvent se gonfler considérablement dans les milieux aqueux sans dissolution.

La réticulation fixe deux unités structurales qui peuvent appartenir ou non à la même chaîne polymérique de chitosane [57] et forme un pont entre les chaînes polymériques. Ces unités structurales peuvent être des groupes aminés ou hydroxyles [58]. Les groupes aminés de chitosane sont plus actifs que les groupes hydroxyles et peuvent être attaqués plus facilement par le réticulant.

Les agents de réticulation les plus communs et les plus utilisés avec le chitosane, jusqu'à présent, sont : les dialdéhydes comme le glyoxal, et le glutaraldéhyde en particulier [57]. Le chitosane est peut être réticulé par d'autres produits chimiques tels que les époxydes : l'épichlorhydrine et l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol. Ces réticulants sont employés généralement pour stabiliser le chitosane dans les solutions acides [59].

Le glutaraldéhyde (1,5 - pentanodial) et l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol réagissent préférentiellement avec les groupes aminés du chitosane [60-61], tandis que l'épichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane) réagit avec les groupes hydroxyles [49].

La figure 1 représente des structures de chitosane réticulé par : (A) l'épichlorhydrine (EPI), (B) le glutaraldéhyde (GLA) et (C) l'éther de diglycidyl de l'éthylène glycol (EGDE).



**Figure 1 : Les structures possibles formées par réticulation du chitosane avec :  
 (A) l'épichlorhydrine (EPI), (B) le glutaraldéhyde (GLA) et  
 (C) l'éthylène éther du diglycidyl du glycol (EGDE)**

Récemment, l'intérêt pour la modification du chitosane au moyen du glutaraldéhyde a augmenté. Les polymères obtenus, par cette modification, ont été utilisés pour différentes applications notamment pour l'immobilisation des protéines [62].

L'usage du glutaraldéhyde, un agent de réticulation bifonctionnel, peut bloquer les groupes amines de chitosane : les deux groupes fonctionnels de glutaraldéhyde (- CHO) réagissent simultanément, au cours de la réticulation, avec deux sites de chitosane (- NH<sub>2</sub>) [63] formant facilement des liaisons imines covalentes à travers la

réaction de base de Schiff (Figure 2) ( l'établissement de la résonance avec les doubles liaisons éthylénique adjacentes) [57].

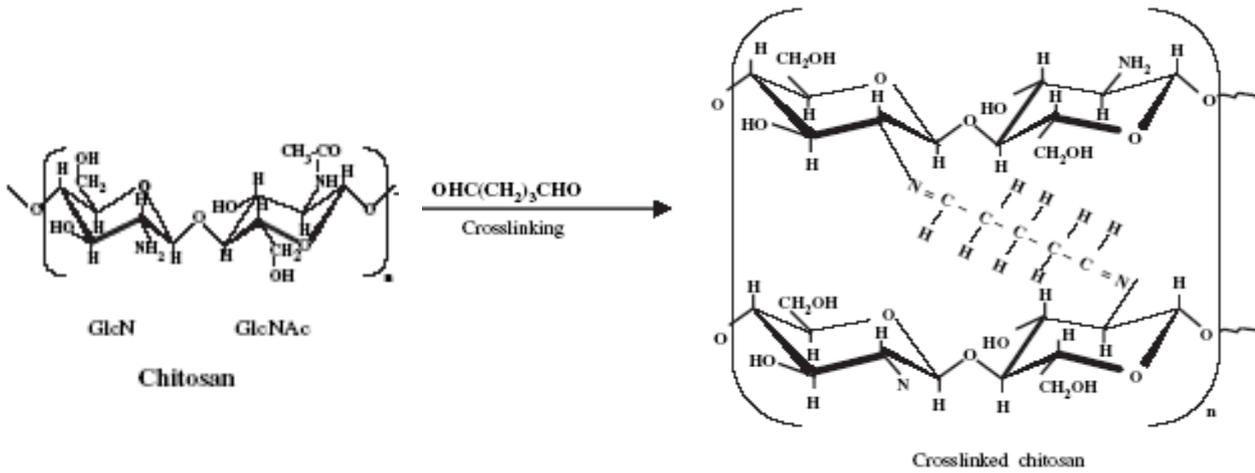


Figure 2 : La réticulation de chitosane par le glutaraldéhyde

Cette réaction est exécutée pour former des structures plus inertes et résistantes aux médias acides c-à-d pour prévenir la dissolution du chitosane dans les solutions acides ou pour améliorer les propriétés de l'adsorption des métaux (augmente la capacité d'adsorption et la sélectivité)[47].

Le tableau 1 montre quelques agents de réticulation utilisés avec le chitosane pour l'élimination des polluants :

Chitosane	l'agent de Réticulation	Matériel obtenu	polluant	Référence
	GLA a	Perles	Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	[64]
	GLA	Perles	Pd <sup>2+</sup>	[65]
	EPI b	Perles	Colorants	[66]
	GLA	Membranes	Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	[43]
	Benzoquinone	Perles	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	[67]
	GLA, EGDE c	Perles	Colorants	[68]
	EPI, GLA, EGDE	Perles	Cu <sup>2+</sup>	[49]

a Glutaraldehyde b EpiChlorohydrin c Ether de diglycidyl de l'éthylène glycol.

Tableau 1 : Les divers matériaux de réticulation de chitosane capables d'éliminer des polluants

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

Les propriétés des hydrogels réticulés dépendent principalement de la densité de réticulation qui est l'un des facteurs les plus importants qui affecte le gonflement des membranes. D'ailleurs, un nombre critique de liaisons de réticulation par chaînes est nécessaire pour permettre la formation de réseaux [57].

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

## **2. 2. Membranes de mélanges de polymères à base de chitosane :**

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

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

Les mélanges de polymères sont généralement liés par des liaisons physiques, contrairement aux copolymères où les liaisons sont chimiques. La figure 3 montre les interactions entre les groupes carboxyliques d'alginate de sodium et les groupes amines de chitosane (attraction ionique).

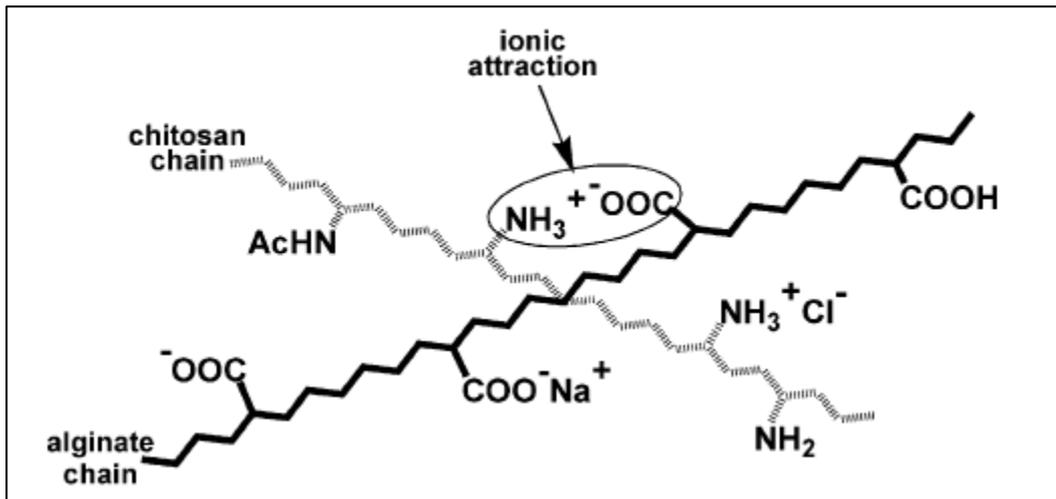


Figure 3 : Les interactions ioniques possibles entre le groupe anionique ( $-\text{COO}^{-}$ ) d'alginate de sodium et le groupe cationique protoné ( $-\text{NH}_3^{+}$ ) de chitosane.

Les propriétés fonctionnelles des films du chitosane sont améliorées si celui-ci est associé à d'autres matériaux filmogènes à propriétés intéressantes. La résistance, à l'eau du film du chitosane, a été améliorée par l'incorporation des matériaux hydrophobes, tels que les acides gras, pour augmenter l'hydrophobicité du film [69].

Les mélanges de deux polymères de charges opposés forment de membranes à haute densité et peuvent avoir comme conséquence une sélectivité plus élevée [70].

Les membranes de mélange chitosane - acide polyacrylique et de mélange chitosane - alginate de sodium (figure 4) sont des exemples des membranes de mélange polyélectrolyte utilisé pour la séparation et la déshydratation des alcools [71].

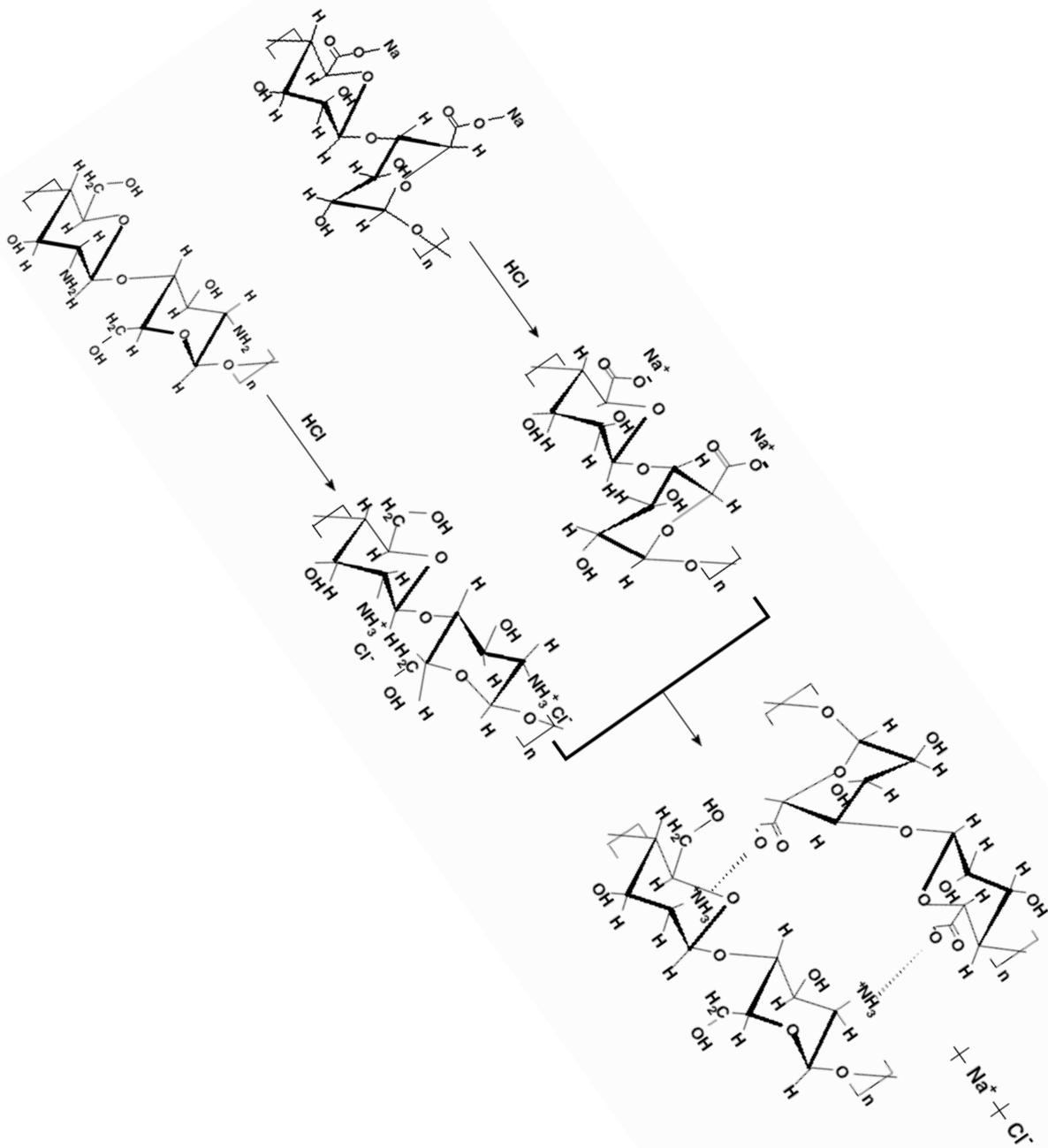


Figure 4 : Représentation structurale de la réaction de formation de l'ion complexe chitosane - alginate de sodium.

Les membranes des mélanges de polymères qui ne sont pas de charges opposés, [71] sont largement étudiées, telles que les membranes du chitosane / PVA.

Le PVA (Polyvinyle alcool) est un polymère hydrophile aliphatique contenant des groupes hydroxyles. En raison de sa bonne stabilité chimique, de sa capacité filmogène et de son haut caractère hydrophile, les études sur la perméabilité des corps dissous par diffusion dans les membranes de PVA et les applications de séparation ont été rapportées. De plus, et étant donné qu'il est biocompatible et non toxique, les membranes de PVA ont été employées avec succès pour des applications biomédicales [72].

En raison des excellentes propriétés du chitosane et du PVA, les membranes du mélange de ces deux polymères présentent un intérêt particulier pour les applications de pervaporation et de déshydratation et montrent des applications industrielles prometteuses [73].

Un groupe de chercheurs [74] a rapporté que les mélanges de chitosane –PVA ont de bonnes propriétés mécaniques (force, stabilité et résistance mécanique à l'eau) grâce aux interactions intermoléculaires spécifiques existant entre le PVA et le chitosane. Le mélange ionique de ces deux polymères est montré dans la figure 5. Lors du mélange, les groupes OH de PVA et les groupes  $\text{NH}_2$  de chitosane ont réagi pour former la liaison  $\text{NH}_3^+ \cdots \text{O}^-$  [74].

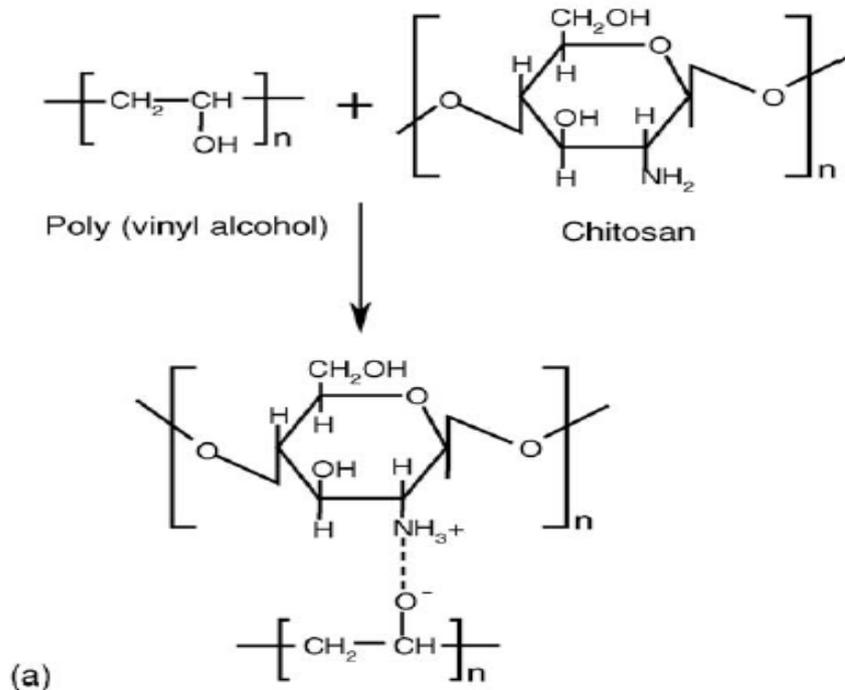


Figure 5 : La structure de mélange chitosane / PVA

## **CHAPITRE III : APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES DES BIOPOLYMERES BASES SUR LECHITOSANE**

### **1. Introduction :**

L'environnement, dans un contexte de qualité totale et de développement durable, est le véritable défi du 21ème siècle. Ce défi implique, non seulement l'étude et la mise au point de procédés d'assainissement, mais également, la prévention de la pollution de l'environnement.

Les métaux lourds, les composés aromatiques (y compris les dérivés phénoliques et les composés aromatiques polycycliques) et les colorants sont des polluants très répandus dans l'environnement en raison de leurs larges utilisations industrielles. La contamination de l'eau par ces polluants est devenue un problème écologique sérieux dû à leurs éventuelles toxicités humaines et leurs effets cancérigènes.

La contamination de l'eau par les métaux lourds présente un problème croissant à l'environnement et à la santé, par ce qu'ils sont très toxiques et non biodégradables, même à de faibles concentrations [58]. De plus, ils tendent à persister indéfiniment, circulant et par la suite s'accumulant dans toute la chaîne alimentaire, constituant de ce fait une menace sérieuse à l'homme et aux animaux.

Les produits phénoliques, comme le trinitrotoluène (TNT), sont des composés récalcitrants, toxiques et muta géniques aux diverses organismes. Les phénols chlorés sont considérés comme des polluants graves puisqu'ils sont nocifs à l'organisme même à de basses concentrations. Ils ont été classés en tant que polluants dangereux en raison de leur potentiel nocif à la santé humaine [75].

Les colorants synthétiques sont une classe importante des composés organiques récalcitrants, ils sont difficiles à éliminer en raison de leur structure aromatique complexe et leur origine synthétique (biologiquement non dégradables). La plupart de ces colorants sont connus par leurs effets toxiques ou cancérigènes pour certains organismes et peuvent causer

une destruction directe des créatures dans l'eau [76] et peuvent aussi affecter de manière significative l'action de la photosynthèse [77].

En plus, puisque les colorants réactifs sont hautement solubles dans l'eau, leur élimination à partir des effluents est difficile par les méthodes de traitements physicochimiques et biologiques conventionnels [76].

Par conséquent, il est nécessaire de développer des technologies efficaces pour l'élimination de ces polluants toxiques des eaux usées.

Différentes technologies et processus sont actuellement employés : traitements biologiques, processus de membrane, processus d'oxydation avancé, techniques chimiques et électrochimiques et les procédures d'adsorption [77].

Parmi tous les traitements proposés, l'adsorption est considérée comme une méthode efficace et économique, elle a été utilisée avec succès pour l'élimination effective des polluants des eaux usées [58] et en particulier l'élimination des colorants [77].

La capacité d'adsorption de plusieurs adsorbants peu coûteux, tels que les biopolymères, a été étudiée. L'utilisation de ces biopolymères naturels obtenus à partir des ressources renouvelables comme adsorbants a plusieurs avantages : la disponibilité, la biocompatibilité, la non toxicité et la biodégradabilité.

Récemment les dérivés de chitosane ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorption remarquables et élevées [58] pour la fixation des colorants et il a été utilisé comme excellent adsorbant dans certains secteurs pour l'adsorption des phénols et des polychlorures de diphenyles [78].

## **2. Etude comparative entre les adsorbants à base de polysaccharides et les adsorbants conventionnels :**

Plusieurs matériaux sont utilisés comme adsorbants pour le traitement de l'eau. Ces adsorbants peuvent être d'origine minérale, organique ou biologique : L'alumine ( $Al_2O_3$ ), le charbon actif, les zéolites, les argiles, les perles de silice, les résines à macropores, les résines à macropores échangeuses d'ions, les adsorbants peu coûteux (sous-produits industriels, les déchets agricoles...) et les matériaux polymères (les résines polymères organiques, les polymères macroporeux hyper réticulés sont des exemples significatifs [75].

Généralement, un adsorbant approprié pour des processus d'adsorption des polluants devrait avoir plusieurs exigences, comme l'efficacité pour une grande variété de polluants, une capacité et un taux d'adsorption élevés, une sélectivité importante pour différentes concentrations, une résistance physique élevée, capable d'être régénéré, un prix réduit...

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé grâce à son excellent pouvoir adsorbant pour les matières organiques communes. En revanche, son utilisation est habituellement limitée à cause de son coût élevé [78].

Les matériaux basés sur les polysaccharides sont parmi les bioadsorbants les plus attrayants et les plus répandus pour le traitement des eaux résiduaires. Ils représentent une nouvelle classe d'adsorbants solides qui sont pratiquement peu coûteux et qui n'affectent pas l'environnement. Ils ont la tendance d'être extrêmement bioactifs. D'ailleurs, il est bien connu que les polysaccharides aient une capacité de s'associer par des interactions physiques et chimiques à une grande variété de molécules [79]. Par conséquent, l'adsorption sur des dérivés de polysaccharides peut être un procédé de choix, peu coûteux dans la décontamination de l'eau pour l'extraction et la séparation des composés, et un outil efficace pour protéger l'environnement [80].

Les polysaccharides sont dérivés généralement de la matière de base agricole comme la cellulose, l'amidon, la pectine, . . . etc., ou des carapaces de crustacés comme la chitine et le chitosane [81].

Le chitosane est un polysaccharide qui mérite une attention particulière grâce à son net caractère cationique et à la présence des groupes fonctionnels réactifs multiples (OH et NH<sub>2</sub>) sur ses chaînes. Ainsi, il devient un adsorbant alternatif très intéressant.

### **2.1 La capacité d'adsorption des adsorbants à base de chitosane :**

Le chitosane est parmi les bioadsorbants qui ont une grande capacité pour la fixation de plusieurs ions métalliques [82].

Un travail important sur les dérivés du chitosane a été réalisé par Guibal et al. [83]. Ils ont rapporté que des perles de chitosane réticulé peuvent être employées pour le déplacement et le rétablissement des métaux toxiques ou précieux tels que l'arsenic, le molybdène, le palladium, et l'or. L'adsorption des métaux lourds sur des perles de chitosane réticulé a été également étudiée par Juang et Shao [84]. Ruiz et al. [85] ont proposé l'utilisation des perles

de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde en tant que résines de chélation efficaces pour enlever le palladium des solutions diluées.

Krajewska [86] a étudié la diffusion des ions métalliques par les membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à l'aide d'une membrane commerciale de cellulose. L'étude a prouvé que les membranes de chitosane ont offert une meilleure capacité de protection de l'environnement contre les ions des métaux lourds.

Le chitosane possède aussi des caractéristiques intéressantes qui font de lui un bioadsorbant efficace pour le déplacement des colorants. L'adsorption des colorants sur les perles de chitosane réticulé a été étudiée par Chiou et al. [61]. Les perles ont une capacité d'adsorption élevée: 1642 g de colorant réactif 189 peut être traité par 1 kilogramme d'adsorbant.

Les résultats rapportés par Chiou et al. [87] ont démontré que la capacité d'adsorption de dérivés de chitosane réticulé vers les colorants anioniques est beaucoup plus importante (3 à 15 fois) que les charbons actifs commerciaux au même pH.

Le tableau 1 présente les capacités d'adsorption maximales (mg/g) dans la littérature pour quelques polluants obtenus sur les matériaux à base de polysaccharides et d'autres adsorbants.

<b>Les polluants</b>	<b>Les adsorbants</b>	<b>qm (mg/g)</b>	<b>Référence</b>
Cuivre (Cu <sup>2+</sup> )	- chitosane réticulé (GLU)	164	[88]
	- gel de chitosane	80,71	[49]
	- chitosane réticulé (GLU)	59,67	[49]
	- chitosane réticulé (EPI)	62,47	[49]
	- charbon actif granulaire	38	[89]
	- charbon actif	21,5	[90]
	- argiles	9,58	[91]
Cadmium (Cd <sup>2+</sup> )	- chitosane réticulé (GLU)	150	[92]
	- argiles	5.2	[91]
	- charbon actif	5.1	[90]
Colorant réactif	- résines commerciales	100–400	[93]
Rouge acide 114	- charbon actif	101	[94]
Rouge réactif 189	- chitosane non réticulé	1189	[95]
	- chitosane réticulé (EPI)	1642–1936	[95]
	- chitosane réticulé (GLU)	1100–900	[61]

**Tableau 1 : Les capacités d'adsorption maximales (mg/g) de quelques polluants sur les matériaux à base de polysaccharides et d'autres adsorbants.**

**2.2 Les avantages et les inconvénients des adsorbants à base de polysaccharides:**

Comparés aux adsorbants conventionnels, tels que les charbons actifs et les résines synthétiques échangeuses d'ions utilisés pour l'élimination de polluants des solutions, les adsorbants à base de polysaccharides (exemple : le chitosane) offrent plusieurs avantages et présentent quelques inconvénients qu'on peut énumérer dans le tableau 2 [75].

Adsorbant	Avantages	Inconvénients
Charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> <li>- l'adsorbant le plus efficace</li> <li>- très poreux</li> <li>- surface spécifique élevée</li> <li>- capacité et taux d'adsorption élevés</li> <li>- grande capacité d'adsorber un éventail de polluants</li> <li>- effluent traité de haute qualité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- coûteux</li> <li>- performance dépend du type de carbone utilisé</li> <li>- exige des agents complexants pour améliorer sa performance d'adsorption.</li> <li>- non sélectif</li> <li>- problèmes avec les substances hydrophiles</li> <li>- inefficace pour les colorants de dispersion et de cuve</li> <li>- coûts de réactivation élevés</li> <li>- réactivation a comme conséquence une perte de carbone.</li> </ul>
Résine échangeuse d'ion	<ul style="list-style-type: none"> <li>- éventail de structure de pore et caractéristique physico-chimique</li> <li>- bonne superficie</li> <li>- adsorbant efficace</li> <li>- excellente sélectivité vers les corps dissous aromatiques</li> <li>- régénération : aucune perte d'adsorbant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- coûteux</li> <li>- dérivé des matières premières à base de pétrole.</li> <li>- sensible à la particule</li> <li>- performance dépend du type de la résine utilisée.</li> <li>- non efficace pour certains colorants</li> <li>- dépend du pH.</li> <li>- pauvres contacts avec les polluants aqueux.</li> <li>- exige une modification pour augmenter l'absorption de l'eau</li> </ul>
Matériau à base de chitosane	<ul style="list-style-type: none"> <li>- polymère naturel peu coûteux</li> <li>- doux pour l'environnement</li> <li>- extrêmement rentable</li> <li>- capacités exceptionnelles pour les liaisons métalliques et les colorants</li> <li>- rendement et sélectivité élevés en détoxification des solutions très diluées ou concentrées</li> <li>- excellentes propriétés de diffusion</li> <li>- effluent traité de haute qualité</li> <li>- adsorbant souple</li> <li>- régénération facile.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- adsorbant non poreux.</li> <li>- capacité de sorption dépend de l'origine du polysaccharide et du degré de désacétylation</li> <li>- dépend du pH</li> <li>- exige de la modification chimique pour améliorer sa capacité d'adsorption.</li> <li>- basse affinité pour les colorants basiques</li> </ul>

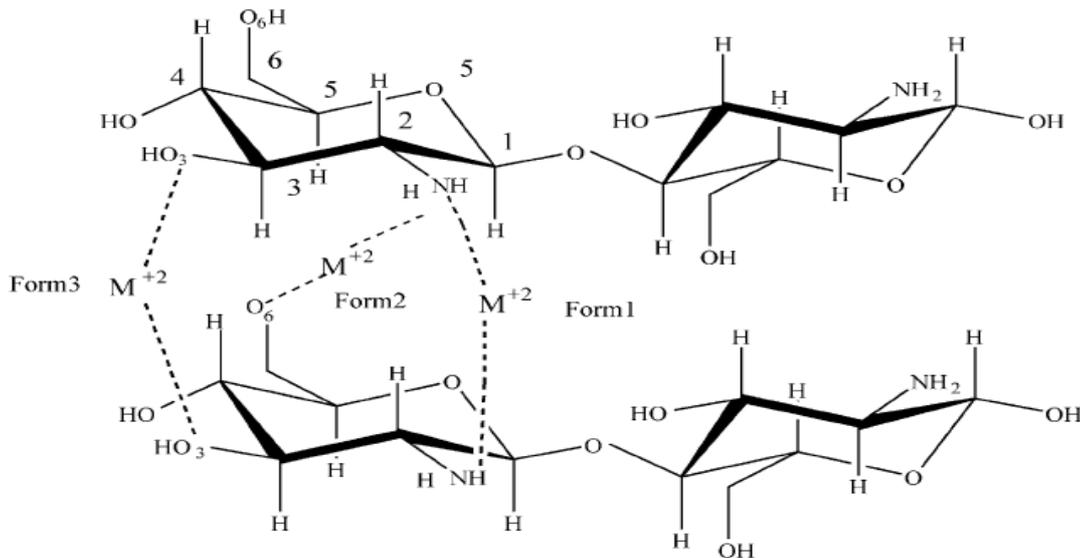
**Tableau 2 : Les avantages et les inconvénients des charbons actifs commerciaux, des résines synthétiques échangeuse d'ion et des matériaux à base de chitosane.**

### **3. Mécanismes d'adsorption de chitosane :**

Le mécanisme d'adsorption des polysaccharides est habituellement différent de ceux d'autres adsorbants conventionnels. Ces mécanismes sont généralement compliqués parce qu'ils impliquent la présence de différentes interactions [96] : L'échange ionique, la formation de complexe, la coordination / chélation, les interactions électrostatiques, les interactions acide – basse, les liaisons d'hydrogène, les interactions hydrophobes, l'adsorption physique et la précipitation. En outre, l'éventail des structures chimiques, le pH, les concentrations des sels et la présence des ligands s'ajoutent souvent à la complication.

La complexation des métaux par le chitosane peut impliquer ainsi deux mécanismes différents : la chélation et l'échange ionique selon la composition de la solution, le type des ions métalliques et le pH. Ce dernier paramètre peut affecter la protonation de la macromolécule [83].

Le chitosane est caractérisé par son pourcentage élevé de l'azote, présent sous forme de groupes amines qui sont responsables de la fixation des ions métalliques par des mécanismes de chélation. Les groupes amines sont les groupes réactifs principaux pour les ions métalliques bien que les groupes hydroxyles, particulièrement en position C-3, peuvent contribuer à l'adsorption (figure 1). Cependant, le chitosane est également un polymère cationique et son pKa s'étend de 6,2 à 7 (selon le degré de désacétylation et l'ampleur d'ionisation du polymère). De ce fait, dans les solutions acides, il est protonné et possède des propriétés électrostatiques. Ainsi, il est également possible d'adsorber des ions métalliques par les mécanismes d'échange anionique [97].



**Figure 1 : chélation intermoléculaire forme 1, 2 et 3.**

La Figure 1 montre l'adsorption de cation métallique  $M^{2+}$  sur le chitosane. Plusieurs situations pour la chélation intermoléculaire peuvent être considérées:

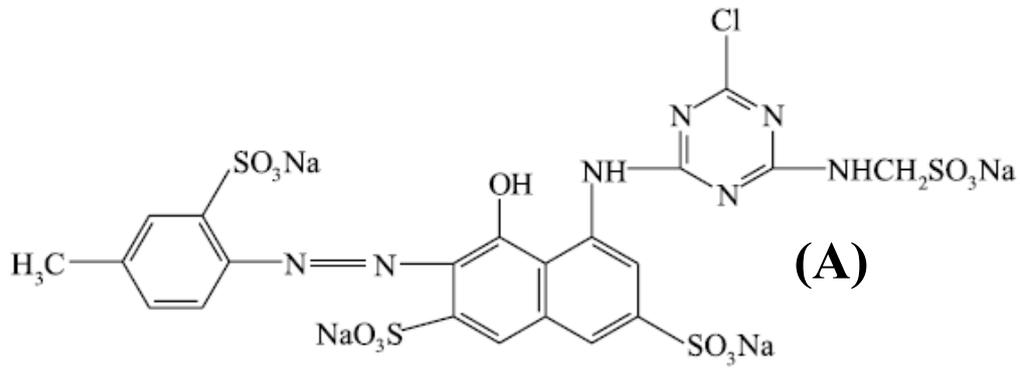
- \* Forme 1 : le métal est attaché à deux groupes  $NH_2$  de deux chaînes différentes de chitosane.
- \* Forme 2 : le métal est attaché à un groupe  $NH_2$  et à l'oxygène de carbone 6 (O 6) d'une autre chaîne de chitosane.
- \* Forme 3 : le métal est lié à deux atomes d'oxygène de carbone 3 (O 3).

La structure moléculaire du chitosane présente beaucoup de groupes amines ( $-NH_2$ ) et groupes hydroxyles ( $-OH$ ) sur sa chaîne moléculaire. Ces groupes contiennent des paires électroniques simples.

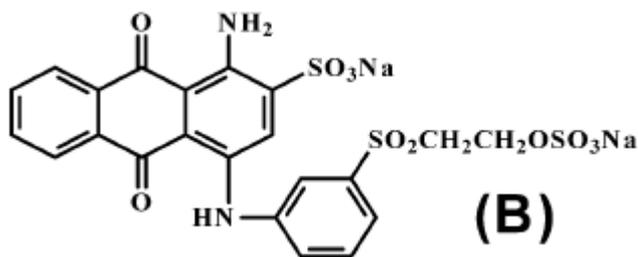
Les groupes ( $NH_2$ ,  $OH$ ) peuvent offrir ses paires d'électrons pour la trajectoire (d) vide des ions métalliques, et ainsi on aura un composé complexe stable ( $-N-M-O$ ) par chélation [98].

Le chitosane a été également étudié en nombreux articles comme un bioadsorbant pour la fixation des colorants dissous. L'interaction de chitosane avec les colorants a été étudiée par plusieurs chercheurs [99]. Le chitosane a une affinité extrêmement élevée pour beaucoup de classes de colorants.

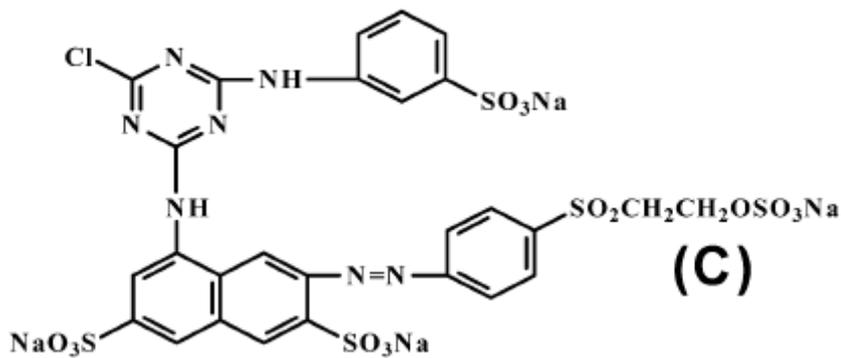
Il est important de noter que les molécules des colorants ont beaucoup de structures différentes et compliquées (figure 2), et leur comportement d'adsorption est directement lié à la structure chimique, les dimensions des chaînes organiques, la quantité et la position des groupes fonctionnels des colorants [1].



Rouge réactif 189



Bleu réactif



Rouge réactif

**Figure 2 : La structure de quelques colorants réactifs (A) Rouge réactif 189 , (B) Bleu réactif , (C) Rouge réactif.**

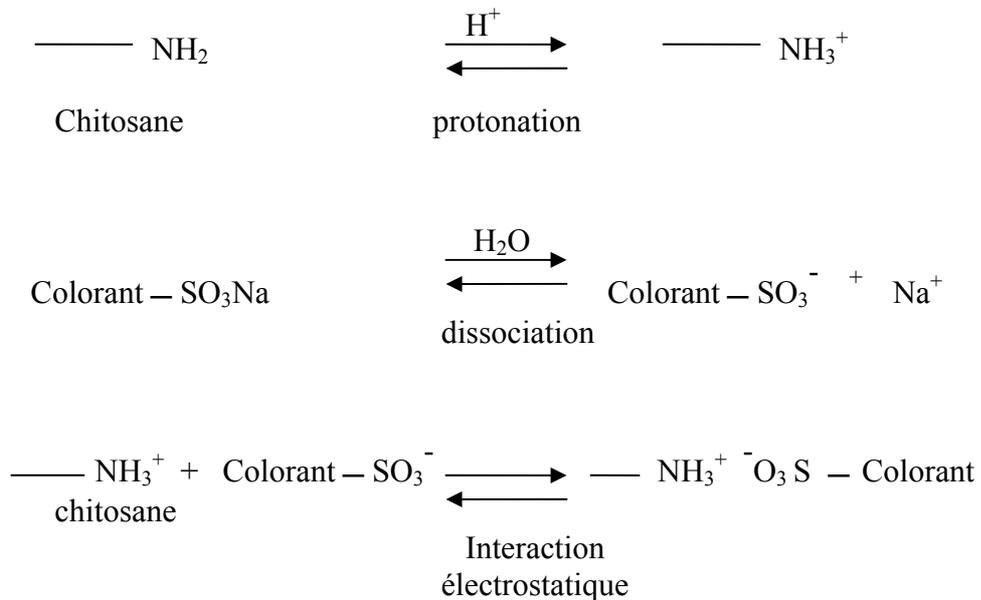
En général, le mécanisme d'adsorption de colorants sur un adsorbant peut suivre les quatre étapes suivantes :

- diffusion en bloc : migration de colorant du volume de la solution à la surface de l'adsorbant

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

On identifie maintenant que l'adsorption chimique (échange ionique, attractions électrostatiques) est le mécanisme le plus répandu. L'adsorption chimique, un type d'adsorption vigoureux dans lequel les molécules sont non échangées mais les électrons peuvent être échangés, est généralement citée comme mécanisme principal pour l'adsorption des colorants anioniques en conditions acides.

La figure 3 décrit brièvement le mécanisme : en présence de proton  $H^+$ , les groupes amines de chitosane sont devenus protonés ; aussi, dans les solutions aqueuses, le colorant anionique est d'abord dissous et les groupes sulfonâtes (dans le cas des colorants acides ou réactifs) se dissocient et se convertissent en ions de colorants anioniques. Le processus d'adsorption alors se produit grâce à l'attraction électrostatique entre les deux contre ions.



**Figure 3 : Mécanisme de l'adsorption chimique des colorants anioniques par le chitosane**

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

Dans ce travail nous avons procédé d'abord à l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes en suivant deux étapes principales : élimination des protéines et élimination des sels minéraux. Par la suite nous sommes passé à la désacétylation de la chitine par un traitement alcalin pour obtenir le chitosane. Le produit, ainsi obtenu, est caractérisé par la spectroscopie infra rouge (IR).

Dans une deuxième étape nous avons procédé à la préparation de membranes à base de chitosane, ainsi que des membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde, puis finalement des membranes de mélange de chitosane avec le Polyvinyle alcool (PVA) à différents pourcentages. Ces membranes ont été caractérisées par la spectroscopie IR et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le comportement de ces membranes en absorption et en adsorption a été étudié par le suivi de la cinétique de gonflement dans l'eau et l'équilibre d'adsorption d'un colorant réactif respectivement.

### **I- Matériels et Méthodes expérimentales :**

#### **I-1 Matériels :**

- Les carapaces de crevettes (nom scientifique : *Solenocera melantho*) provenant des pêcheries de la ville côtière de Cap Djinet (Crevettes pêchées de la mer méditerranéenne). On les a utilisées uniquement pour la préparation du chitosane en poudre.
- Le chitosane commercial : produit Sigma - Aldrich. Viscosité de Brookfield est de 200 000 cps. Ce chitosane a été utilisé afin de synthétiser des membranes de chitosane.
- Le Polyvinyle alcool (PVA) : un produit Sigma–Aldrich de poids moléculaire moyen PM (89 000 – 98 000) g/mole.

- Le glutaraldéhyde ( $C_5H_8O_2$ ) 25% : produit Panreac de masse moléculaire  $M=100,12$  g/mole, et de densité à 20/4 d = 1,059- 1,063. Il est utilisé comme agent de réticulation.
- L'hydroxyde de sodium NaOH : Solution de chlorure d'hydrogène HCl 37% ; Solution de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  30% ; L'acide acétique  $CH_3COOH$  99,8% en masse et de densité 1,05 , sont des produits Fluka .
- Le colorant réactif : Rouge Bezaktiv P-8BN fourni par Bezema (Suisse).

Tous ces produits ont été utilisés tels que reçus (sans purification).

## **I-2 Méthodes expérimentales :**

### **I-2. 1 Extraction et désacétylation de la chitine (préparation du chitosane) :**

La chitine est le polysaccharide le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle représente le constituant principal des exosquelettes des crustacés tels que les crevettes, les crabes . . . etc [57].

La séparation ou l'extraction de la chitine à partir des sources variées de crustacés suit généralement les mêmes procédés avec quelques variations : élimination des protéines comme première étape et élimination des sels minéraux (le carbonate de calcium est le sel dominant dans la plupart des cas) comme deuxième étape.

La chitine peut être convertie en chitosane par différents procédés : la désacétylation alcaline homogène, hétérogène par la désacétylation enzymatique [13], ou par d'autres nouvelles méthodes telle que la méthode TMC (Thermo-Mechano-Chemical) [44].

#### **I-2. 1.1 Extraction de la chitine :**

Deux procédés ont été utilisés pour l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes mises à notre disposition :

- A. On a, d'abord, éliminé les protéines par une solution aqueuse de NaOH 2,5N à 75°C pendant 06 heures. Après un lavage avec l'eau distillée et un

séchage, on a procédé à l'élimination des sels minéraux par une solution de HCl 1,7N à température ambiante pendant 06 heures [26]. Le produit obtenu est lavé avec l'eau distillée et séché à nouveau. La couleur indésirable a été éliminée par l'agent oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ainsi, on a obtenu un échantillon de chitine qu'on énumère échantillon 1.

B. le même procédé a été répété avec quelques variations pour obtenir l'échantillon 2, à savoir : l'élimination des protéines a été faite par une solution NaOH 5% en poids à température ambiante pendant 18 heures. Après un lavage avec l'eau distillée et un séchage, les sels minéraux ont été éliminés par une solution de Hcl 10% en poids à température ambiante pendant 18 heures [99]. Le produit obtenu est lavé avec l'eau distillée et séché à nouveau.

#### **I-2. 1.2 La désacétylation de la chitine (la préparation du chitosane à différents degrés d'acétylation) :**

L'échantillon 1 de la chitine obtenue est partiellement désacétylé dans une solution de NaOH 50% à température ambiante pendant 48 heures (désacetylation homogène). Après filtration, le produit obtenu est lavé puis séché (chitine désacétylée 1).

Ce dernier a été traité une deuxième fois par une solution de NaOH 50% à température ambiante pendant 20 heures, avec un barbotage de l'azote pendant les premières 30 minutes (désacetylation hétérogène). Le produit est filtré et lavé à nouveau avec l'eau distillée puis séché (chitine désacétylée 2).

L'échantillon 2 de la chitine obtenue est désacétylé partiellement suivant la méthode de Feng- Chin Wu et al. [99] dans une solution de NaOH 50%. Le mélange est chauffé jusqu'à 90°C pendant trois heures (3h) (désacetylation hétérogène). Le produit final obtenu est filtré puis lavé 3 fois par l'eau déionisée puis séché (chitine désacétylée3).

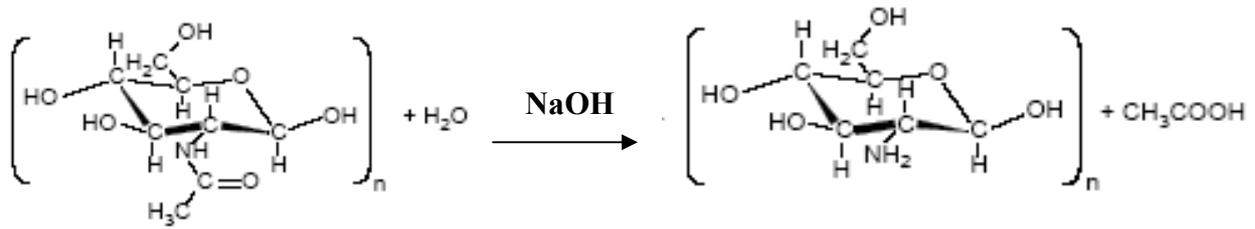


Figure 1 : Conversion de la chitine en chitosane par la désacétylation

## I-2. 2 Préparation de membranes de chitosane :

L'élaboration de matériaux à base de chitosane sous forme de membranes s'effectue par plusieurs méthodes, presque identiques, proposées par plusieurs chercheurs [100], mais la plus employée est celle présentée par Muzzareli [101]. Nous l'avons appliquée dans notre travail en faisant évaporer une solution de chitosane et d'acide acétique étalée sur des boîtes de pétrie.

### I-2.2.1 Préparation de membranes de chitosane pur :

Les membranes de chitosane pur sont fabriquées selon la procédure suivante: une solution de chitosane 0,5 %(w/v) est préparée en solubilisant 0,5 g de chitosane en poudre dans 100ml d'acide acétique 0,17 M sous agitation magnétique. La solution obtenue est coulée dans des boîtes de Pétri et séchée à la température ambiante. Les membranes formées sont démoulées puis immergées dans une solution de soude de façon à garantir leur insolubilité. Par ce passage en milieu basique, les membranes produites sont neutralisées.

\* Les membranes du chitosane pur obtenues ont une belle apparence, lisses, flexibles, durables et transparentes avec une couleur légèrement jaunâtre.

**I-2.2.2 Préparation de membranes de chitosane modifié :****A. Préparation de membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde :**

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

Afin de préparer des membranes de chitosane réticulé, on a eu recours aux produits suivants : le chitosane, l'agent de réticulation (glutaraldéhyde) et le solvant approprié qui est l'eau.

- On a, d'abord, préparé une solution de chitosane 0,5% en dissolvant 0,5g de poudre de chitosane dans l'acide acétique 0,1M. La dissolution est assurée par une agitation magnétique.
- La réticulation est initiée par l'ajout d'une solution aqueuse de glutaraldéhyde 0,1%.
- La solution par la suite est agitée à température ambiante puis versée dans des boîtes de pétrie et séchée.

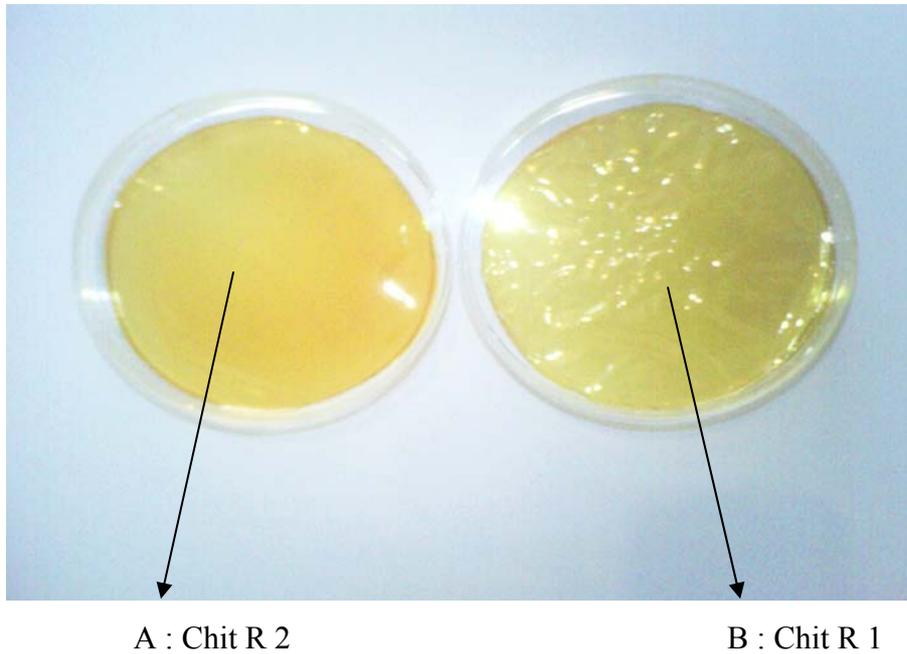
\* Trois types de membranes ont été préparés avec différentes compositions en chitosane/glutaraldéhyde. La composition et les désignations détaillées sont énumérées dans le tableau 1.

<b>Désignation</b>	<b>Volume du chitosane 0,5% [cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Volume de l'agent de réticulation GA 0,1% [cm<sup>3</sup>]</b>
Chit 0.5%	100	0
Chit R1	100	1
Chit R2	100	2

Chit R : Chitosane Réticulé    GA : Glutaraldéhyde

**Tableau 1: Compositions et désignations des membranes  
Chitosane/glutaraldéhyde**

\*Les membranes obtenues du chitosane réticulé sont opaques et fragiles (figure 2)



**Figure 2 : Membranes de chitosane réticulé par le glutaraldéhyde**

Mécanisme de réticulation :

La réaction du chitosane avec le glutaraldéhyde en présence d'un catalyseur acide se fait par interaction entre les groupes aldéhydes et les groupes amines du chitosane comme il est montré sur la figure 3.

Le glutaraldéhyde réagit avec le chitosane par la réaction de base de Schiff, et forme des liaisons covalentes (inter et intramoléculaire) principalement avec les groupes amines du polymère, mais la réaction avec les groupes hydroxyles de chitosane ne peut pas être exclue [57].

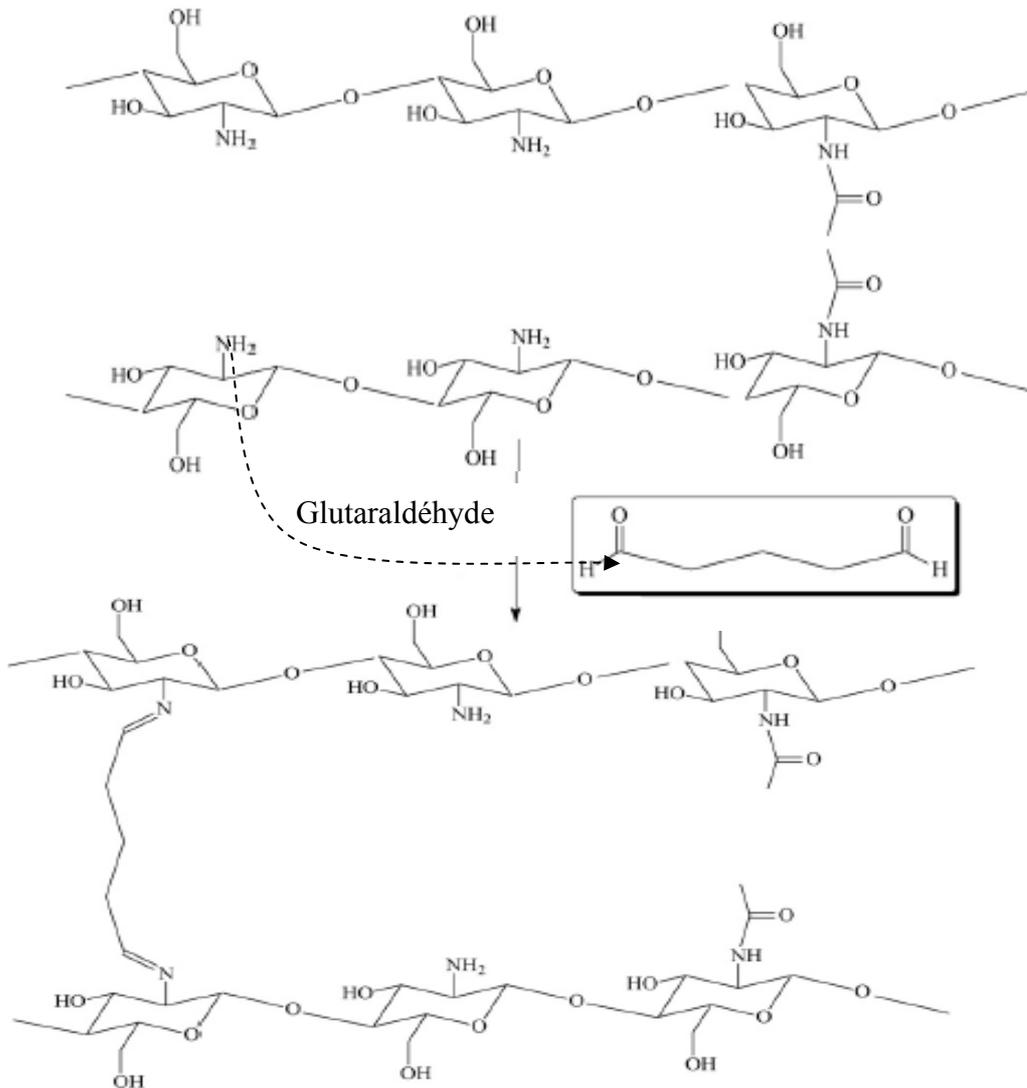


Figure 3 : Réticulation partielle du chitosane par le glutaraldéhyde

### **B. Préparation de membranes du mélange chitosane/PVA :**

La réalisation des mélanges de polymères a pour objectif d'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés améliorées [33].

#### ➤ Préparation des membranes du PVA pur :

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

Pour préparer une solution de PVA 10% en poids, nous avons utilisé 10 g de PVA dans 90 ml d'eau distillée à 90°C. La solution est agitée pendant 24 heures puis étalée sur des boîtes de pétrie.

➤ Préparation des membranes du mélange chitosane/PVA :

Pour réaliser les mélanges de chitosane (2,5%) / PVA (10%) :

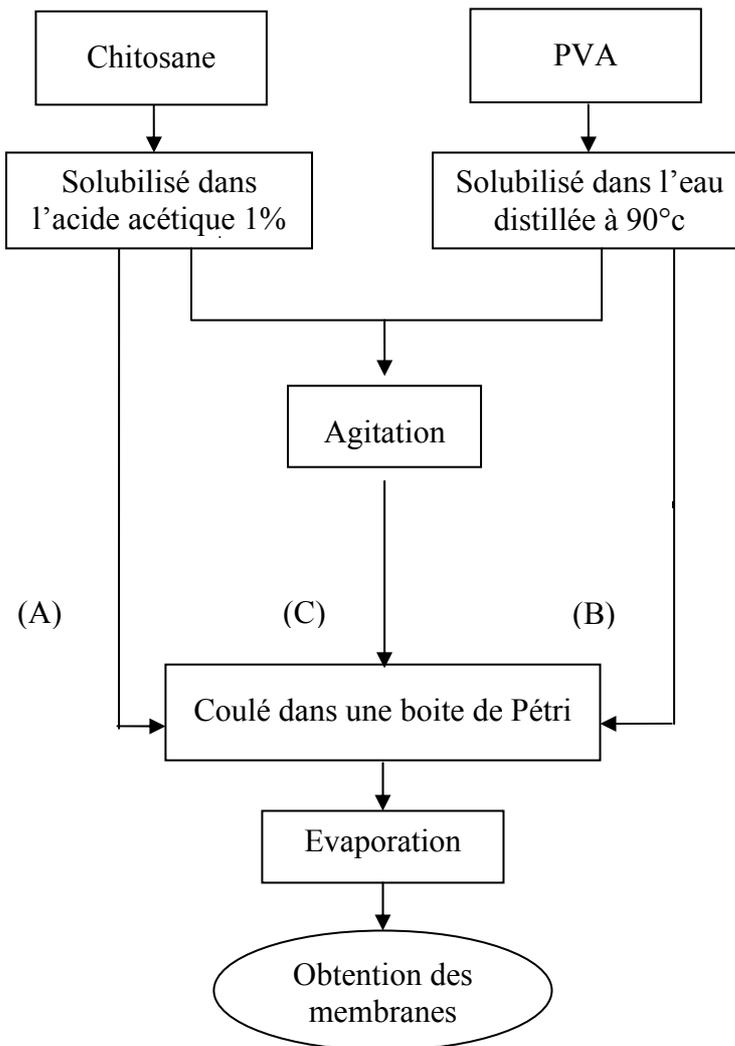
- ✓ on prépare d'abord une solution de chitosane à 2,5% en poids
- ✓ puis une solution de PVA à 10% en poids
- ✓ et enfin on prépare des mélanges à différents pourcentages de chitosane et de PVA. Le mélange des deux solutions de chitosane et de PVA est effectué sous agitation magnétique pendant 24 heures.

Différentes formulations chitosane / PVA ont été préparées. Les abréviations de ces membranes sont énumérées dans le tableau 2.

Abréviation	Le pourcentage dans la membrane	
	Chitosane (%)	PVA(%)
100% Chit	100	0
Chit/ PVA 80 / 20	80	20
Chit/ PVA 50 / 50	50	50
Chit/ PVA 20 / 80	20	80
100% PVA	0	100

**Tableau 2 : Composition des membranes du mélange chitosane/PVA**

La figure 4 ci-dessous montre le processus de fabrication des membranes chitosane/PVA.



**Figure 4 : Préparation des membranes de chitosane pur (A), de PVA (B) et leur mélange (C)**

\* Les membranes chitosane / PVA sont transparentes, dures, avec une couleur légèrement jaunâtre. Cette couleur diminue progressivement avec l'augmentation du pourcentage du PVA.

Les membranes de PVA sont dures, par contre les membranes de chitosane sont souples et flexibles. Cette souplesse diminue au fur et à mesure que le pourcentage de PVA augmente (Figure 5).



a) 20% PVA      b) 50% PVA      c) 80% PVA      d) 100% PVA

**Figure 5 : Membranes de mélange chitosane/PVA à différents pourcentages**

## **II- Caractérisation :**

### **II-1 Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) :**

#### **II-1.1 Analyse de la chitine désacétylée :**

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

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Shimadzu model M 850 dans la plage de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  sur des pastilles de KBr contenant la chitine désacétylée et comparée au chitosane commercial.

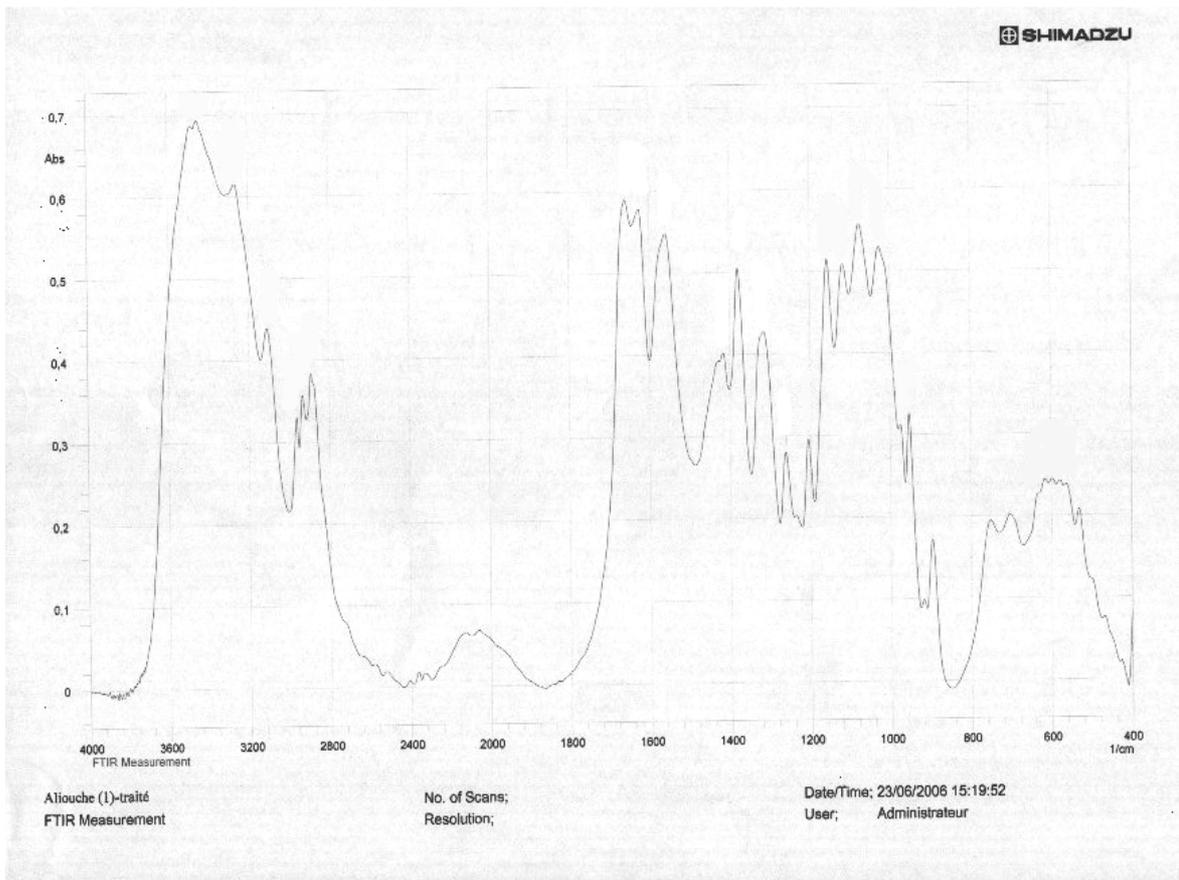


Figure 6 : Spectre IR de la chitine désacétylée 1

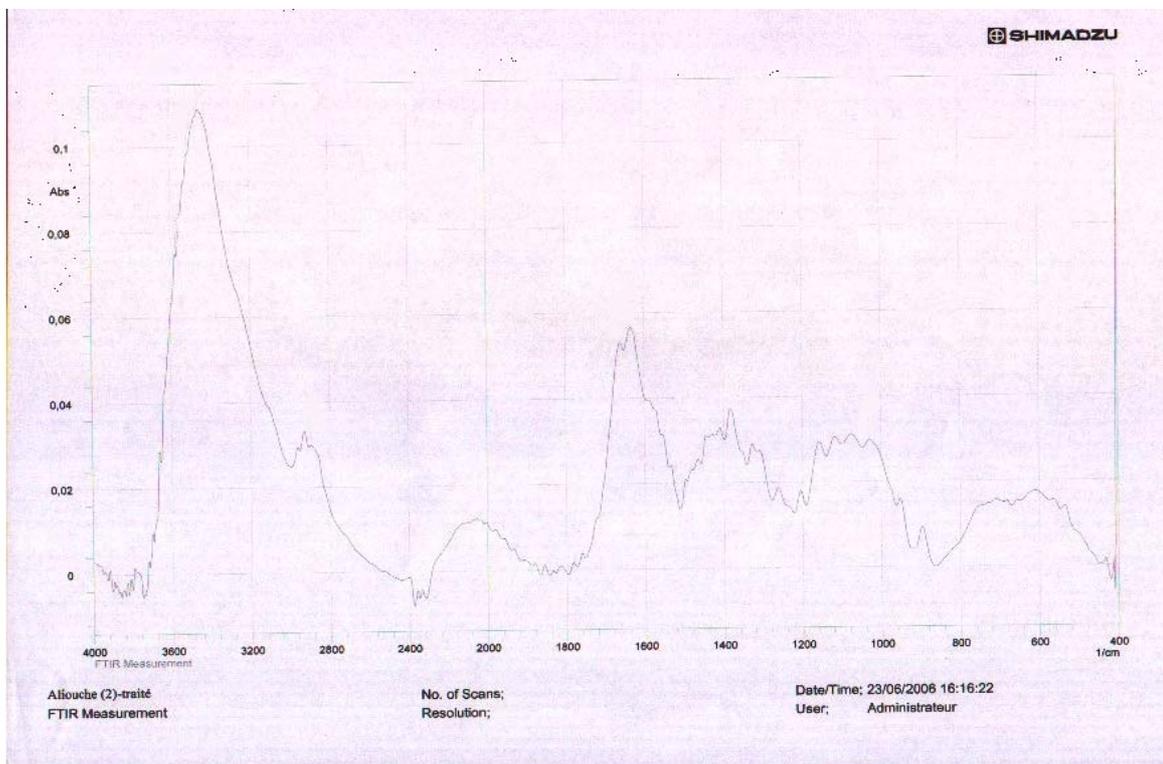


Figure 7 : Spectre IR de la chitine désacétylée 2

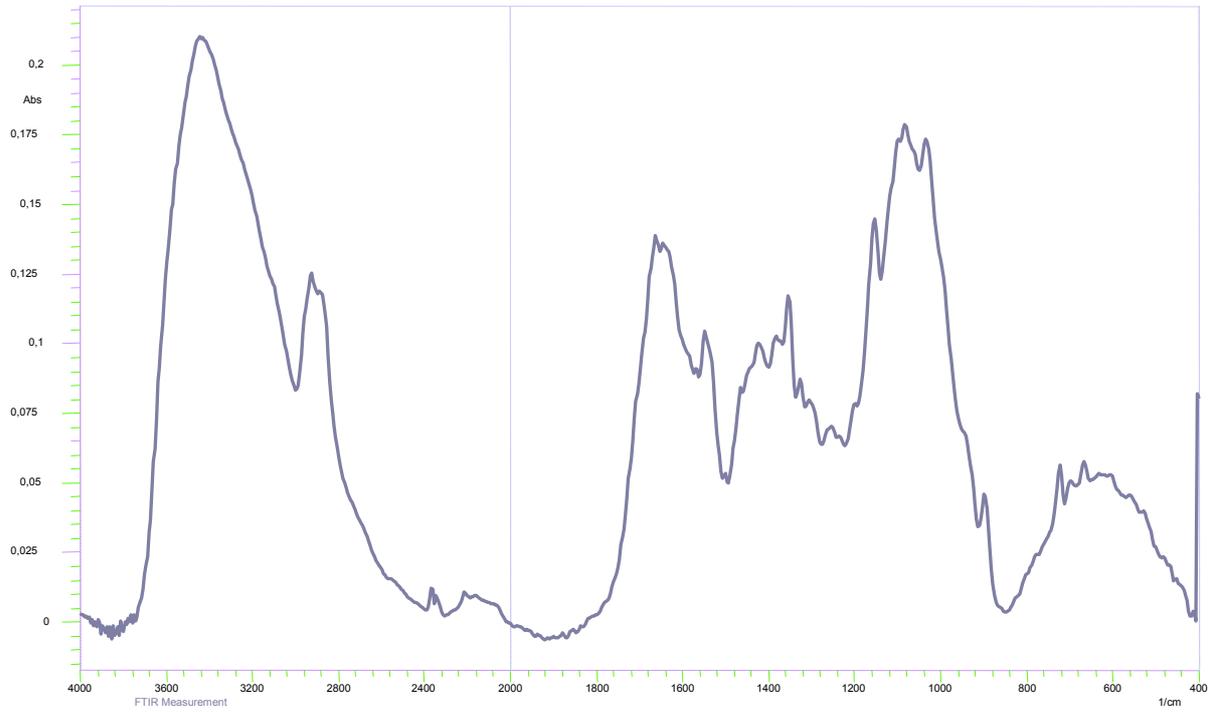


Figure 8 : Spectre IR de la chitine désacétylée 3

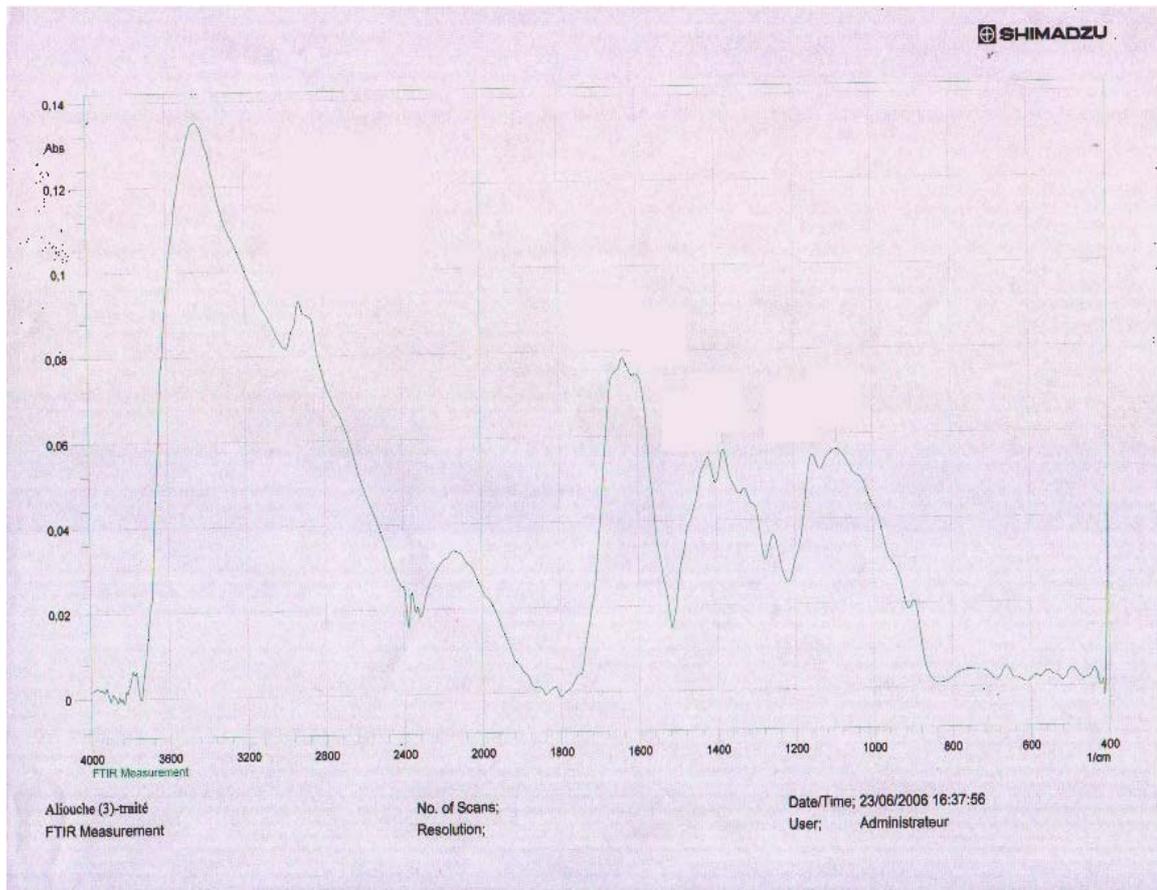


Figure 9 : Spectre IR du chitosane commercial

Les figures 6, 7, et 8 représentent les spectres infrarouges de la chitine désacétylée (1, 2 et 3) respectivement et la figure 9 représente le spectre du chitosane commercial.

Comme il est prévu, le passage de la chitine désacétylée 1 (figure 6) à la chitine désacétylée 2 (figure 7) est associé à une atténuation progressive (un affaiblissement) de la bande d'amide I qui apparaît à  $1659\text{ cm}^{-1}$  et à  $1660\text{ cm}^{-1}$  pour la chitine désacétylée 1 et 2 respectivement (la désacétylation est toujours associée à un affaiblissement de la bande d'amide I qui apparaît généralement à  $1655\text{ cm}^{-1}$ ) [102].

L'attribution des principaux pics à la chitine désacétylée (1, 2 et 3) et au chitosane commercial est présentée dans le tableau 3 :

Bandes d'absorption IR $\text{cm}^{-1}$				Attribution
Chitine désacétylée 1	Chitine désacétylée 2	Chitine désacétylée 3	Chitosane commercial	
3109, 3265 et 3466	3511	3440	3480	v O-H et v N-H
1027	1029	1040	1020	v C-OH
2890, 2931, 2961 et 1416	2892 et 1410	2960 et 1440	2923 et 1421	v C-H
1314	1330	1320	1310	v C-N
1659	1660	1669	1637	amide I v C=O
1075 et 1157	1079 et 1179	1080 et 1160	1091 et 1154	v C-O-C
1379	1380	1360	1381	$\delta$ CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1558 et 1625	1633	1540	1601	amide II $\delta$ N-H

v : vibration de valence ,  $\delta$  : vibration de déformation

**Tableau 3 : Principales bandes d'absorption IR de la chitine désacétylée et du chitosane commercial**

- Détermination du degré d'acétylation DA :

Le degré d'acétylation (DA) est déterminé en utilisant la formule de Khan et al. [ 33 ] :

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

Où

$$DD\% = \% \text{ NH}_2 = [1 - (A_{1655} / A_{3450}) * 1/1,33] * 100$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 :

L'échantillon	$A_{1655} \text{ cm}^{-1}$	$A_{3450} \text{ cm}^{-1}$	DA%	DD%
<b>Chitine désacétylée 1</b>	1659 $\text{cm}^{-1}$ 0,6	3466 $\text{cm}^{-1}$ 0,7	64,45	35,55
<b>Chitine désacétylée 2</b>	1660 $\text{cm}^{-1}$ 0,054	3511 $\text{cm}^{-1}$ 0,108	37,59	62,41
<b>Chitine désacétylée 3</b>	1669 $\text{cm}^{-1}$ 0,140	3440 $\text{cm}^{-1}$ 0,210	50,12	49,87
<b>Chitosane commercial</b>	1637 $\text{cm}^{-1}$ 0,08	3480 $\text{cm}^{-1}$ 0,136	44,22	55,77

**Tableau 4: Les degrés d'acétylations (DA) de la chitine désacétylée et du chitosane commercial déterminés par la spectroscopie IR.**

D'après le tableau 4 on constate que :

- La chitine désacétylée préparée est classée par catégorie comme chitosane de faible degré de désacétylation (DD = 35,55 %) , chitosane de moyen degré de désacétylation (DD = 49,87) et chitosane de degré de désacétylation acceptable (DD = 62,41 %).

- Comme attendu, la chitine désacétylée à deux reprises (désacétylation de la chitine déjà désacétylée) a donné un degré de désacétylation plus grand à celui de la chitine désacétylée une fois : (DD de la chitine désacétylée 2 = 62,41%) > (DD de la chitine désacétylée 1 = 35,55%).
- La chitine désacétylée 3 a un DD moyen (DD = 49,87%  $\approx$  50%)
- Le chitosane commercial a un DD = 55,77 % .

Test de solubilité de la chitine désacétylée :

La solubilité du chitosane commercial et de la chitine désacétylée (préparée dans notre laboratoire) dans l'acide acétique est présentée dans le tableau 5. Le chitosane est soluble dans l'acide acétique, tandis que la chitine désacétylée préparée n'est pas soluble.

Solvants	Chitosane commercial	Chitine désacétylée 1	Chitine désacétylée 2	Chitine désacétylée 3
H <sub>2</sub> O	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
Acide acétique 0,1M	soluble	insoluble	insoluble	insoluble
Acide acétique 0,175 M	soluble	insoluble	insoluble	insoluble

**Tableau 5 : Test de solubilité de la chitine désacétylée**

La chitine désacétylée obtenue est insoluble dans l'acide acétique dilué (le solvant approprié pour le chitosane), ceci est peut être dû à la méthode choisie qui est la désacétylation hétérogènes qui se fait en block [26] : enchaînement successif de plusieurs motifs N-acétylés. Ceci confère à la chitine désacétylée un caractère hydrophobe, contrairement à la chitine désacétylée par la méthode homogène où la désacétylation se fait d'une manière aléatoire [103].

Beaucoup de facteurs peuvent influencer sur la solubilité du chitosane :

- ✓ La méthode de la désacétylation suivie (homogène ou hétérogène).
- ✓ L'arrangement des chaînes (structure  $\alpha$  ou  $\beta$ ).

- ✓ L'enchaînement des groupes N-acétylés : L'enchaînement successif de plusieurs motifs N-acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe et modifie sa solubilité.
- ✓ Le poids moléculaire : lorsque le poids moléculaire augmente, la solubilité diminue

### **II-1.2 Analyse des membranes de chitosane pur et modifié :**

Les spectres infrarouges sont enregistrés avec un spectromètre FTIR Shimadzu model M 850 dans la plage de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant les membranes de chitosane pur et modifié (chitosane/glutaraldéhyde et chitosane/PVA) sur des disques de bromure de potassium (KBr).

Les spectres infrarouges des membranes synthétisées (chitosane pur, chitosane/glutaraldéhyde et chitosane /PVA à différents pourcentages) sont illustrés sur les figures 10, 11 et 12

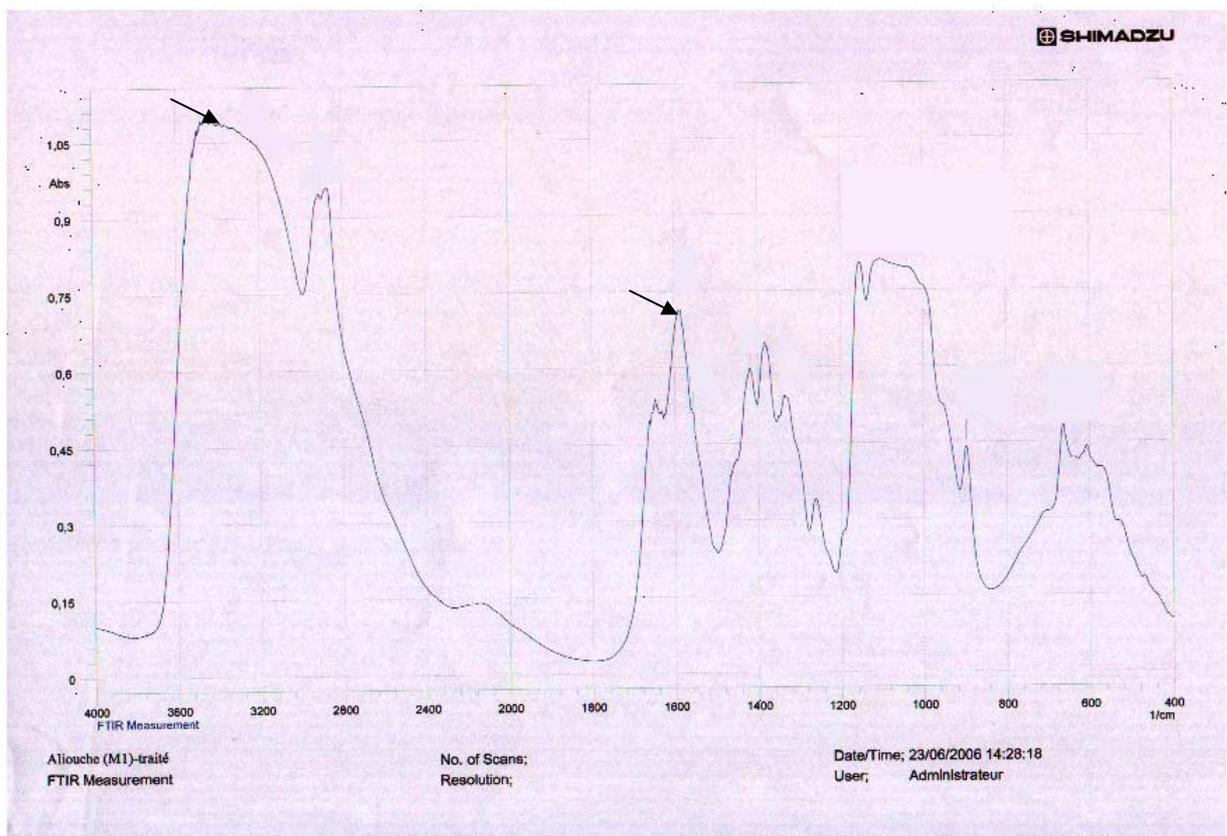
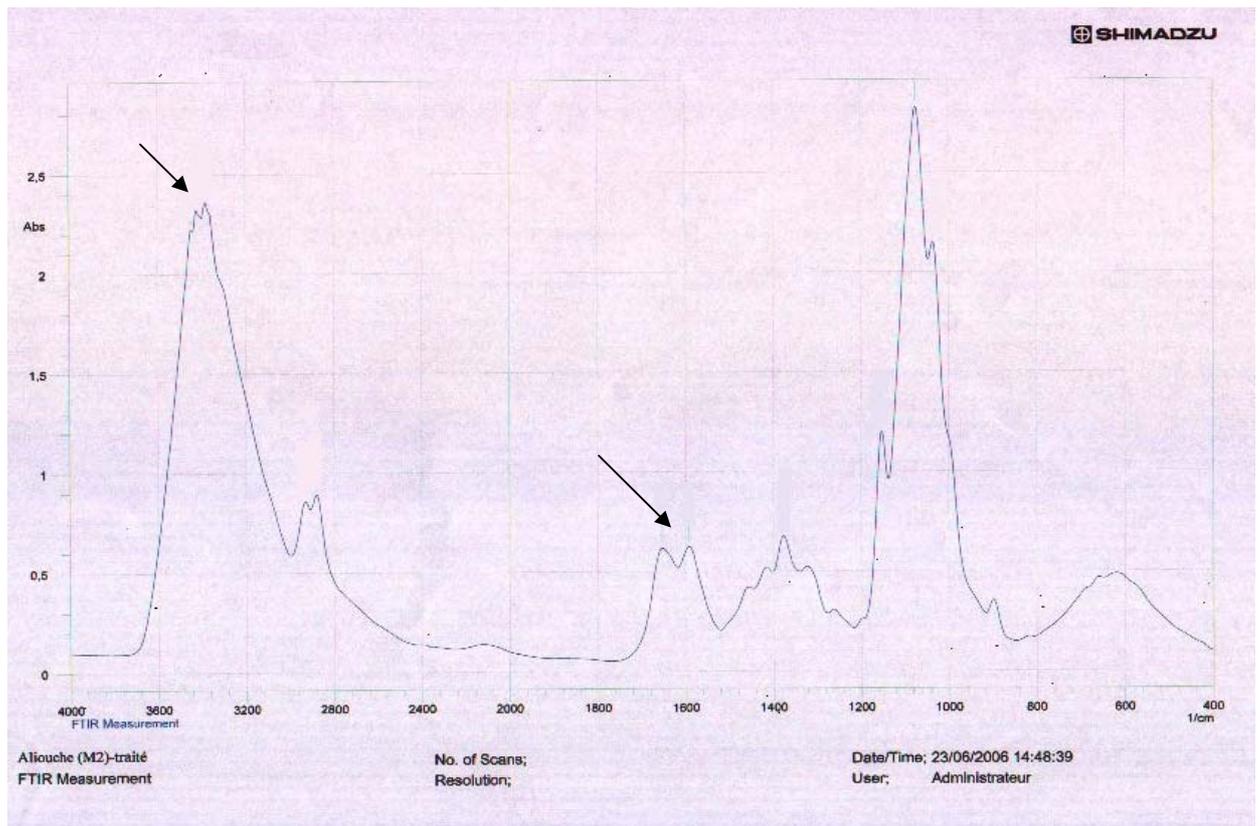
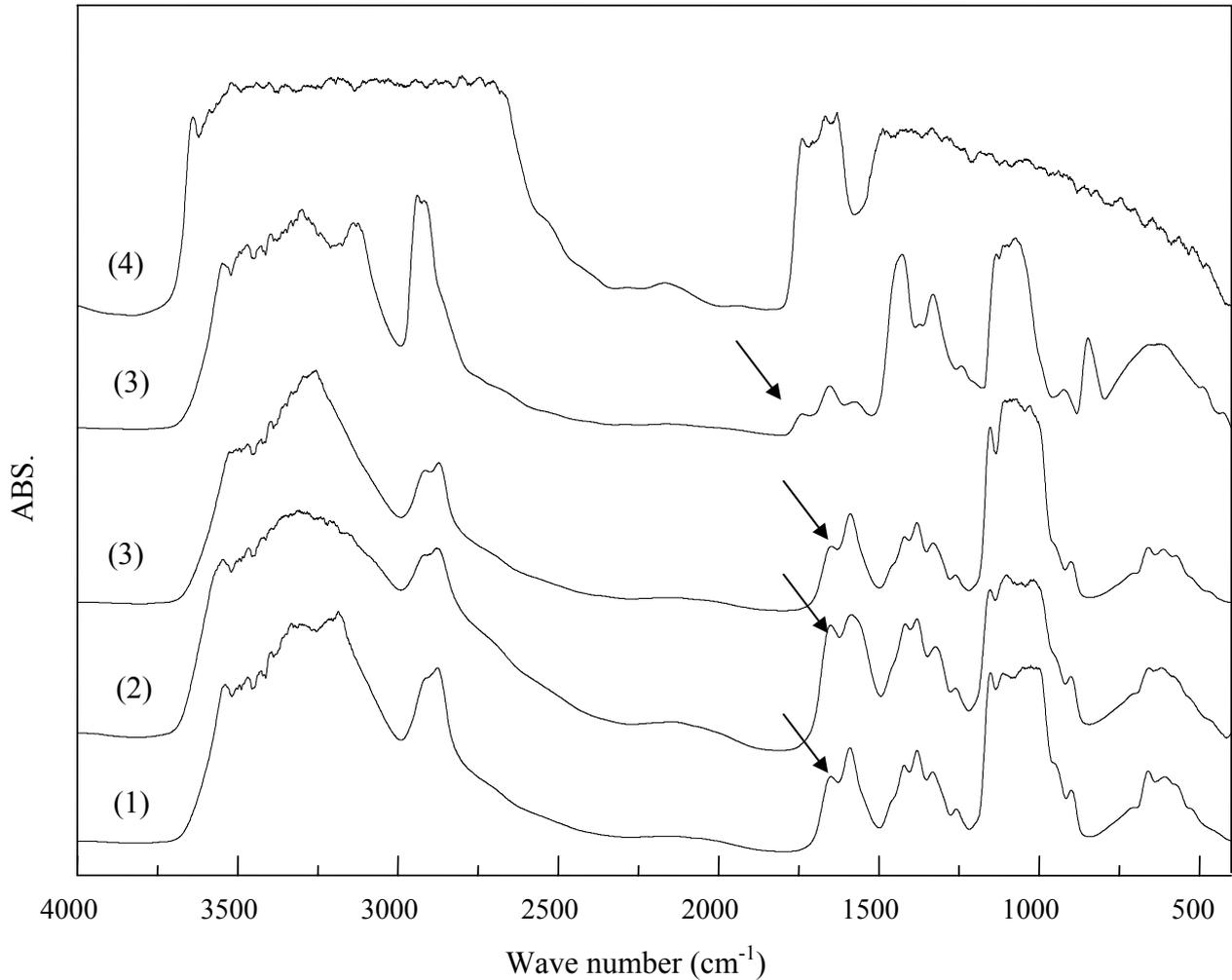


Figure 10 : Spectre IR de membrane du chitosane 0,5%



**Figure 11: Spectre IR de membrane du chitosane /glutaraldéhyde**

En comparant les spectres IR des membranes de chitosane pur et réticulé (figure 10 et 11), on remarque une diminution de l'intensité de la bande à  $1592\text{ cm}^{-1}$  et à  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Cette diminution est due aux groupes amines du chitosane qui sont impliqués dans la formation des liaisons pendant la réticulation.



**Figure 12 : Spectres IR des membranes du mélange chitosane/PVA: (1) 100/0 (chitosane pur), (2) 80/20 , (3) 50/50 , (4) 20/80 , (5) 0/ 100 (PVA pur)**

Bien que Les spectres infrarouges des membranes du mélange Chitosane/PVA (2, 3, 4 et 5) représentés sur la figure 12 soient semblables entre eux dans l'ensemble, ils montrent de légères différences dans les intensités d'absorption de quelques bandes.

Le passage du spectre 1 au spectre 5 est associé à un élargissement progressif de la bande OH qui est dû à l'augmentation du pourcentage du PVA.

## \* Détermination de l'indice de cristallinité IC:

Focher et al. [104] ont rapporté que la cristallinité de la chitine et du chitosane peut être estimée à partir de leurs spectres IR en comparant l'intensité des bandes à  $1379\text{ cm}^{-1}$  (phase cristalline) et à  $2900\text{ cm}^{-1}$  (phase amorphe). Wu et al. [105]) ont appliqué avec succès le rapport  $A_{1379}/A_{2900}$  pour comparer la cristallinité du chitosane et de la chitine d'origine fongique (*Aspergillus niger* et *Mucor rouxii*) et issue des carapaces de crevettes. Ainsi, nous pouvons déterminer l'indice de cristallinité du chitosane à partir de son spectre IR.

En se basant sur la figure 12 qui montre les spectres IR du chitosane et des mélanges chitosane/PVA, nous avons calculé le rapport de l'intensité des bandes à  $1379$  et à  $2900\text{ cm}^{-1}$  (Tableau 6).

Composition de la membrane	A $1379\text{ Cm}^{-1}$	A $2900\text{ Cm}^{-1}$	Ic (A $1379/ A2900$ )
<b>Chitosane pur</b>	0,036	0,051	0,705
<b>Chitosane/ PVA 80/20</b>	3,01	3,7	0,813
<b>Chitosane/ PVA 50/50</b>	3,5	4,02	0,870
<b>Chitosane/ PVA 20/80</b>	3,5	4	0,875
<b>Chit R1</b>	0,75	0,958	0,782

**Tableau 6 : Calcul de l'indice de cristallinité des membranes du chitosane pur, et du chitosane modifié à partir des spectres IR.**

L'indice de cristallinité de la membrane de chitosane pur est de 0,705. Les membranes du mélange chitosane/ PVA et du chitosane réticulé possèdent des indices de cristallinité légèrement élevés par rapport à ceux du chitosane pur. Plus le pourcentage du PVA augmente plus la cristallinité augmente.

En comparant les indices de cristallinité des membranes du mélange chitosane/PVA avec les membranes réticulées par le glutaraldéhyde, les membranes du

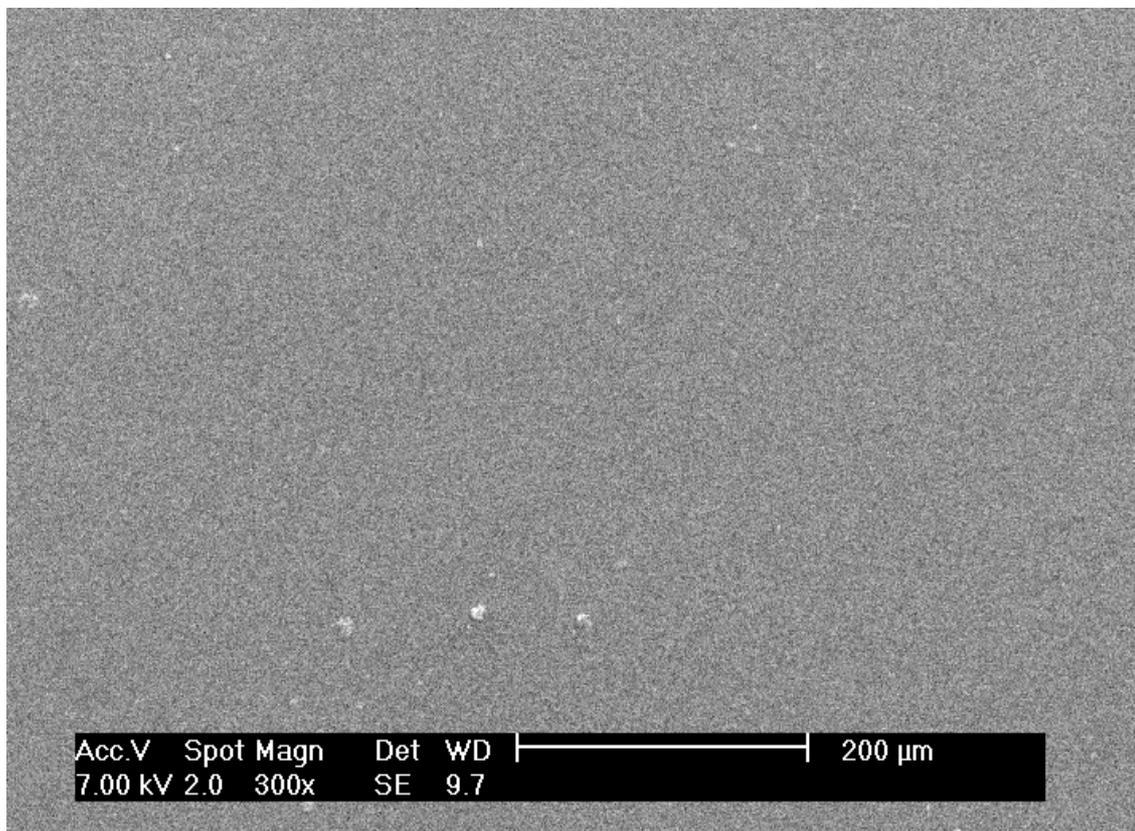
mélange chitosane/PVA montrent des valeurs un peu plus grandes que celles des membranes réticulées.

## **II-2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :**

Nous avons procédé à la détection des changements de surface au niveau des membranes après le mélange, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB).

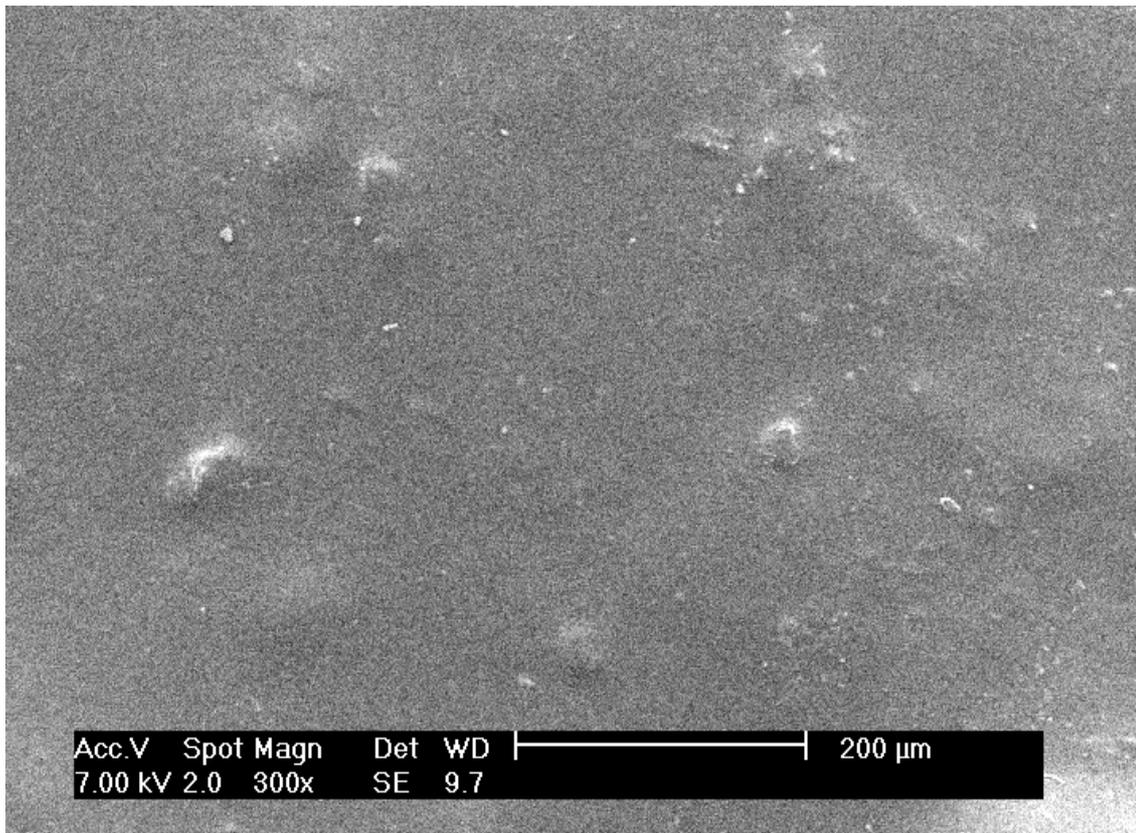
Le microscope utilisé est de type Philips XL 30 ESEM (Acc Spot Magn 7.00 KV) avec l'agrandissement (300X).

Les figures 13 (a, b, c, d et e) présentent les micrographes des membranes de chitosane pur, chitosane/PVA et de PVA pur, respectivement.

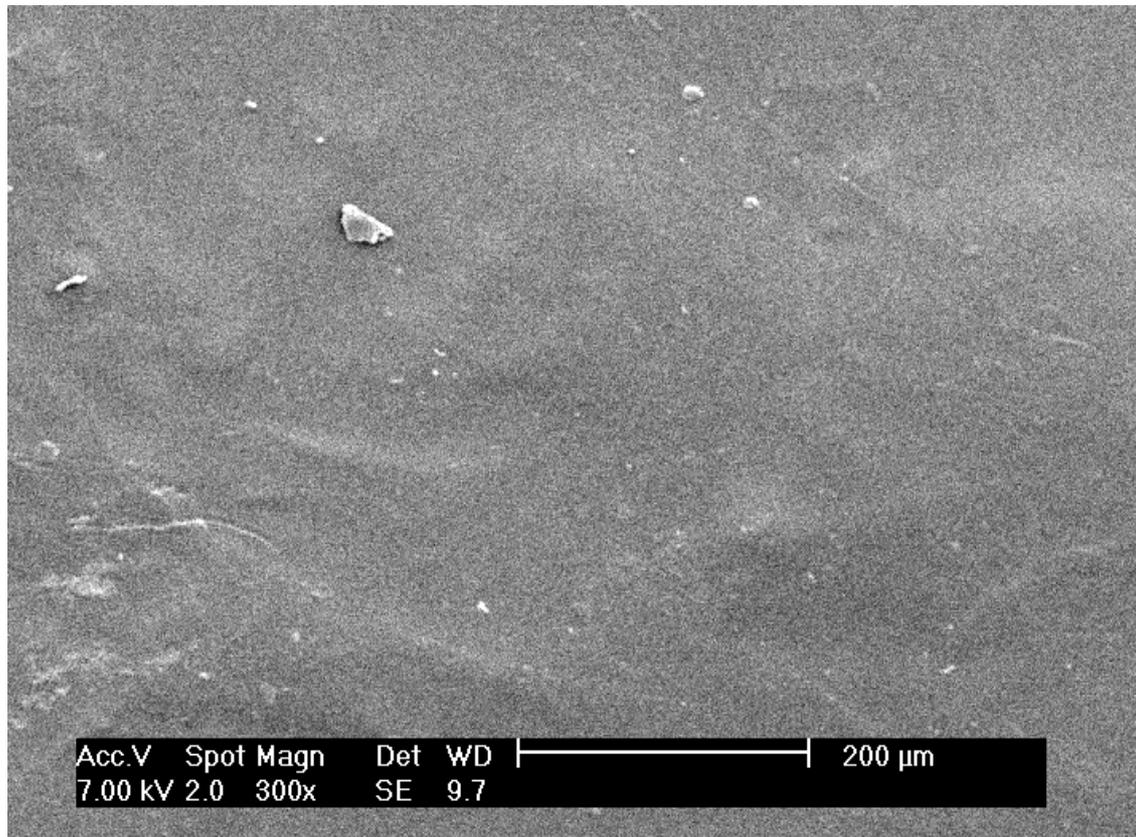


(a)

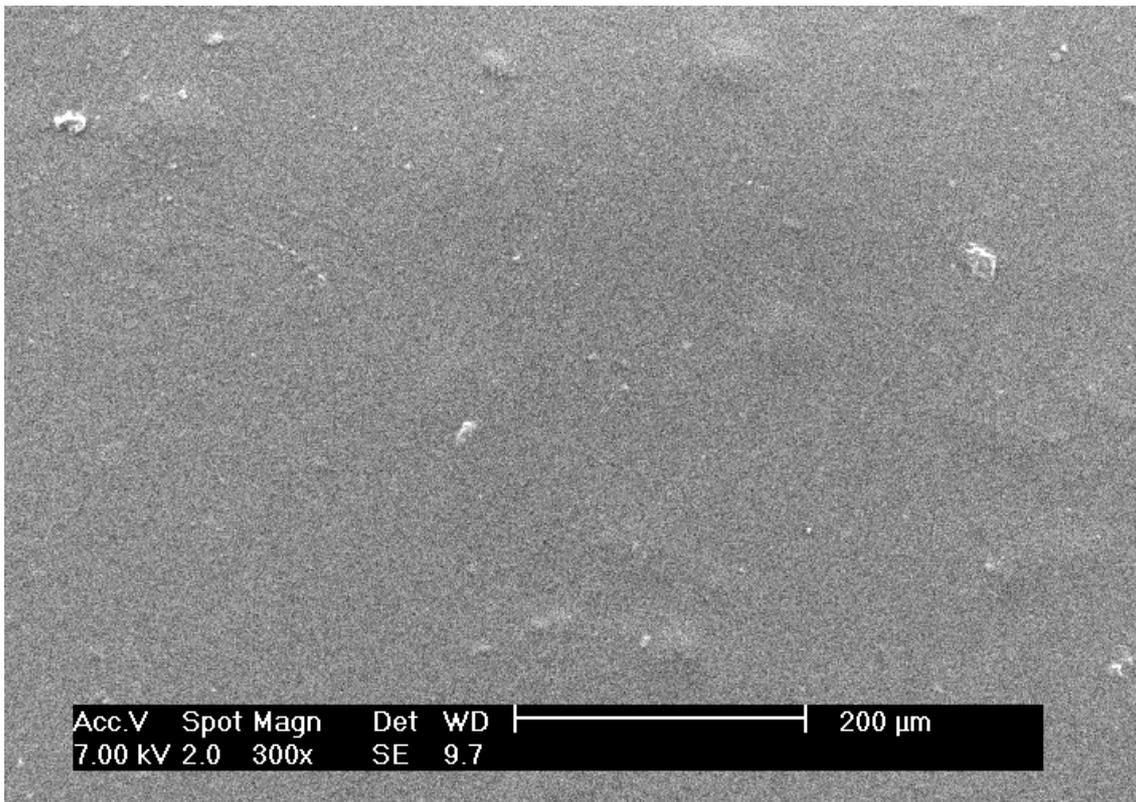
En comparant les micrographes des membranes de chitosane pur et de chitosane/ PVA, on a observé que les surfaces des membranes du mélange chitosane / PVA sont homogènes, à l'exception des petites particules de PVA qui sont dispersées dans la matrice chitosane des membranes contenant 20, 50 et 80% de PVA.



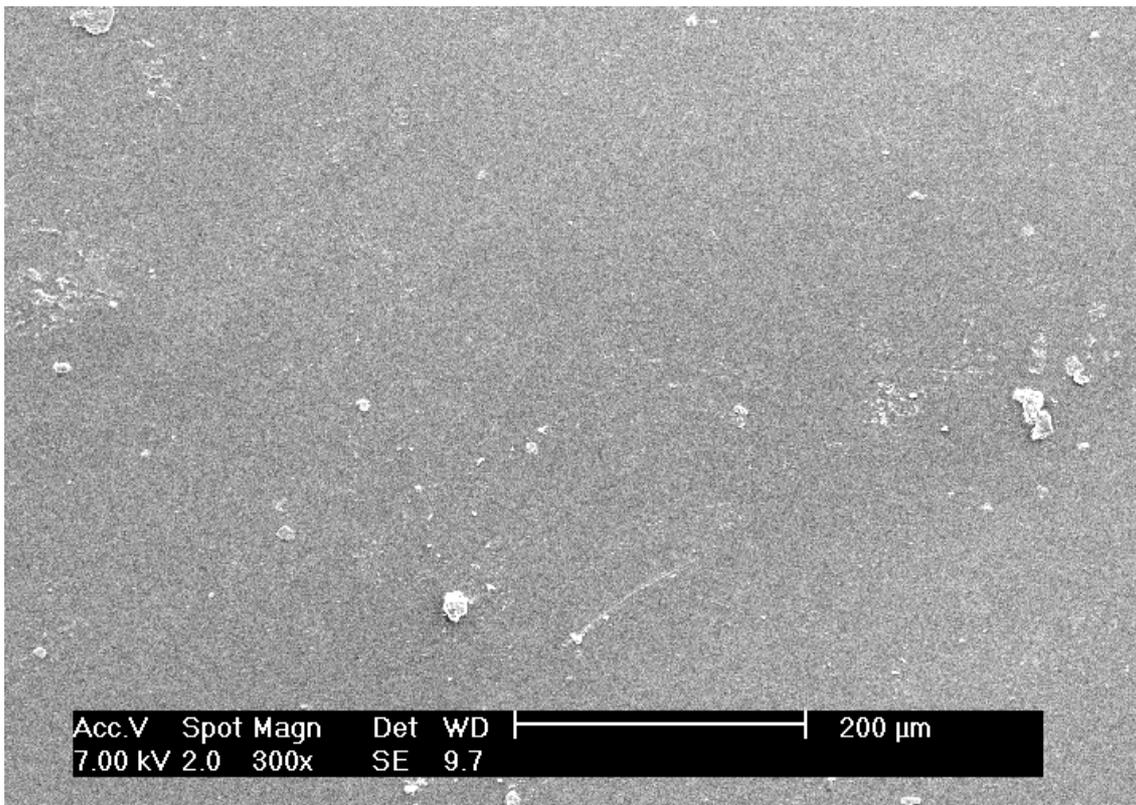
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figure13 : les micrographes des membranes de chitosane par MEB :**

- (a) Chitosane pur ; (b) Chit/PVA 80/20% ; (c) Chit/PVA 50/50% ;
- (d) Chit/PVA 20/80% ; (e) PVA pur.

### III- Etude du gonflement :

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

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

Après chaque 10 minutes, les membranes sont mises sur des filtres pour éliminer l'excès d'eau puis pesées.

La capacité de gonflement est calculée en utilisant l'équation de Gupta et Ravi kumar [7] :

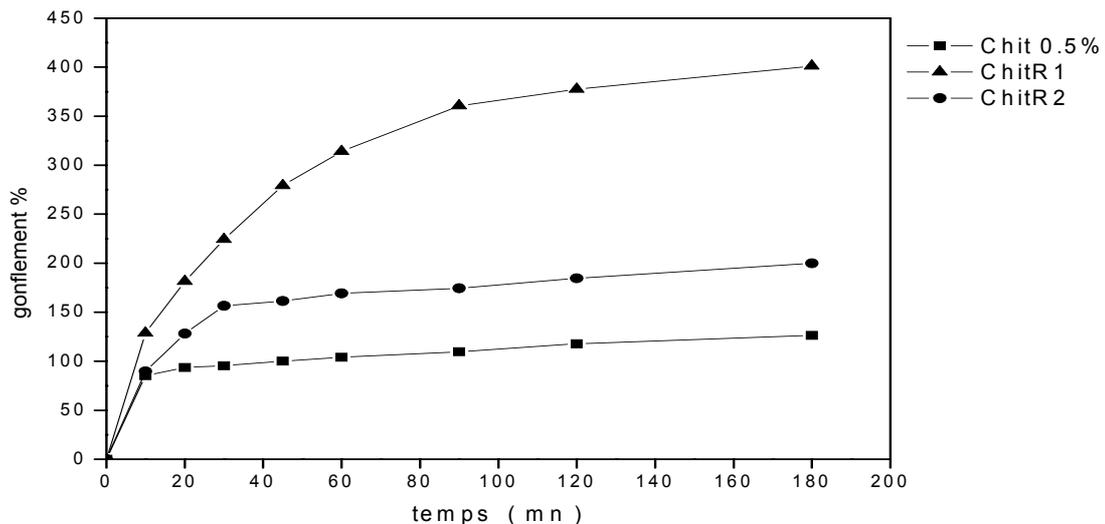
$$S \% = [(m_t - m_0) / m_0] * 100$$

Où : S% : pourcentage de gonflement

$m_t$  : masse de la membrane au temps t

$m_0$  : masse de la membrane sèche au temps t = 0

La figure 14 montre les courbes cinétiques de gonflement des membranes du chitosane pur et réticulé.

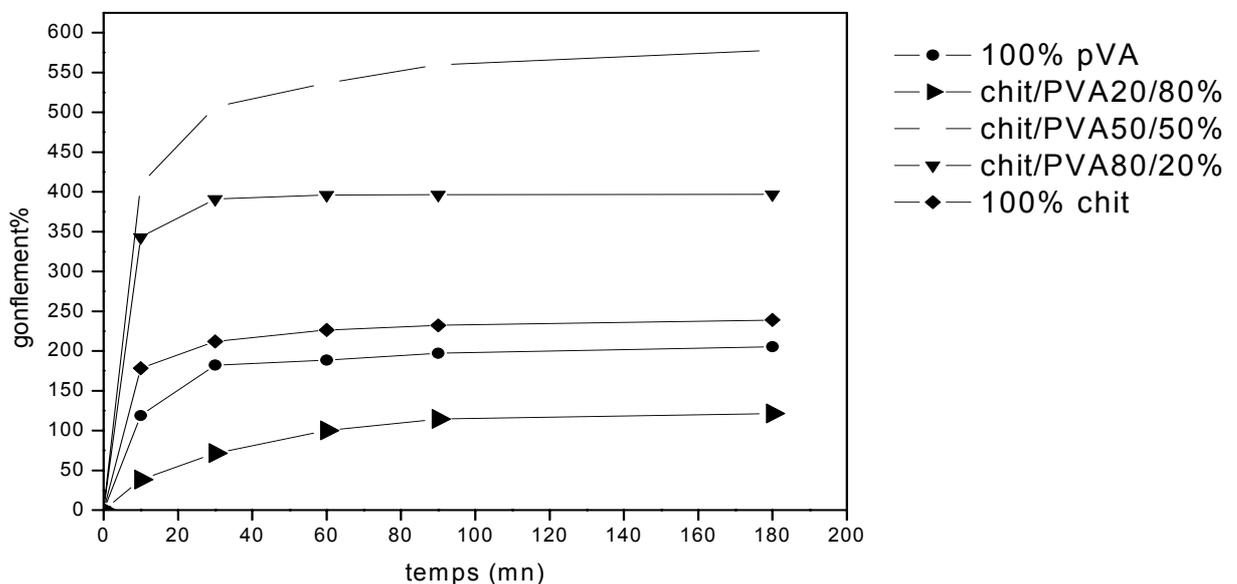


**Figure 14 : Influence de la concentration de l'agent de réticulation sur le gonflement de la membrane du chitosane.**

Les courbes obtenues montrent que l'ajout d'un agent de réticulation améliore la capacité de gonflement jusqu'à un maximum avant une diminution de la capacité de gonflement.

Lorsque la quantité du glutaraldéhyde ajoutée n'était pas importante (le cas du ChitR1), la capacité de gonflement a augmenté atteignant 401,1%. En augmentant la quantité ajoutée (le cas du ChitR2), la capacité de gonflement a diminué jusqu'à 174,3 % tout en restant plus grande que celle du chitosane pur (qui a une capacité de gonflement de 117,7%).

Le taux de gonflement le plus faible est celui de la membrane du chitosane non réticulé.



**Figure 15 : Influence du pourcentage de PVA sur le gonflement de la membrane du chitosane.**

D'après la figure 15 qui représente les courbes cinétiques de gonflement des membranes du chitosane pur et du chitosane/PVA, on constate que l'ajout de PVA améliore le gonflement, car les propriétés mécaniques sont améliorées. Mais lorsque le pourcentage de PVA dépasse 50% (atteint 80%), le gonflement diminue à nouveau, et cela est expliqué par la diminution de porosité de ces membranes à cause de la diminution du pourcentage du chitosane dans le mélange (domination de PVA). En plus, la nature hydrophile du chitosane est due à la présence de groupes amines libres sur le carbone C2 et pendant le mélange de chitosane avec le PVA, un nombre substantiel de groupes amines

libres est bloqué par les chaînes croissantes du PVA. Ces changements sont également responsables de la diminution du gonflement.

Dans le tableau 7 on trouve les capacités de gonflement des membranes du chitosane pur et modifié.

<b>Membrane</b>	<b>Chit0.5%</b>	<b>ChitR1</b>	<b>ChitR2</b>	<b>100% Chitosane</b>	<b>Chit/ PVA 80/20</b>	<b>Chit/ PVA 50/50</b>	<b>Chit/ PVA 20/80</b>	<b>100% PVA</b>
Pourcentage du gonflement	117,7	401,16	174,3	239,15	399,45	605,29	121,4	227,603

**Tableau 7 : Capacité de gonflement des membranes du chitosane pur et modifié**

#### **IV- Mesure de l'adsorption des colorants :**

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

Les colorants réactifs sont les colorants les plus utilisés pour leurs avantages, comme la vivacité de la couleur, la vitesse de montée du colorant et la facilité d'application [95]. Ces produits chimiques présentent des risques potentiels pour la santé humaine (effets toxiques, cancérrogènes...)[106].

Pour cela on a étudié l'adsorption d'un colorant réactif Rouge Bézaktiv par des membranes de chitosane pur, de chitosane réticulé et de mélange chitosane/PVA.

##### **Capacité d'adsorption :**

La solution de colorant réactif Rouge Bézaktiv de concentration 49,6 mg/l a été préparée par dissolution directe du colorant dans l'eau distillée.

La solution mère a été diluée jusqu'à l'obtention de 04 solutions diluées de concentrations : 37,2 mg/l ; 24,8 mg/l ; 12,4 mg/l et 6,2 mg/l.

On met l'adsorbant (les membranes de chitosane pur, de chitosane réticulé et de chitosane/PVA) dans les solutions préparées. A l'équilibre, on mesure la concentration des solutions décolorées par un spectrophotomètre UV Shimadzu 1201( Tokyo Japon ) en utilisant l'eau distillée comme blanc à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale du colorant (Rouge Bezaktiv)  $\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$ .

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (g/kg) est exprimée par la relation

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / W \text{ [107]}$$

$C_0$  et  $C_e$  : sont la concentration initiale et à l'équilibre de la phase liquide, respectivement. Elles sont exprimées en  $(\text{g}/\text{m}^3)$ .

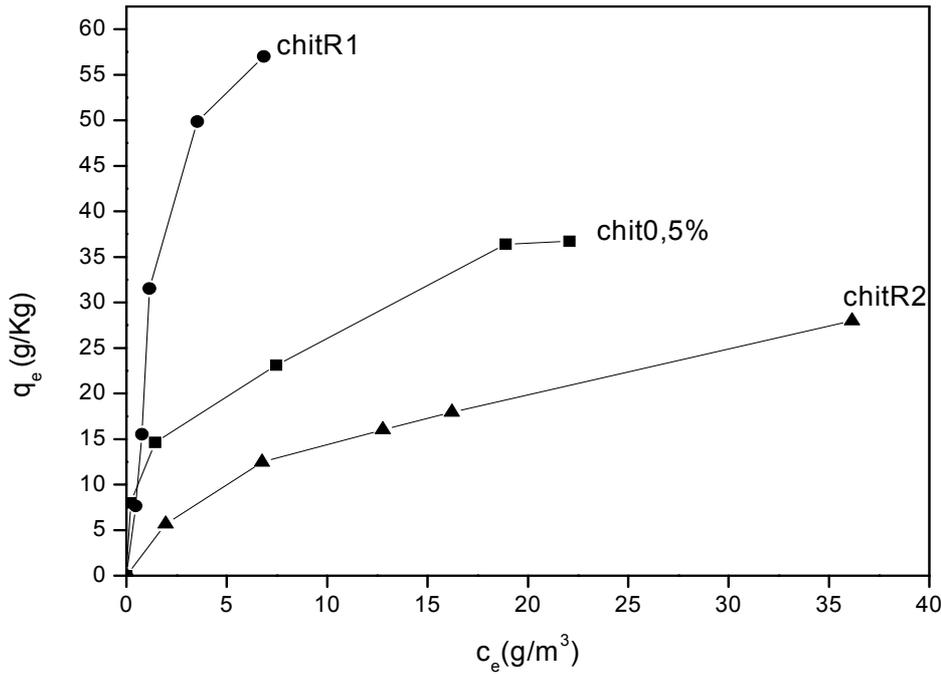
$V$  : est le volume de la solution  $(\text{m}^3)$

$W$  : est le poids de l'adsorbant utilisé (Kg)



**Figure 16 : les membranes de chitosane pur après l'adsorption du colorant réactif Rouge Bezaktiv**

Les isothermes d'adsorption de colorant Rouge Bézaktiv par les membranes de chitosane pur et modifié sont montrés sur les figures 17 et 18 :

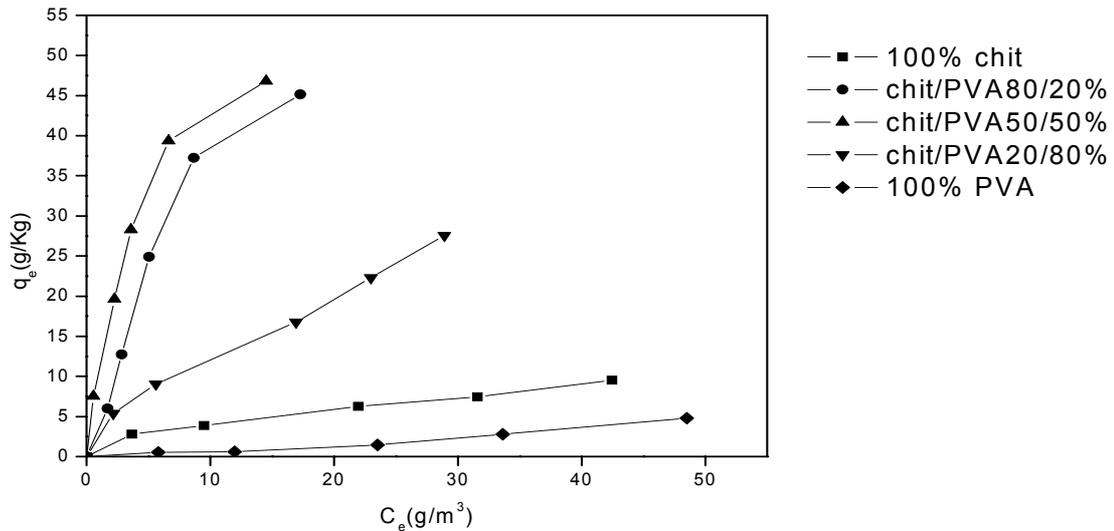


**Figure 17 : L'isotherme d'adsorption de colorant réactif (Rouge Bezaktiv) sur les membranes de chitosane pur et réticulé.**

La figure 17 montre les isothermes d'adsorption de colorant réactif Rouge Bezaktiv sur les membranes de chitosane pur et réticulé. Les courbes d'adsorption indiquent que les membranes de chitR1 ont une capacité d'adsorption supérieure à celle des membranes de chitR2 et de chit 0.5%.

Lorsque on ajoute 1ml de glutaraldéhyde 0,1% (membrane de chitR1), un réseau de réticulation optimum est formé et par conséquent la capacité d'adsorption augmente. Ceci est peut être attribué au niveau bas de la réticulation qui empêche la formation des arrangements de chaînes très proches entre elles.

Lorsque on ajoute 2 ml de glutaraldéhyde 0,1% (membrane de chitR2), la capacité d'adsorption diminue. Ceci est peut être dû à la diminution des emplacements de chélation ayant pour résultat une forte réduction de la capacité d'adsorption de colorant.



**Figure 18 : L'isotherme d'adsorption de colorant réactif (Rouge Bezaktiv) sur les membranes de chitosane pur et chitosane / PVA**

Les résultats obtenus pour l'adsorption de colorant sur les membranes de mélange chitosane/PVA sont en accord avec les résultats obtenus pour le gonflement.

La capacité des membranes de chitosane pur à adsorber le colorant est supérieure à celle des membranes de PVA pur.

L'augmentation de pourcentage de PVA dans le mélange chitosane/PVA améliore la capacité d'adsorption du colorant réactif Rouge Bézaktiv.

#### Les modèles d'isothermes d'équilibre :

Il y a plusieurs modèles d'isotherme disponibles pour analyser les données expérimentales et pour décrire l'équilibre d'adsorption, y compris les isothermes de Langmuir, Freundlich, PARI, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson et Dubinin-Radushkevich.

Ces équations d'isotherme d'équilibre sont employées pour décrire les données d'adsorption expérimentales et pour examiner l'importance de différents facteurs sur l'adsorption des molécules de soluté par l'adsorbant. Cependant, les deux équations les plus appliquées et utilisées fréquemment dans le système solide/liquide pour décrire les isothermes d'adsorption sont les modèles de Langmuir et de Freundlich [108].

#### L'isotherme de Langmuir et de Freundlich :

La corrélation des informations (data) de l'isotherme par les équations empiriques ou théoriques est ainsi essentielle pour les opérations pratiques. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été employés dans ce travail pour décrire les données d'adsorption de colorant réactif Rouge Bézaktiv par les membranes de chitosane pur et modifié à l'équilibre.

➤ L'isotherme de Langmuir :

Le modèle d'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, identiques et énergétiquement équivalents et que toutes les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles [109].

$$q_e = q_{\text{mon}} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad [58]$$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$C_e / q_e = (1 / K_L q_{\text{mon}}) + (1 / q_{\text{mon}}) C_e$$

Où :

$C_e$  : est la concentration du colorant à l'équilibre ( $\text{g/m}^3$ )

$q_e$  : est la quantité adsorbée ( $\text{g/Kg}$ )

$K_L$  : est la constante de dissociation de Langmuir ( $\text{m}^3/\text{g}$ )

$q_{\text{mon}}$  : est la quantité de l'adsorbant nécessaire pour compléter la monocouche ( $\text{g/Kg}$ )

En traçant ( $C_e / q_e$ ) en fonction de  $C_e$  on trouve  $K_L$  et  $q_{\text{mon}}$ .

L'isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich est une autre forme de l'approche de Langmuir utilisée pour étudier l'adsorption sur des surfaces amorphes [110].

L'équation peut être représentée par :

$$X = K_F C_e^{n_F}$$

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est :

$$\text{Log } X = \log C_e^{1/n_F} + \log K_F$$

$X$  : est la quantité adsorbée (g/Kg)

$C_e$  : est la concentration du colorant à l'équilibre (g/m<sup>3</sup>)

$K_F$  : est une constante qui représente la capacité d'adsorption de Freundlich

$n_F$  : est une constante qui représente l'intensité d'adsorption de Freundlich

En traçant  $\log X$  en fonction de  $\log C_e$  on trouve  $K_L$  et  $q_{mon}$ .

Le tableau 8 montre les constantes d'équilibre de Langmuir et de Freundlich et les coefficients d'ajustement correspondants ( $R$  et  $SD$ ) qui ont été obtenus par l'application de la méthode des moindres carrés sur les deux modèles :

L'adsorbant	Constantes de Langmuir				Constantes de Freundlich			
	$K_L$ (m <sup>3</sup> /g)	$q_{mon}$ (g/kg)	$R$	$SD$	$K_F$	$n_F$	$R$	$SD$
Membrane chit 0,5%	0,459	39,888	0,994	0,031	12,719	3,528	0,993	0,073
Membrane chitR1	0,311	86,430	0,985	0,006	17,813	1,553	0,992	0,107
Membrane chitR2	0,064	38,624	0,995	0,038	3,592	1,752	0,994	0,075
Membrane chit 2,5%	0,085	54,914	0,998	0,01	5,213	1,540	0,995	0,083
Membrane chit/ PVA 80 /20%	0,063	90,579	0,975	0,015	4,444	1,058	0,962	0,267
Membrane chit/ PVA 50 /50%	0,246	61,012	0,989	0,015	11,822	1,690	0,976	0,186
Membrane chit/ PVA 20 /80%	0,053	43,535	0,971	0,073	3,191	1,570	0,999	0,041
Membrane 100%PVA	0,012	11,618	0,957	0,510	0,147	1,095	0,980	0,180

**Tableau 8 : Les constantes expérimentales des isothermes de Langmuir et Freundlich et les coefficients de corrélation**

Du tableau 8, on voit que la capacité maximale de prise de membrane chit/PVA 80/20% atteint 90,58g/kg et la capacité maximale de prise de membrane de chitosane réticulé chitR1 atteint 86,43 g/kg. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que les valeurs rapportées par les membranes de chitosane pur : 39,89 g/kg pour les membranes de chit 0,5% et 54,91 g/kg pour les membranes de chit 2,5%.

Le modèle de Langmuir a présenté un meilleur coefficient pour les membranes de chit 0,5%, chitR2, chit 2,5%, chit/ PVA 80 /20%, chit/ PVA 50 /50%, indiquant que l'adsorption pour ces membranes a eu lieu, formant ainsi une monocouche, comme indiqué par ce modèle.

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

L'objectif principal de notre travail était, à l'origine, de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crevettes) en vue de les utiliser dans la dépollution des rejets industriels. Le chitosane obtenu par cette voie possédait un degré de désacétylation appréciable, cependant encore à un taux assez faible pour nous permettre d'obtenir des membranes. Les membranes de chitosane réticulé par le Glutaraldéhyde ont montré une bonne capacité de gonflement, celle-ci augmente avec le taux de réticulation. Le gonflement est ensuite réduit au maximum du taux de réticulation, la multiplication des liens entre les chaînes du polymère cristallise sa structure et réduit l'accès à son réseau interne. Un comportement identique a été observé dans la cinétique d'adsorption du colorant réactif. Les « blends » chitosane/PVA ont donné des membranes avec une structure très homogène qui traduit une parfaite miscibilité entre les deux biopolymères.

Ces dernières membranes ont montré également une meilleure capacité d'absorption, celle-ci est fonction du taux de PVA dans le mélange. Un comportement analogue a été constaté pour l'adsorption du colorant, la porosité du chitosane joue ici un rôle essentiel dans le mécanisme d'adsorption régulé par le taux de chitosane présent. L'ensemble des isothermes obtenus présente une bonne corrélation avec le modèle de Langmuir. Comme la surface spécifique du chitosane (BET) est assez faible, la cinétique d'adsorption dans notre cas est contrôlée par la diffusion à partir de la surface.

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

Dans les perspectives, l'étude d'adsorption des métaux lourds par nos membranes puis enfin une étude sur la dégradation et la durabilité de ces membranes par notamment l'irradiation gamma, ou ultraviolet est envisagée.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Grégorio Crini , Pierre-Marie Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, *Prog. Polym. Sci.* (2007).
- [2] Namasivivayam C, Radhika R, Suba S, Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Manage*; 7( 2001) 21:381.
- [3] Ilhan Uzun : Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. *Dyes and Pigments* 70 (2006) 76- 83.
- [4] Arai. L., Y. Kinumaki et T. Fujita. Toxicity of chitosan. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.* (1968) 56 :SC.
- [5] Nugraha Edhi Suyatama , Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, juin 2006.
- [6] Attila E. Pavlath, Dominic W.S. Wong and George H. Robertson: Chitosan (Preparation, structure, and Properties).
- [7] Ravi Kumar, Chitin and chitosan applications. *M.N.V. React. Function. Polym.*, 46 (2000)1-27.
- [8] Baldwin, E.A., Nisperos-carriedo, M.O., and Baker, R.A.. Use of edible coating to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Food Science and Nutrition*, 35 (6) (1995) 509-523.
- [9] Roberts, G.A.F. Structure of chitin and chitosan. In: *Chitin chemistry*, edited by G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. (1992) pp. 1-53.

- [10] Caroline Creuzet, Rachel AuzélyVelly et Marguerite Rinaudo : Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane. *L'actualité chimique* N° 294– février 2006.
- [11] M. Jalal Zohuriaan-Mehr, *Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization*, Iranian Polymer Journal 14 (3),( 2005) 235-265.
- [12] H.K.NO, K.S.LEE, S.R. Meyers . Correlation between physicochemical characteristics and binding capacities of chitosan products. *JFS: Journal of Food science – Vol.65, N°. 7, 2000.*
- [13] <http://www.ifrance.com/Kiefer/ES.Htm>.
- [14] Fatiha Chellat *Biocompatibilité, Biodégradabilité et influence de la stérilisation sur le complexe –Xantane*. Thèse de Maîtrise Es Sciences appliquées (M-SC-A) Polytechnique de Montréal , Novembre 1999.
- [15] Rha, C. K., Rodriguez-Sanchez, D., & Kienzle-Sterzer, C. Novel applications of chitosan. In R. R. Colwell, E. R. Pariser, & A. J. Sinskey (Eds.), *Biotechnology of marine polysaccharides* Washington: Hemisphere(1984) pp. 284–311.
- [16] M. Fernandez Cervera, J. Heinamaki, M. Rasanen, S.L. Maunu, M. Karjalainen, O.M. Nieto Acosta, A. Iraizoz Colarte, J. Yliruusi : Solid-state characterisation of chitosans derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers* 58 (2004) 401–408.
- [17] Barbara Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosane materials. *Separation and Purification Technology* 41 (2005) 305-312.
- [18] Roberts, Preparation of chitin and chitosan. In: *Chitin Chemistry*, edited by G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills G.A.F (1992) pp. 54-84.
- [19] No, H. K., & Meyers. Preparation and characterization of chitin and chitosan. *Journal of Aquatic Food Product Technology*,4, S. P. (1995) 27–52.

- [20] No, H. K., Nah, J. W., & Meyers. Effect of time/temperature treatment parameters on depolymerization of chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, S. P. (2003)1890–1894.
- [21] No, H. K., Meyers, S. P., & Lee. Isolation and characterization of chitin from craw ash shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, K. S. (1989)575–579.
- [22] Dal Kyoung Youn , Hong Kyoon No, Witoon Prinyawiwatkul, Physical characteristics of decolorized chitosan as affected by sun drying during chitosan preparation, *Carbohydrate Polymers* 69 (2007) 707–712.
- [23] Brine, C. J., & Austin. Chitin variability with species and method of preparation. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 69B, , P. R. (1981)283–286.
- [24] Moorjani, M. N., Achutha, V., & Khasim. Parameters affecting the viscosity of chitosan from prawn waste. *Journal of Food Science and Technology*, 12, D. I. (1975) 187–189.
- [25] Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., & Rianudo, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42, (2001) 3569–3580.
- [26] Ke Liang B. Chang, Gengia Tsai, John Lee, Wen- Rong Fu : Heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution. *Carbohydrate Research* 303 (1997) 327- 332.
- [27] Iason Tsigos, Aggeliki Martinou, Dimitris Kafetzopoulos and Vassilis Bouriotis, Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology, *TIBTECH JULY 2000 (Vol. 18)* PII: S0167-7799(00)01462-1.
- [28] Muzzarelli, R. A. A. Muzzarelli, B. Structural and functional versatility of chitins' in S. Dumitriu (ed.), *Structural Diversity and Functional Versatility of Polysaccharides*. Marcel Dekker, New York, (1998)569-594.

- [29] Olivia Felt, Evaluation d'un polysaccharide cationique comme véhicule pour la voie ophtalmique, Thèse, Université de Genève.
- [30] Chatelet, C., O.Damour, and A. Domard. Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. *Biomater.*, 22 ( 2001) 261-268.
- [31] Acharya B. Vishu Kumar, Lalitha R. Gowda and Rudrapatnam N. Tharanathan : Non-specific depolymerization of chitosane by pronase and characterization of the resultant products. *Eur. J. Biochem.* 271 (2004) 713-723.
- [32] Xuan Jiang, Lirong Chen, Wei Zhong : A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosane. *Carbohydrate Polymers* 54 (2003) 457-463.
- [33] Khan, T. A., Peh, K. K., & C'ing. Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing. *Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Science*, 3(3), H. S. (2000) 3003–3371.
- [34] Wang, W. et D. Xu.. Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degree of deacetylation, *Int. J. Biol. Macromol.*, 16 (3) (1994). 149-1 52.
- [35] Chen, R. H. et M. L. Tsaih. Effect of temperatures on the intrinsic viscosity and conformation of chitosan in dilute HCl solution. *Int. J. Biol. Macromol.*, 23 (1998) 135-141.
- [36] Berth, G., H. Dautzenberg et M. G. Peter. Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 36 (1998) 205-2 18.
- [37] Malek Amiali : Caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) thèse.

- [38] Margurite Rinaudo, Michel Milas and Pham Le Dung : Characterisation of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int. J. Biol. Macromol* , Vol . 15, (1993) October.
- [39] M.L. Duarte, M.C. Ferreira, M.R. Marvao, Joao Rocha : An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosane by FTIR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules* 31 (2002) 1-8.
- [40] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
- [41] Abdou, E.S. et al., extraction and characterization of chitin and chitosan ..., *Bioresour. Technol.*(2007), doi:10.1016/j.biortech.2007.01.051.
- [42] Ayer BURKE, Elvan YILMAZ, Nesrin HASIRCI, Evaluation of chitosan as potential medical iron (III) ion adsorbent, *Turk J Med Sci* 30 (2000) 341-348.
- [43] Barbara Krajewska, Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *Reactive & Functional Polymers* 47 (2001) 37–47.
- [44] Dang Van Luyen and Dang Mai Huong : Chitin and Derivatives. Institut of Chemistry, National Center for Natural Science and Technology.
- [45] G. Dhanuja, B. Smitha, S. Sridhar, Pervaporation of isopropanol–water mixtures through polyion complex membranes, *Sep. Purif. Technol.* 44 (2005) 130.
- [46] M.M. Beppu, R.S. Vieira, C.G. Aimoli, C.C. Santana. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. *Journal of Membrane Science* 301 (2007) 126–130.
- [47] R.S. Vieira, M.M. Beppu, Adsorption and desorption of Hg(II) ions on membranes and spheres of chitosan by static and dynamic methods, *Water Res.* 40 (2006) 1726–1734

[48] F.L. Mi, S.S. Shyu, Y.B.Wu, Fabrication and characterization of a spongelike asymmetric chitosan membrane as a wound dressing, *Biomaterials* 22 (2001) 165.

[49] W.S.W. Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, Removal of copper(II) ions from aqueous onto chitosan and crosslinked chitosan beads, *React. Funct. Polym* 50 (2002) 181 - 190.

[50] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog Polym Sci* 2006; 31: 603-632.

[51] W. Y. Chuang, T. H. Young, C. H. Yao. W. Y. Chiu, properties of the poly (vinyl alcohol) /chitosane blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro, *Biomaterials* 20 (1999) 1479-1487.

[52] J. M. Yang, M.J. Huang, T.S. Yeh, Preparation of poly (acrylic acid) modified polyurethane membrane for biomaterial by UV radiation without degassing, *J. Biomed. Mater. Res.* 45 (1999) 133-139.

[53] C. Peniche, W. Arguelles-Monal, N. Davidenko, R. Sastre, A. Gallardo, J. S. Roman, Self- curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and inter polymer complexation, *Biomaterials* 20 (1999) 1869-1878.

[54] C.K. Yeom, K.H. Lee, pervaporation separation of water –acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde, *J.Membr. Sci.* 109 (1996) 257-265.

[55] R. Barreiro-Iglesias, R. Coronilla, A. Concheiro, C. Alvarez-Lorenzo : Preparation of chitosan beads by simultaneous cross-linkig/insolubilisation in basic pH behaviour. *European Journal of Pharmaceutics Sciences* 24 (2005) 77-84.

[56] Varma AJ, Deshpande SV, Kennedy JF. Metal complexation by chitosan and its derivatives. *Carbohydr Polym* 2004;55:77–93.

- [57] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny : Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosane hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004) 19-34.
- [58] P. P. Baroni, R.S. Vieira, E. Meneghetti, M.G.C. da Silva, M.M. Beppu: Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosane membranes, *J. Hazard. Mater.* (2007).
- [59] W.S. Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.* 50 (2002) 181.
- [60] M.S. Chiou , H.Y. Li Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads *Chemosphere* 50 (2003) 1095–1105
- [61] Guibal, E., Milot, C., Eterradosi, O., Gauffier, C., Domard, A. Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses. *Int. J. Biol. Macromol.* 24 (1999) 49–59.
- [62] M.M. Beppu, R.S. Vieira, C.G. Aimoli, C.C. Santana. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. *Journal of Membrane Science* 301 (2007) 126–130.
- [63] Hsien, T.Y., Rorrer, G.L. Effects of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads. *Sep. Sci. Technol.* 30 (1995) 2455-2475.
- [64] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny : Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosane hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004) 19-34.
- [65] Juang RS, Shao HJ. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Res* 2002;36:2999–3008.
- [66] Ruiz M, Sastre AM, Guibal E. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. *React Funct Polym* 2000;45:155–73.

[67] Chiou MS, Li HY. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J Hazardous Mat*;B93 (2002) 233–48.

[68] Krajewska B. Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *React Funct Polym*;47 (2001) 37–47.

[69] McAfee BJ, Gould WD, Nadeau JC, Da Costa ACA. Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*. *Sep Sci Technol*;36 (2001) 3207–22.

[70] Chiou MS, Li HY. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*;50 (2003)1095–105.

[71] Y.X. Xu, K.M. Kim, M.A. Hanna, D. Nag. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products* 21 (2005) 185–192.

[72] A. Svang-Ariyaskul, R.Y.M. Huang, P.L. Douglas, R. Pal, X. Feng, P. Chen, L. Liu. Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol. *Journal of Membrane Science* 280 (2006) 815–823.

[73] Isadora Reis Rodrigues , Maria Madalena de Camargo Forte ,Denise Scherman Azambuja, Katia R.L. Castagno. Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/chitosan. *Reactive & Functional Polymers* 67 (2007) 708–715.

[74] D. Anjali Devi , B. Smitha , S. Sridhar , T.M. Aminabhavi Dehydration of 1,4-dioxane through blend membranes of poly(vinyl alcohol) and chitosan by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 280 (2006) 138–147.

[75] Grégorio Crini. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci* 30 (2005) 38-70.

[76] İlhan Uzun : Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. *Dyes and Pigments* 70 (2006) 76- 83.

- [77] S.A. Figueiredo, R.A. Boaventura, J.M. Loureiro : Color removal with natural adsorbents: Modeling simulation and experimental Separation and Purification Technology 20 (2000) 129-141.
- [78] S.A. Figueiredo, R.A. Boaventura, J.M. Loureiro : Color removal with natural adsorbents: Modeling simulation and experimental. Separation and Purification Technology 20 (2000) 129-141.
- [79] Polaczek E, Starzyk F, Malenki K, Tomasik P. Inclusion complexes of starches with hydrocarbons. Carbohydr Polym 2000; 43:291–7.
- [80] Bolto BA. Soluble polymers in water purification. Prog Polym Sci 1995;20:987–1041.
- [81] K.V. Harish Prashanth and R.N. Tharanathan Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential an overview Trends in Food Science & Technology 18 (2007) 117-131.
- [82] A.L. Debbaudta, M.L. Ferreira<sup>a,b</sup>, M.E. Gschaider. Theoretical and experimental study of M<sub>2</sub> adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd Carbohydrate Polymers 56 (2004) 321–332.
- [83] Guibal E, Milot C, Tobin JM. Metal–anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies. Ind Eng Chem Res 1998; 38:1454–63.
- [84] R.S. Juang, H.J. Shao, A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solution on chitosan, Water Res. 36 (2002) 2999–3008.
- [85] Ruiz M, Sastre AM, Guibal E. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. React Funct Polym 2000; 45:155–173.
- [86] Krajewska, B.. Reactive and Functional Polymers, (1), 47 (2001) 37.

[87] Chiou MS, Chuang GS. Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 2006; 62:731-740.

[88] Lee ST, Mi FL, Shen YJ, Shyu SS. Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan–tripolyphosphate chelating resin. *Polymer* 2001; 42:1879–92.

[89] Monser L, Adkoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Sep Purif Technol* 2002; 26:137–46.

[90] Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-Garcia MA, Moreno- Castilla C. Bioadsorption of Pb(II) Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon* 2003; 41: 323–30.

[91] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Sarzanini C, Mentasti E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite Effect of pH and organic substances. *Water Res* 2003; 37:1619–27.

[92] Dzul Erosa MS, Saucedo Medina TI, Navarro Mendoza R, Avila Rodriguez M, Guibal E. Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy* 2001; 61:157–67.

[93] Karcher S, Kornmuüller A, Jekel M. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. *Dyes Pigments* 2001; 51:111–25.

[94] Choy KKH, McKay G, Porter JF. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resour Conserv Recycl* 1999; 27:57–71.

[95] Guibal, E. *Separation and purification technology* (2004).

[96] A.L. Debbaudt, M.L. Ferreira, M.E. Gschaidler. Theoretical and experimental study of M2 adsorption on biopolymers .III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydrate Polymers* 56 (2004) 321–332.

- [97] Defang Zeng , Juanjuan Wu, John F. Kennedy. Application of a chitosan flocculant to water treatment. *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 135–139.
- [98] Park RD, Cho YY, La, YG, Kim CS. Application of chitosan as an adsorbent of dyes in wastewater from dyeworks. *Agric Chem Biotechnol* 38: (1995) 452-454.
- [99] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang: Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials B73* (2000) 63-75.
- [100] Muzarelli, R. A. A. *Chitin*. Oxford: Pergamon Press (1977) p. 142.
- [101] Khan, T. A., Peh, K. K., & C'ing, H. S. Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing. *Journal of Pharmaceutical and Pharmaceutical Science*, 3(3) (2000) 3003–3371.
- [102] Samuels, R. J. Solid state characterization of the structure of chitosan films. *Journal of Polymer Sciences*, 19, (1981). 1081–1105.
- [103] K.V Harish Prashanth, F.S. Kittur, R.N. Tharanathan: Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. *Carbohydrate Polymers* 50 (2002) 27- 33.
- [104] Focher, B.; Beltrame, L. P.; Naggi, A.; Torri, G. Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. reaction kinetics and structure modifications. *Carbohydr. Polym.*, 12, (1990) 405-41.
- [105] Wu, T., S. Zivanovic, F. A. Draughon, W. S. Conway, And C. E. Sams. Physicochemical Properties and Bioactivity of Fungal Chitin and Chitosan. *J. Agric. Food. Chem.*, 53, (2005) 3888-3894.

- [106] Cioni, F., Bartolucci, G., Pieraccini, G., Meloni, S., & Moneti, G. Development of a solid phase microextraction method for detection of the use of banned azo dyes in coloured textiles and leather. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 13, (1999)1833–1837.
- [107] Atia, A. A., Ahmed, M. D., & Elwakeel, K. Z. Selective separation of mercury (II) using a synthetic resin containing amine mercaptan as chelating groups. *Reactive & Functional Polymers*, 65, (2005) 267–275.
- [108] K.D. Trimukhe, A.J. Varma. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 66–73.
- [109] C-E CHITOUR. *Physico-chimie des surfaces Tome 2. L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Ed . OPU, 2004, Alger.
- [110] Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., & Mckay, G. Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface*, 255, (2002)64–74.