

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

Elaboration et caractérisation de billes magnétiques à base de chitosane

Préparé par :

GUENOUN Madel
&
SEMAOUNE Redouane

Jury :

Présidente : M^{me} BELHADJ Nadra

MCB

UAMB

Examinatrice : M^{me} BELKACEMI Hayet

Professeur

UAMB

Promotrice : M^{me} BOUARICHE Zakia

MAA

UAMB

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici notre reconnaissance envers tous ceux qui ont rendu possible ce travail.

*Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à notre promotrice **M^{me} BOUARICHE Zakia**, qui nous a encadré et soutenu tout au long de ce travail. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude pour son aide et ses précieux conseils.*

Nous tenons à remercier tous les membres de jury pour avoir accepté de juger notre présent travail.

*Nous tenons aussi à remercier toutes les enseignantes du laboratoire MPA, le personnel et techniciens de laboratoire, tout particulièrement à **M^{me} BELHADJ Nadra**, **M^{me} BELKACEMI Hayet**, **M^{me} BRADAI**, **M^{me} KHALFOUNI Louiza**, **M^{me} ADRAR Kahina**, **M^{me} IKKOUR Kahina** et **M^{me} GUESSOUM Khadoudj**.*

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus car c'est grâce à eux que nous sommes là aujourd'hui.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous nos enseignants de nous avoir accompagnés durant cette formation et toute personne qui a collaboré ou participé de près ou de loin à l'accomplissement ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents,

Merci pour votre aide, merci pour votre patience, merci de m'avoir soutenu tout au long de ma vie, durant mon cursus scolaire et universitaire, et d'avoir toujours été fière de moi.

A mon petit frère AGHILES.

A Toute ma famille.

A mon grand-père maternel, à la mémoire de mes grands parents paternels et ma grand-mère maternelle.

A mes chers amis : FARID, YANIS, MOUNIR, AGHILES, SALAS, RÔJØ, TOUFIK, SAMIR, AMINE, NASSIM, YOUNGOURTA, SLIMANE, AREZKI, SOFIANE, LOUNIS, NABIL, KAMEL, NAZIM, BILLAL, MANEL, YASMINE, THINHINANE, WISSAM, LYDIA, SAMIA, KHELIDJA.

Il me serait difficile de vous citer tous, vous êtes dans mon cœur, affectueusement.

A tout ceux qui ont contribué de prêt ou de loin a la réalisation ce travail.

GUENOUN MADEL

Dédicace

Je dédie ce travail à toutes les personnes chères à mon cœur.

A mes très chers parents ; les personnes sans lesquelles je ne serais jamais arrivé à ce point, et ce en croyant en moi, en m'encourageant et en m'apportant leur soutien financier et moral tout au long de mes études. Merci pour vos sacrifices, dévouement et surtout de m'avoir fait autant confiance, de n'avoir jamais douté de mes capacités.

A mon cher frère Seddik et à mes chères sœurs Yakout, Thiziri et Yasmine.

A mes chers neveux Adam, Djad et Iyad.

A toute ma famille (mes chers grands parents, mes tantes et mes oncles et à tous mes cousins et cousines).

A mes camarades de promotion Génie Chimique.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Semaoune Redouane

Liste des figures

Figure I.1 : Structure chimique de la chitine et du chitosane	4
Figure I.2 : Étape de désacétylation de la chitine pour obtenir du chitosane	17
Figure I.3 : Étapes de l'obtention du chitosane à partir de la chitine	18
Figure I.4. Applications du chitosane	20
Figure I.5 : Pouvoir coagulant du chitosane en solution	23
Figure 1.6. Réaction d'acétylation du chitosane par l'anhydride acétique en milieu hydroalcoolique	24
Figure I.7. Dépolymérisation du chitosane par désamination nitreuse	25
Figure I.8. Différentes formes de chitosane modifiée physiquement	26
Figure I.9 : Mécanismes de réticulation (ECH, EGDE et GLA)	32
Figure II.1. Détermination des masses volumiques des billes et de l'eau	39
Figure II.2. Détermination du taux d'humidité TH(%) des billes	41
Figure II.3. Test de solubilité (exemple des billes de chitosane BCs)	41
Figure III.1. Dosage conductimétrique basique du chitosane	43
Figure III.2. Spectre FTIR du chitosane employé	45
Figure III.3. Histogrammes de diamètres des billes BCs, BCsM et BCsMR	46
Figure III.4. Histogrammes de diamètres des billes sèches BCsS, BCsMS et BCsMRS..	48
Figure III.5. Point de charge nulle des billes de chitosane (BCs)	54
Figure III.6 . Point de charge nulle des billes de chitosane/magnétite (BCsM)	55
Figure III.7. Point de charge nulle des billes de chitosane/magnétite réticulées (BCsMR).	55
Figure III.8. Spectre IRTF du chitosane	56
Figure III.9. Spectre IRTF des billes chitosane	57
Figure III.10. Spectre IRTF des billes nano-composite chitosane/magnétite	58
Figure III.11. Spectre IRTF des billes nano-composite chitosane/magnétite réticulés	58
Figure III.12. Spectres IRTF comparaison	59

Liste des tableaux

Tableau I.1. principales différences entre chitosane et chitine	5
Tableau I.2. Solubilité du chitosane en fonction du degré de désacétylation	9
Tableau I.3. Principales sources naturelles de la Chitine	13
Tableau II.1. Produits chimiques utilisés	34
Tableau III.1. Valeurs des volumes V_1 et V_2	44
Tableau III.2. Résultats des calculs du DDA du chitosane	44
Tableau III.3. Passage de transmittance à absorbance	45
Tableau III.4. Valeurs du diamètre moyen et de l'écart-type pour chaque type de billes humides (BCs, BCsM et BCsMR)	47
Tableau III.5. Valeurs du diamètre moyen et de l'écart-type pour chaque type de billes sèches (BCsS, BCsMS et BCsMRS)	48
Tableau III.6. Masses des billes de chitosane (BCs) avant et après séchage	49
Tableau III.7. Masses des billes de chitosane/magnétite (BCsM) avant et après séchage	49
Tableau III.8. Masses des billes de chitosane/magnétite réticulés (BCsMR) avant et après séchage	49
Tableau III.9. Taux d'humidité (%TH) des différents types de billes	50
Tableau III.10. Résultats de test de solubilité du chitosane et des différentes billes de chitosane	51
Tableau III.11. Résultats du calcul de la masse volumique des billes de chitosane (BCs)	52
Tableau III.12. Résultats du calcul de la masse volumique des billes de chitosane / magnétite (BCsM)	52
Tableau III.13. Résultats du calcul de la masse volumique des billes de chitosane / magnétite réticulés (BCsMR)	53
Tableau III.14. Densité des billes.	53
Tableau III.15. Synthèse d'articles sur l'adsorption	62

Liste des abréviations

A : Absorbance.

ATR : Réflectance totale atténuée.

BCs : Billes de chitosane.

BCsM : Billes de chitosane magnétiques.

BCsMR : Billes de chitosane magnétiques réticulées.

BCsS : Billes de chitosane sèches.

BCsMS : Billes de chitosane magnétiques sèches.

BCsMRS : Billes de chitosane magnétiques réticulés sèches.

Cs : Chitosane.

DDA : Degré de désacétylation.

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier.

T : Transmittance.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique.	
I.1. Chitosane à travers le temps	3
I.2. Définitions de la chitine et du chitosane	4
I.3. Chitine ou chitosane	5
I.4. Propriétés du chitosane	5
I.4.1. Degré de désacétylation (DD)	5
I.4.2. Masse moléculaire	6
I.4.3. Viscosité	7
I.4.4. Cristallinité	8
I.4.5. Solubilité	8
I.4.6. Polyélectrolyte en milieu acide	9
I.5. Propriétés biologiques	9
I.5.1. Propriétés antibactériennes	10
I.5.2. Propriétés antifongiques	11
I.6. Sources de la chitine et du chitosane	11
I.7. Obtention du chitosane à partir de la chitine	14
I.7.1. Extraction de la chitine	14
I.7.1.a. Déminéralisation	14
I.7.1.b. Déprotéinisation	15
I.7.1.c. Blanchiment	16
I.7.2. Préparation du chitosane à partir de la chitine	16
I.8. Applications du chitosane	18
I.8.a. Domaine biomédicale	19
I.8.b. Domaine agroalimentaire	20
I.8.c. Domaine des matériaux	21

I.8.d. Domaine de la dentisterie	21
I.8.e. Domaine de l'agriculture	22
I.8.f. Domaine de la cosmétique	22
I.8.g. Domaine du traitement des eaux	23
I.9. Modification du chitosane	24
I.9.1. Modifications chimiques	24
I.9.1.a. Acétylation du chitosane	24
I.9.1.b. Dépolymérisation du chitosane	25
I.9.2. Modifications physiques	25
I.10. Généralités sur la magnétite (Fe ₃ O ₄)	26
I.10.1. Magnétite	26
I.10.2. Applications de la magnétite	27
I.10.2.a. Applications environnementales	27
I.10.2.b. Applications médicales	28
I.11. Synthèse des billes	29
I.11.1. Synthèse des billes de chitosane	30
I.11.2. Caractérisation des billes	32
I.11.3. Applications des billes de chitosane	32

Chapitre II : Matériels et méthodes.

II.1. Produits chimiques	34
II.2. Caractérisation du chitosane	35
II.2.1. Détermination du DDA par titrage conductimétrique basique	35
II.2.2. Détermination du DDA par spectrométrie IRTF	36
II.3. Méthodes de synthèse de billes	36
II.3.1. Préparation du chitosane avant usage	36
II.3.2. Préparation de la solution d'acide acétique	36
II.3.3. Préparation de la solution de chitosane	36

II.3.4. Préparation de la solution de NaOH	37
II.3.5. Préparation de la solution d'HCl	37
II.3.6. Préparation des billes de chitosane	37
II.3.7. Préparation des billes magnétiques	37
II.4. Modification des billes par réticulation	38
II.5. Caractérisation des billes	38
II.5.1. Diamètre moyen des billes	38
II.5.2. Densité des billes	39
II.5.3. Taux d'humidité	40
II.5.4. Test de solubilité	41
II.5.5. Point de charge zéro (pH_{PZC}) des billes	42
II.6. Caractérisation spectrale par spectrométrie IRTF	42
Chapitre III : Discussions et résultats.	
III.1. Caractérisation chimique du chitosane par détermination du DDA	43
III.1.1. Par méthode de titrage conductimétrique basique	43
III.1.2. Par méthode de spectrométrie IRTF	45
III.2. Caractérisation physique des billes	46
III.2.1. Diamètre moyen des billes	46
III.2.2. Taux d'humidité	49
III.2.3. Test de solubilité	51
III.2.4. Densité des billes	52
III.2.5. Point de charge zéro (pH_{PZC})	54
III.3. Caractérisation spectrale par spectrométrie IRTF	56
III.4. Synthèse de travaux et de résultats sur l'application des billes à l'adsorption	60
Conclusion	63
Références Bibliographiques	

Introduction

Introduction

La révolution industrielle et le développement rapide de l'industrie moderne qu'a connu l'humanité ces derniers siècles a eu un impact positif sur le niveau de vie de manière générale, mais pas si positif sur l'environnement et la nature. En effet, les déchets industriels ont pollués de manière conséquente l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé.

Les rejets polluants touchent tous les éléments composant l'environnement à savoir l'air, l'eau et les sols. Dans une perspective de développement durable pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels représentent des enjeux majeurs pour les pays industrialisés et les pays en voie de développement. Afin d'y parvenir, des technologies de traitement et de dépollution sont développées. [1]

Certaines industries, tels que les industries textiles, papier, plastiques et les industries de colorants, polluent des quantités faramineuses d'eau par l'emploi de produits chimiques et de colorants durant le processus de fabrication, ces eaux sont déversés pour la plupart dans la nature sans aucun traitement, et représentent l'une des sources les plus importante de pollution aquatique. Afin de palier à ce problème, des méthodes de traitement des eaux polluées ont étaient développés; Leurs principe reposent principalement sur l'adsorption de ses polluants sur des adsorbants spécifiques. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif, mais malgré son excellent pouvoir adsorbant, son utilisation demeure limitée notamment à cause de son coût élevé. [1]

Afin de limiter les coûts de ces procédés d'adsorption, de nombreux travaux ont étaient menés pour trouver une alternative moins couteuse ; Dans cette perspective l'emploi d'autres substances plus efficaces semble être la voie la plus adéquate, comme : le gel de silice, les zéolites, les algues, les déchets agricoles, la chitine et le chitosane. Ces adsorbants naturels ont toujours donné d'excellents résultats dans le traitement des eaux. [2]

Les recherches récentes se sont surtout orientées vers l'usage de produits chitineux, et en particulier, vers le chitosane qui apparait comme étant l'alternative la plus adéquate, notamment grâce à ses propriétés intrinsèques, entre outre sa capacité d'adsorption et son faible coût de production. De plus, il est biodégradable et bio-résorbable, deux propriétés primordiales à une époque où la protection de l'environnement est à l'ordre du jour. [1]

L'emploi du chitosane peut se faire sous plusieurs formes dans le domaine de l'adsorption, mais ce dernier est le plus souvent utilisé sous forme de billes microsphères, ces dernières donnent des résultats très intéressants. Parmi les travaux qui ont été réalisés, nous pouvons notamment citer l'étude menée par **(D. Hritcu et al. 2012)** portant sur l'élaboration de billes microsphères composites pour les appliquer dans l'adsorption des métaux lourds.

Et c'est dans cette optique que nous avons orienté notre travail qui porte sur l'élaboration et la caractérisation de billes nano-composites magnétiques pour une application dans l'élimination des métaux lourds présents en solution; A cet effet, ce manuscrit comporte 3 chapitres, qui sont repartis comme suit :

- **Le premier chapitre**, est consacré à l'étude et la recherche bibliographique, où nous avons rassemblé les généralités décrivant le chitosane, son extraction, son mode de fonctionnement, ses caractéristiques et applications, ainsi que la magnétite.
- Dans **le deuxième chapitre**, nous exposons le matériel utilisé afin de mener à bien cette étude et les différents protocoles expérimentaux ainsi que les méthodes d'analyses et de caractérisations employés pour l'élaboration des billes, leur modification et la quantification des résultats ainsi obtenus.
- Dans **le troisième chapitre**, nous avons présenté les différents résultats obtenus dans le cadre de la caractérisation du chitosane et des billes nano-composites qui ont été élaborés.

Enfin, une conclusion est présentée, cette dernière résume les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire, et donne des perspectives à notre travail.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Chitosane à travers le temps

La chitine a été isolée pour la première fois à partir de la paroi cellulaire de certains champignons microscopiques, en 1811 par le chimiste français Henri Braconnot, qui l'appela « fungina »; Mais c'est une décennie plus tard, en 1823 qu'Auguste Odier isole le même résidu insoluble et le nomme chitine du grec « χιτών » signifiant « tunique » ou « enveloppe », par analogie entre la coquille protectrice des arthropodes et le vêtement.

Mais c'est en 1859, que le physiologiste français Charles Rouget, obtient une chitine modifiée par traitement avec de la potasse concentrée à température élevée.

Cependant il faudra attendre l'an 1894, pour que ce produit soluble dans les solutions aqueuses acides, soit baptisé « chitosan » ou « chitosane » par le chimiste allemand Félix Hoppe-Seyler. [1]

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères que sont la chitine et le chitosane, ont trouvé beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et environnemental. À partir des années 1970, la chitine et le chitosane ont commencé à susciter un réel intérêt, en raison notamment des grandes quantités de déchets que produisaient les conserveries de crustacés. Les gouvernements, notamment américain et japonais, ont alors cherché à valoriser ces déchets et ont lancé les premiers programmes de recherches. De nombreux brevets sur les procédés d'obtention, de modification et d'utilisation de la chitine et du chitosane. [2]

De nos jours, ces biopolymères font l'objet de nombreuses recherches, car il est connu de ces derniers qu'ils sont produits par de nombreux animaux notamment les crustacées, ce qui en fait des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature, ils sont aussi biodégradables et biorésorbables, et on sait à quel point ces deux propriétés sont d'une importance primordiale dans une époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

I.2. Définitions de la chitine et du chitosane

Après la cellulose, la chitine est le second biopolymère le plus abondant sur terre. [3]

La chitine est un polysaccharide azoté, plus précisément un amino-glucopyranose, composé d'unités de N-acetyl D-glucosamine (GlcNAc) et de D-glucosamine (GlcN), reliées par des liaisons covalentes $\beta,(1\rightarrow4)$. [4]

En raison de cette liaison spécifique, la chitine présente une structure extrêmement robuste qui entre dans la composition de la cuticule, ou exosquelettes des arthropodes (crustacés, insectes, arachnides), ainsi que dans l'endosquelette des céphalopodes (calamars, seiches). Elle peut aussi être retrouvée dans les parois cellulaires de la plupart des champignons, de certaines algues ou levures. Elle joue plusieurs rôles structurels et fonctionnels vitaux. Elle forme une barrière physique entre le corps de l'organisme et son environnement. Elle participe à sa protection contre les radiations, la chaleur, les agressions chimiques et physiques. [5]

Le chitosane est le dérivé principal de la chitine. C'est un copolymère linéaire constitué d'unités D-glucosamine (GlcN) reliés à une liaison $\beta,(1\rightarrow4)$ et N-acetyl-D-glucosamine (GlcNAc); Ce dernier possède donc la même structure chimique que la chitine comme décrite dans la **figure I.1**.

Il se trouve, à l'état naturel dans la paroi cellulaire de certains microorganismes (champignons, bactéries, levures et algues), mais dans des quantités relativement restreintes. [6] Au niveau industriel, il est principalement produit par désacétylation de la chitine qui est une ressource abondante.

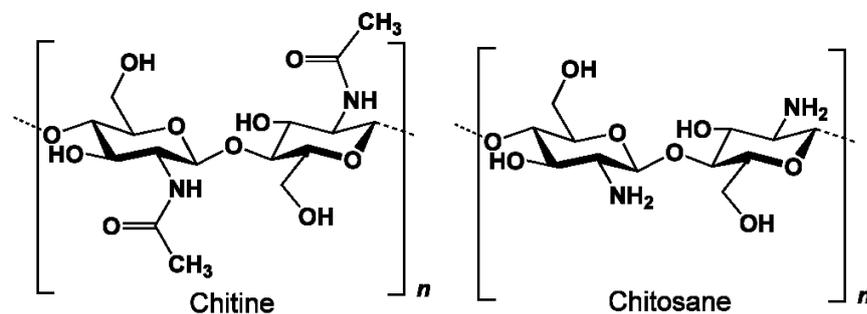


Figure I.1 : Structure chimique de la chitine et du chitosane. [3]

I.3. Chitine ou chitosane

Il est important de savoir faire la différence entre chitine et chitosane, les structures chimiques de ces derniers se différencient seulement par la proportion des motifs acétylés le long de la chaîne. On définit ainsi le degré d'acétylation (DA) comme le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales. [7]

La frontière entre chitosane et chitine correspond à un DA aux alentours 50 % selon les auteurs, en deçà de cette valeur, on parle de chitosane (DA<50%), et au-dessus de cette dernière on parle de chitine (DA>50%).

Ces deux composées se différencient aussi par d'autres paramètres tels que leurs solubilités respectives et leur poids moléculaire.

Pour ce qui est de leurs solubilités, la chitine est insoluble dans l'eau, les acides et les alkyles; Contrairement au chitosane qui lui est soluble dans les acides, tels que l'Acide Acétique, l'HCl et l'acide lactique. [8]

Et en ce qui concerne le poids moléculaire, la chitine possède un poids moléculaire supérieur à celui du chitosane.

Le **tableau I.1** ci dessous représente ces principales différences. [8]

Tableau I.1. Principales différences entre chitosane et chitine. [8]

Propriétés	DA	Solubilité	Poids Moléculaire
Chitosane	DA<50%	<ul style="list-style-type: none"> - Insoluble dans l'eau. - Soluble dans les acides (Acide acétique, HCl et acide lactique). 	> 100 kDa
Chitine	DA>50%	Insoluble dans l'eau, les acides, ou les alkyles.	> 1000 kDa

I.4. Propriétés du chitosane

I.4.1 Degré de Désacétylation (DD)

L'une des caractéristiques les plus essentielles du chitosane est son degré de désacétylation (DD). Il a un impact sur les propriétés chimiques et physiques du chitosane, ainsi que sur sa biodégradation et son activité immunologique [10]. De nombreuses

méthodes pour déterminer la DD ont été développées au cours des trente dernières années, notamment la spectroscopie infrarouge [11], la spectroscopie UV, la résonance magnétique nucléaire, le titrage colloïdal et le titrage potentiométrique [12]. Cependant, la méthode de la spectroscopie IR proposé par **Khan et al**, [13] reste la méthode la plus simple.

Le traitement alcalin entraîne généralement à une désacétylation partielle. En effet, pour obtenir une désacétylation totale, il est nécessaire d'effectuer une série de traitements successifs avec le risque de voir diminuer de manière dramatique la masse moléculaire du polymère. Une autre possibilité est d'opérer dans conditions contrôlées qui limitent les mécanismes d'oxydation. Ceci limite l'utilisation à la synthèse de chitosane pour des applications très spécifiques à haute valeur ajoutée dans les industries biomédical, pharmaceutique ou cosmétique. Hors de ces applications spécifiques, l'utilisateur recherche du chitosane à moindre cout, ce qui implique une désacétylation incomplète. [14]

Le paramètre DD est extrêmement important car il affecte les caractéristiques des chaînes macromoléculaires qui composent le chitosane ainsi que son comportement en solution, à savoir :

- La solubilité du chitosane;
- La flexibilité des chaînes macro moléculaires;
- La conformation du polymère;
- La viscosité des solutions. [16]

Le DD peut être déterminé par analyse élémentaire (analyse du % d'azote).[17] Par titrage potentiométrique ou conductimétrique par diffraction des rayons X, par spectroscopie de Fourier et UV, ou par résonance nucléaire liquide ou solide (essentiellement proton "H" et carbone "C", voire azote "N").[18,19] La technique infrarouge est la plus appropriée pour une caractérisation rapide et simple, et la technique RMN la plus précise, dès lors que le polymère est parfaitement soluble dans une eau lourde (D2O) en présence d'acide chlorhydrique par exemple [20].

I.4.2.Masse moléculaire

La deuxième caractéristique importante du chitosane, est la masse moléculaire (MM), en masse ou en nombre, ou mieux encore la distribution des masses moléculaires [14].

La masse molaire du chitosane est une propriété importante du chitosane qui influence les propriétés rhéologiques des solutions et donc leurs conditions d'utilisation. La

viscosimétrie capillaire ou la diffusion de la lumière couplée ou non à un système de chromatographie d'exclusion stérique sont les méthodes les plus courantes pour la déterminer.

La viscosimétrie capillaire permet de déterminer la masse molaire viscosimétrique du chitosane. En résumé, le principe de cette méthode est de mesurer le temps d'écoulement d'un certain volume de solution à travers un tube capillaire de diamètre déterminé, à une température contrôlée. Ainsi le temps d'écoulement de solutions de polymère à différentes concentrations est déterminé, et on relie chaque temps à la viscosité réduite. En extrapolant cette viscosité à concentration nulle donne $[\eta]$, qui correspond au cas idéal où les macromolécules de soluté sont complètement indépendantes les unes des autres. On peut ensuite utiliser l'**équation I.1** de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada (MHKS) pour relier $[\eta]$ à la masse molaire viscosimétrique moyenne VM. Cela nécessite cependant de connaître les paramètres K et α , qui dépendent du couple polymère-solvant :

$$\eta = K.M^\alpha \quad \text{(Eq. I.1)}$$

La détermination de ces paramètres pour le chitosane présente un certain nombre de difficultés (notamment compte tenu de l'énorme variabilité entre toutes les valeurs de la littérature [17] et il est difficile d'établir une relation universelle). Le problème provient de la très grande diversité d'origine, de méthodes de préparation et de la polydispersité des échantillons (DA, force ionique, répartition des motifs...).

I.4.3. Viscosité

La viscosimétrie est la méthode la plus utilisée pour connaître la viscosité de la solution de chitosane. Cela nécessite de connaître les paramètres K et α de la relation de Mark-Houwink et Sakurada :

$$\eta = K.M^\alpha \quad \text{(Eq. I.1)}$$

Où : η est la viscosité spécifique et M la masse moléculaire viscosimétrique.

Les paramètres K et α ont différentes valeurs selon les solvants et en se référant généralement à la loi de Roberts, où les constantes K et α ont les valeurs suivantes :

$$K = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ (mL/g)} \text{ et } \alpha = 0,93$$

Les méthodes permettant la mesure de la viscosité du chitosane posent certains problèmes. En effet, la présence possible de microgels ou d'agrégats favorisés par les liaisons hydrogène, le vieillissement des solutions et des effets électrostatiques (dus aux charges des groupes amines-amine protonés) peuvent induire des erreurs. [18]

La viscosité du chitosane dépend de :

- **Degré désacétylation** : plus le chitosane est désacétylé, plus de groupements amines libres il y a, plus il est soluble, et par conséquent sa viscosité est importante
- **Concentration** : lorsque la concentration augmente, la viscosité augmente également.
- **La température** : comme pour les autres polysaccharides, lorsque la température augmente la viscosité chute.
- **Le pH** : plus le pH est élevé plus la viscosité est élevée.

I.4.4. Cristallinité

La cristallinité est une propriété importante, car elle contrôle plusieurs propriétés telles que l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau, ainsi que les propriétés de diffusion.

Généralement, elle est déterminée à partir de mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD (60%), sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD (90%), forme amine libre) [20].

I.4.5. Solubilité

D'une manière générale, la solubilité du chitosane dépend de la valeur du DD, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de répartition des groupes acétyles sur la chaîne macromoléculaire. [15] Généralement, le chitosane avec un DD supérieur à 75% est très utilisé en raison de sa solubilité élevé.

Le **Tableau I.2.** présente la corrélation entre les valeurs de DD et la solubilité du chitosane. [21]

Tableau I.2. Solubilité du chitosane en fonction du degré de désacétylation. [21]

%DD	Solubilité du chitosane
> 70	Parfaite
= 50	Moyenne
< 40	Faible

Le chitosane est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines, suivant l'équilibre donnée dans l'équation I.2 :



$$K_a = \frac{[-\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[-\text{NH}_3^+]} \quad (\text{Eq. I.3})$$

Plus le milieu est acide, plus y a des groupements amines protonés, ce qui favorise la solubilité de chitosane. Le chitosane est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, qu'elles soient concentrées ou diluées. En raison de l'impossibilité d'hydrater la substance, il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés [23]. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué (0,1~1 %).

I.4.6. Polyélectrolyte en milieu acide

Le chitosane est une base faible avec un pKa proche de 6.3, ce qui en fait l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques. Il est soluble en milieu acide par la protonation des fonctionnalités amines de la macromolécule. En dessous de ce pKa, les groupements amines sont protonés et font du chitosane un polyélectrolyte cationique, soluble dans l'eau acidifiée.

Au-dessus du pKa, les groupements amines sont déprotonés et le chitosane est insoluble dans l'eau. Le pKa du chitosane dépend du degré de neutralisation des groupes NH_3^+ et du DD. Généralement, la valeur du pKa augmente avec la diminution du D. [20]

I.5. Propriétés biologiques

Le chitosane présente l'avantage de réunir des propriétés très intéressantes. En effet, c'est un bon agent antibactérien et antifongique, il inhibe la croissance de nombreux

parasites et il réduit le développement des infections [24]. De plus, le chitosane possède des propriétés anti-tumorales, antivirales, et cicatrisantes remarquables [25]. Il augmente la vitesse de cicatrisation des plaies ouvertes et la reconstruction des tissus tout en prévenant les infections microbiennes. Enfin, le chitosane il peut également être utilisé comme substrat pour la culture cellulaire (les cellules adhèrent au matériau et le colonisent), en plus de stimuler la croissance cellulaire [26].

I.5.1. Propriétés antibactériennes

Le mécanisme d'action du chitosane contre les bactéries est jusqu'à aujourd'hui malcompris. Cependant, il existe plusieurs éléments qui peuvent expliquer cette action :

- La formation de liaisons électrostatiques entre les charges positives du chitosane et les charges négatives des phospholipides de la membrane cellulaire, perturbant ainsi les échanges entre la cellule microbienne et le milieu extérieur.
- La présence du chitosane pourrait également entraîner des déformations morphologiques au niveau de la paroi cellulaire.
- L'inhibition peut être également due au fait que le chitosane enrobe les cellules microbiennes, éliminant ainsi tout échange avec le milieu extérieur.
- L'action du chitosane peut aussi se faire par formation de liaison avec les protéines et les électrolytes présents dans le cytoplasme.
- Formation des liaisons entre le chitosane et l'ADN des bactéries et l'inhibition de la synthèse des ARN messager.
- Le chitosane peut également agir de façon indirecte sur les bactéries et les moisissures, et cela en complexant les métaux nécessaires pour leur croissance. [20]

Généralement, l'action du chitosane sur les bactéries à Gram négatif est moins importante que celle sur les bactéries à Gram positif. Ceci est probablement dû à des différences dans la structure de l'enveloppe cellulaire [27]. La paroi cellulaire des bactéries Gram-négatif est constituée d'une fine couche de peptidoglycane et d'une membrane externe composée de lipo-polysaccharides, de lipoprotéines et de Phospholipides. En revanche, la paroi cellulaire des bactéries Gram-positif est seulement composée d'une épaisse couche de peptidoglycane sans membrane externe. En raison de cette structure, la membrane externe agit comme une barrière impénétrable contre les macromolécules et les substances hydrophobes. Elle pourrait être responsable de la prévention de la pénétration

du chitosane dans la cellule, expliquant ainsi l'activité antibactérienne plus faible sur les bactéries Gram-négatif que sur les bactéries Gram-positif [28].

I.5.2. Propriétés antifongiques

Le mécanisme d'action du chitosane contre les souches fongiques est jusqu'à aujourd'hui mal connu. Cependant, il existe plusieurs facteurs qui peuvent expliquer cette action :

- Le chitosane peut modifier la perméabilité des membranes cellulaires en interagissant avec elles. Par exemple, la fermentation avec la levure boulangère est inhibée par certains cations, qui agissent sur la surface des cellules de la levure en empêchant l'entrée du glucose [29].
- Le chitosane agit aussi comme un agent chélatant qui forme des complexes avec les traces de métaux et inhibant ainsi la croissance des champignons et la production des toxines [30].

Il assure aussi certains processus de la défense à l'extérieur de la cellule par exemple, il agit comme un agent absorbant d'eau et inhibe l'activité des différents enzymes [31]. Il est trouvé que l'utilisation du chitosane à partir d'une concentration de 1 g/L réduit considérablement la croissance des souches fongiques suivante : *Cylindrocladium floridanum*, *Cylindrocarpon destructans* et *Fusarium oxysporum*.

I.6. Sources de la chitine et du chitosane

La chitine est naturellement issue de la biomasse ou biosynthèse, elle est considérée comme ressource renouvelable en vue de sa production partiellement inépuisable. Elle se trouve naturellement dans les téguments d'insectes, de nématodes, d'arthropodes et d'invertébrés marins. On en retrouve aussi dans les parois cellulaires de la plupart des champignons, de nombreuses algues chlorophycées, levures et bactéries où elle joue le même rôle que la cellulose. [3] Autrement dit elle joue un rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, et contribue au contrôle de la pression osmotique.

En industrie la principale source de chitine exploitée commercialement reste les carapaces d'invertébrés marins, ces derniers dits arthropodes comptent plus d'un million d'espèces constituant une large source permanente de biomasse.

En effet les carapaces d'invertébrés sont des sous-produits de la transformation alimentaire des crustacés, pour ces dernières la transformation de ces carapaces considérées comme déchets en chitine représente une certaine forme de revalorisation de la biomasse.

La deuxième source de chitine pour l'industrie sont les champignons utilisés par l'industrie des fermentations, cette source est aussi un exemple de revalorisation de la biomasse.

La chitine dérivée des carapaces de crabes, crevettes et homards est l' α -chitine et représente entre 14% et 35% du poids sec des carapaces, les carapaces de crustacés bivalves tels que les palourdes et les huîtres contiennent une quantité plus restreinte de chitine variant entre 3% et 6%.

Les céphalopodes (calamars et seiches) quant à eux contiennent jusqu'à 40% de β -chitine dans leurs colonnes vertébrales; L'avantage principale de ne pas exiger d'étape de déminéralisation pour éliminer le sel de calcium, mais malheureusement la colonne vertébrale représente seulement 1% du poids total des calamars. [9]

Le **tableau I.3** ci-dessus représente les principales proportions de chitine trouvée dans différentes sources dans la nature selon Khan S. dans une étude portant sur les hydrogels à base de chitosane et d'éthanol en 2013. [22]

De ce dernier nous remarquons que la famille ou la chitine est présente en grands pourcentages est la famille des crustacés (à savoir crabes, crevettes, homards, ... et autres) avec en moyenne un pourcentage avoisinant les 68%, suivi par la famille des insectes (comme les diptères, cafards ... et autres), avec une moyenne de 46% environs, enfin la catégorie des champignons avec une moyenne de 41% de chitine. [22]

Tableau I.3. Principales sources naturelles de la Chitine. [22]

Familles	Sources	% de Chitine
Insectes	Diptères	51,2 %
	Piéride Soumaké (Phoebis sennae)	66,3 %
	Cafards (Blattaria)	35 %
	Araignées (Araneae)	38 %
	Bombyx du mûrier (Bombyx mori)	44 %
	Aspergille noir (Aspergillus niger)	40 %
Champignons	Mucor rouxii	42,8 %
Crustacés	Crevettes (Palaemon elegans)	67,7 %
	Homards (Néphropidés)	67,6 %
	Crabe Ermite (Paguroidea)	69 %
	Crabe	70,6 %

Le chitosane de son côté peut être retrouvé dans la paroi cellulaire interne de champignons (Zygomycètes, *Phycomyces blakesleeanus* et *Mucor rouxii*) et d'algues vertes, mais aussi de façon temporaire lors de la mue des arthropodes. Mais, la principale source du chitosane commercialisé reste le chitosane produit à partir de la désacétylation de la chitine.

I.7. Obtention du chitosane à partir de la chitine

La chitine étant la source principale et la plus abondante de chitosane, l'industrie s'appuie sur cette dernière pour produire le chitosane, comme cité précédemment les sources de chitine industrielle sont les déchets de la transformation alimentaire des crustacés.

Le processus de production du chitosane passe par deux grandes étapes : la première étant l'extraction de la chitine à partir des déchets de la transformation des crustacés, et la deuxième étant la transformation de la chitine ainsi obtenu en chitosane.

I.7.1. Extraction de la chitine

De nombreux procédés ont été développés afin d'extraire la chitine présente dans les exosquelettes et carapaces de crustacés. De manière générale, ces procédés consistent en trois étapes pour éliminer les éléments minéraux, les protéines et la couleur présents dans ces déchets.

I.7.1.a. Déminéralisation

La déminéralisation est le processus permettant de se débarrasser des éléments minéraux, 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 (HCl), l'acide formique (HCOOH), l'acide nitrique (HNO₃) ou encore l'acide sulfurique (H₂SO₄) à des concentrations variant de 1 à 10 mol/L. La durée du traitement à l'acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante. Pendant le processus de déminéralisation, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone [32,33], suivant la réaction ci-dessous :



Une multitude d'études ont été réalisées en faisant varier certains paramètres pour aboutir à la déminéralisation on peut notamment citer :

Une étude de **J. Ma et al. (2015)** décrivant le processus d'obtention du chitosane à partir du m « *Catharsius molossus* », où la déminéralisation a été possible par traitement à

l'acide chlorhydrique (HCl) avec une concentration de 1,3M à 80°C et pendant 30 minutes. [34]

Ou encore une étude de **C. Yong et al. (2018)** portant sur l'extraction de la chitine et du chitosane à partir de vers de farine, cette étape de déminéralisation a été réalisé dans une solution de HCl à 1M pendant 30 minutes et à une température de 35°C. [35]

D'une autre part, afin d'éviter l'usage d'acides lors de la déminéralisation qui peuvent être dangereux pour l'environnement et la santé, une alternative biologique est possible en utilisant l'acide lactique ($C_3H_6O_3$) produit par certaines bactéries dites bactéries lactiques. [33] Mais cette alternative à comme inconvénient principale des temps d'application assez longs.

I.7.1.b. Déprotéinisation

Cette étape permet d'éliminer les protéines (Chitinoprotéines) étant associés à la chitine à son état naturel. Les protéines sont éliminés par traitement basique (aussi appelé alcaline), parmi les solutions basiques qui peuvent être utilisés on peut trouver l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH), le carbonate de sodium (Na_2CO_3), le bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) ou encore le sulfite de calcium ($CaSO_3$), avec une concentration variant de 0,1 à 5 mol/L. Mais la solution l'Hydroxyde de sodium (NaOH) à 10% massique reste la plus utilisé. La durée de ce traitement en solution basique peut varier de 30 minutes à 72 heures à des températures comprises généralement entre 65°C et 140°C.

En prenant comme exemple les deux études citées précédemment, on trouve que dans l'étude menée par **C. Yong et al. (2018)**, l'opération de déprotéinisaion s'est faite dans une solution de NaOH à différentes concentrations (0,5M ; 1,0M et 2,0M), le tout sous une température de 80°C et pendant 20 heures.[35]

Dans une autre étude menée cette fois ci par **H. Srinivasan et al. (2017)** décrivant la préparation du chitosane à partir de carapaces de crevettes, une solution de NaOH à 3,0M à température ambiante et pendant 75 minutes (soit 1h et 15min) a été utilisé pour cette opération. [36]

En outre l'usage de protéases dites aussi enzymes protéolytiques, peut être un recours biologique plus propre que l'usage de solutions chimiques et moins dangereuses.

I.7.1.c. Blanchiment

La Chitine une fois traité par solution basique doit passer par une opération de blanchiment ou de décoloration, afin de retirer les pigments qui forment un complexe avec la chitine présente dans les carapaces de crustacés. Le blanchiment est souvent réalisé par traitement par des agents oxydants tels que : le permanganate de potassium (KMnO_4), l'eyochlorite de sodium (NaClO), le dioxyde de soufre (SO_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou encore l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

Dans une étude menée par Stephen O. Majekodunmi, (2016), portant sur les procédés d'extraction, d'évaluation, et de caractérisation du chitosane; La chitine après la déprotéinisation a été plongée dans une solution d'acide oxalique à 1% pour une durée allant de 30 minutes à 2 heures afin d'éliminer la couleur légèrement rosée de la chitine. [37]

Durant le processus de blanchiment, le réactif utilisé ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane.

I.7.2. Préparation de chitosane à partir de la chitine

Si l'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable et contrôlable, l'étape la plus délicate et la plus importante dans la production du chitosane reste l'étape de désacétylation, qui est une opération permettant de substituer suffisamment les groupements acétyles entrant dans la composition de la chitine pour aboutir au chitosane, et qui peut induire à une réduction excessive de longueur de chaîne du polymère.

La désacétylation est permise par le traitement avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou encore l'hydroxyde de potassium (KOH) concentré entre 40% et 50%, à une température supérieure ou égale à 100°C , pendant une durée minimale de 30 minutes afin de permettre d'enlever certains ou tous les groupements acétyles composant la chitine.

Le fait de faire varier certains paramètres lors de la désacétylation, tels que la durée du traitement alcalin ou encore la température, on peut obtenir plusieurs chitosanes à degrés de désacétylation différents. Un DDA inférieur à 10 % est rarement atteint par un procédé simple, si l'étape de désacétylation est répétée plus d'une fois, le DDA peut atteindre les 95-96%.

La **figure I.2** ci-dessous représente l'étape de désacétylation de la chitine afin de la transformer en chitosane.

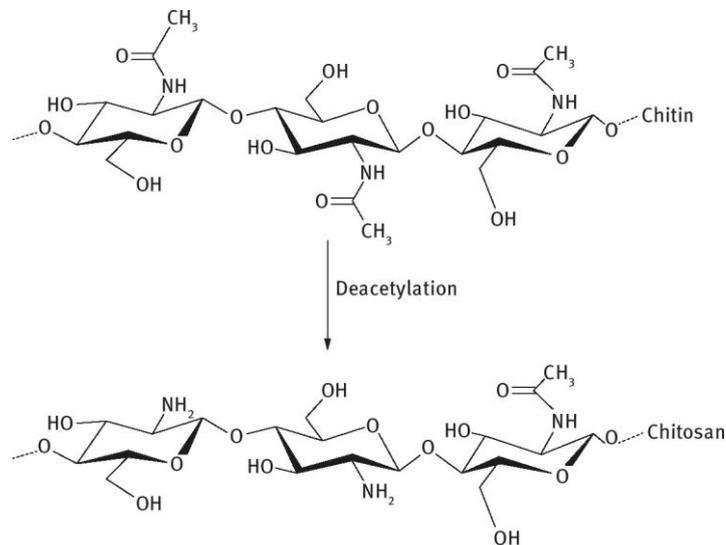


Figure I.2 : Étape de désacétylation de la chitine pour obtenir du chitosane.

Dans l'étude citée précédemment menée par **C. Yong et al. (2018)**, l'étape de désacétylation a été effectuée dans une solution de NaOH à 50%, à température de 90°C et pendant une durée de 30 heures. [35]

Dans une autre étude menée par **M. Y. Arancibia et al. (2014)** qui portait sur l'extraction de la chitine et du chitosane des déchets de crevettes, la désacétylation a été réalisé par l'usage d'une solution de NaOH à 40% pendant 4 heures à 110°C. [38]

Dans certaines études les solutions alcalines a été substituées pour utiliser l'Histone désacétylase, une alternative biologique aux produits chimiques.

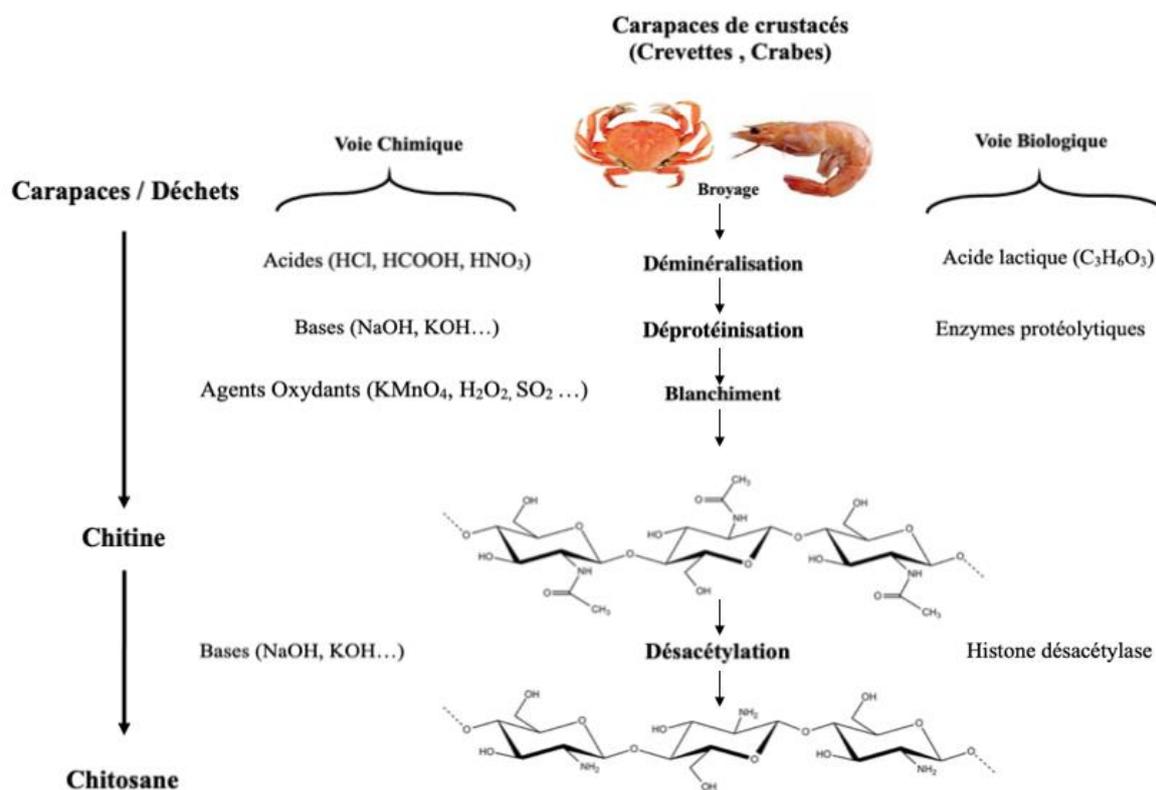


Figure I.3 : Étapes de l'obtention du chitosane à partir de la chitine.

La **figure I.3** ci-dessus résume les différentes étapes permettant l'obtention de la chitine par extraction, son traitement (élimination des minéraux, élimination des protéines et élimination des pigments), et sa transformation en chitosane (par désacétylation).

I.8. Applications du chitosane

Comme citée précédemment, les groupements fonctionnels entrant dans la composition du chitosane confèrent à ce dernier, de nombreuses caractéristiques physiques et biologiques uniques, les quelles offrent un éventail d'applications diverses et variés notamment dans le domaine industriel. [39]

Les premiers travaux de développement sur les applications du chitosane ont commencé par les domaines où ce dernier présentait le plus grand intérêt, tels que la pharmacologie, la cosmétologie et le biomédical. Mais avec l'avancement technologique sans précédent que le monde connaît ces dernières années, ce biopolymère qu'est le chitosane, s'est vu élargir ses domaines d'applications.

Parmi les domaines où le chitosane est le plus appliqué ces dernières années, nous pouvons citer, le domaine biomédical, le domaine agroalimentaire, le domaine des matériaux, le domaine de l'agriculture, le domaine de la cosmétique et le domaine du traitement des eaux... etc.

I.8.a. Domaine Biomédical

Le fait que le chitosane possède la propriété de biocompatibilité avec les tissus vivants, signifie que ce dernier ni réaction de rejet ou réaction allergique. Ce dernier se décompose lentement en sucres aminés qui ne présentent aucun danger et sont absorbés par le corps humain.[40]

Sa non-toxicité qui se traduit par une dose journalière limite admissible par voie orale de 17g/Kg [41].

Ces deux propriétés citées précédemment confèrent à ce polysaccharide un attrait tout particulier dans la mise au point de systèmes de libération contrôlée de molécules médicamenteuses, particulièrement dans le cas de molécules délicates et sensibles.

Le chitosane fut retenu pour cette application au départ qu'en tant qu'excipient pour la fabrication de formes orales solides, il fut utilisé en tant que tel pour la compression directe car il combinait les qualités de lubrifiant, de liant et de désagrégant avec la capacité d'améliorer l'écoulement des différents diluants conventionnels (lactose, mannitol, ...etc.); son intérêt dans cette application est d'autant plus grand, dans le cas de l'élaboration de comprimés contenant des principes actifs anti inflammatoires non-stéroïdiens, car il permet de diminuer leur effet indésirable le plus fréquent, qu'est l'irritation de la muqueuse gastrique de part ces propriétés antiacide et antiulcéreuses. [42]

Avec l'avancée technologique notamment dans le domaine médicale, il a été possible d'étendre cette application à véhiculer et à prolonger la libération d'un principe actif par voie orale mais aussi par voie nasale, ophtalmique ou transdermique. [42]

Une autre application dans le domaine biomédical pour laquelle le chitosane présente un attrait tout particulier est son application antibactérienne; Il se trouve que le chitosane possède d'excellentes propriétés antibactériennes, la charge positive contenue dans les chaînes composant le chitosane adhèrent à la surface des bactéries, induisant des changements dans la perméabilité de la paroi de la membrane empêchant ainsi la croissance microbienne. [43] Certains paramètres tels que le degré de désacétylation (DA),

le degré de pH ou encore le poids moléculaire peuvent avoir une influence sur l'efficacité de l'effet antibactérien du chitosane. [44]

De nombreuses autres applications variées du chitosane dans le domaine du biomédical existent, tels que l'Ingénierie tissulaire (pour la création de tissus), les bioadhésifs, la délivrance de gènes et la bioimagerie, l'hémodialyse mais encore dans l'élaboration d'antidiabétiques.

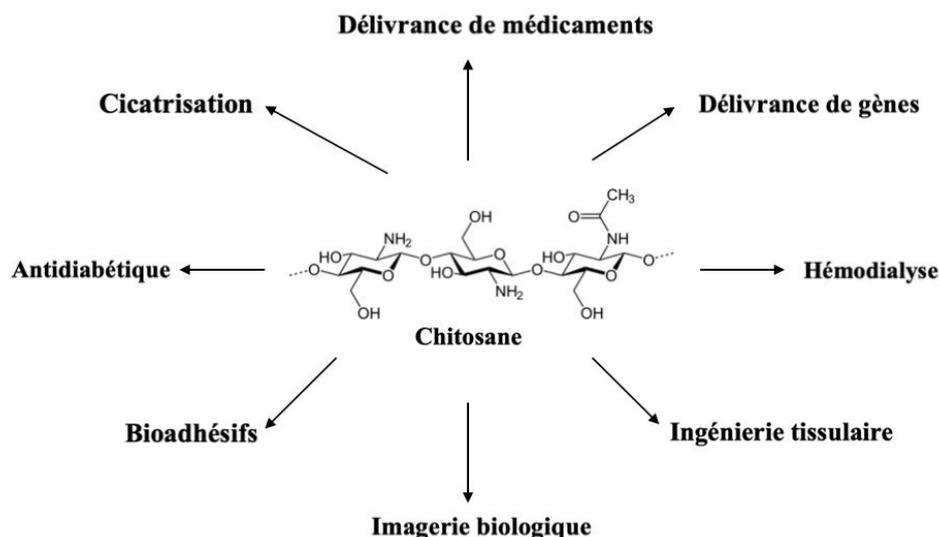


Figure I.4. Applications du chitosane

La **figure I.4** ci-dessus regroupe les applications les plus répandues du chitosane dans le domaine du biomédical.

I.8.b. Domaine agroalimentaire

Le chitosane trouve de nombreuses applications dans le domaine agroalimentaire, ou il est encore méconnue, à l'exception des pays asiatiques tels que le Japon où il enrichit nouilles et pâtes de soja. Aux Etats-Unis ce dernier est employé dans l'emballage de certains aliments sous forme de film. Et enfin en Europe, il n'est employé qu'en tant que complément alimentaire (notamment pour la perte de poids) en vu le la législation assez restrictive sur son utilisation.

Dans l'industrie agroalimentaire il peut être utilisé comme additif à des fins alimentaires ou encore comme ingrédient fonctionnel, ou dans l'emballage. La liste ci-dessous recense les principales applications du chitosane décrites par **Crini et al. (2007)** dans le domaine agroalimentaire. [45]

- **Additif Alimentaire** : Pouvant jouer le rôle de : liant, émulsifiant, stabilisant épaississant, et de conservateur.
- **Stabilisation et libération** : pour stabiliser et libérer la couleur (pigments) et l'arôme.
- **Clarification, désacidification et détoxification** : des boissons et des liquides alimentaires.
- **Activité antibactérienne, enrobage alimentaire et effet antioxydant** : préservation des aliments et prévention de l'oxydation.
- **Extraction du fer** : qui est à l'origine des mauvaises odeurs dans les viandes.
- **Ingrédient fonctionnel** : agent fixateur et capacité probiotique.
- **Restructuration des purées** : fruits, légumes et viandes.
- **Aliment diététique** : fixation du cholestérol, acides gras, et mono-glycérides.
- **Bioconversion**: production de produits à haute valeur ajoutée.
- **Emballage** : Formation de films.

I.8.c. Domaine des matériaux

Comme évoqué précédemment, le chitosane est utilisé comme matériau plastique dans la production de films antibactériens pour l'industrie agroalimentaire, et ceux pour emballer tout en protégeant et préservant les fruits et légumes frais ainsi que les viandes fraîches. [45]

Plusieurs études ont été menées pour exploiter le chitosane à son plein potentiel et proposer de nouveaux biomatériaux et de biopolymères; Comme dans un article paru cette année mené par **J. Chalitangkoon et P. Monvisade (2021)**, traitant de la synthèse de colorants polymères comme détection colorimétrique du pH. [56]

Ou encore, dans une autre étude menée par **F. Lebouc et al (2005)**, traitant du greffage de dérivés d'esters de polyéthylène glycol sur du chitosane. [47]

I.8.d. Domaine de la dentisterie

L'application du chitosane dans le domaine de la dentisterie reste très peu exploitée, et présente un potentiel assez important.

Dans la dentisterie préventive, notamment pour la création de bains de bouche comme dans l'étude menée par **Chen C-Y. et Chung Y-C. (2012)** portant sur l'élaboration d'un bain de bouche contenant du chitosane soluble dans l'eau avec un degré de toxicité réduit et un pouvoir antibactérien élevé comparé aux bains de bouche vendus dans le commerce. [48] Ou encore dans la création de dentifrices, des études ont montré que les dentifrices contenant du chitosane pouvaient réduire la plaque dentaire de 70,47% et le nombre de bactéries de 85,29%, il a été aussi prouvé que son efficacité est comparable à celle de dentifrices contenant de la chlorhexidine. [49,50]

Dans la dentisterie restauratrice et prothodontique, des études ont été menées pour utiliser le chitosane comme agent adhésif dans le coiffage pulpaire, ou encore pour augmenter la force de liaison des éléments entrant dans la composition de la céramique utilisé dans les prothèses dentaires.

I.8.e. Domaine de l'agriculture

Le chitosane possède des propriétés anti fongiques et phytosanitaires. Ces derniers peuvent provoquer ou induire le déclenchement de mécanismes de défense contre les infections et agressions liés aux parasites, et ceux sans avoir à utiliser beaucoup de chitosane, une dose extrêmement faible de l'ordre de quelques milligrammes par mètre cube d'eau est suffisante à ce dernier pour être efficace. [51,52]

Plusieurs études ont été menées dans ce domaine, comme par exemple l'étude réalisée par **K. Zheng et al (2021)**, portant sur l'efficacité du chitosane contre le "mildiou" et l'activation du mécanisme de défense dans la pomme de terre; Et où il a été déterminé que le chitosane était un excellent candidat au traitement de cette maladie touchant la pomme de terre. [53]

I. 8.f. Domaine de la cosmétique

Les propriétés filmogènes et cationiques que possède le chitosane en font un excellent candidat dans les applications dans le domaine de la cosmétiques, ce dernier est exploité dans la formulation de crèmes, lotions, émulsions et lotions pour la peau et les cheveux.

De nombreux brevets ont été déposés dans ce sens et de plus en plus de produits vendus sur le marché contiennent du chitosane. [54]

Parmi les gammes de produits cosmétiques où le chitosane est le plus répandue on trouve : les produits hydratants (crèmes, gels.. etc.), les produits de traitement de l'acné, les shampoings... etc.

I.8.g. Domaine du traitement des eaux

Le chitosane possède le pouvoir de coagulation/floculation, il peut donc être employé dans les procédés de coagulation/floculation des eaux usées à la place des produits conventionnels (sels de métaux et polymères organiques). De nombreuses études ont été menées afin d'obtenir des biocoagulants à base de chitosane et ceux pour diverses raisons, on peut notamment citer : sa non-toxicité, son efficacité, son coût et le coût des opérations liés à ce dernier, sa possibilité d'usage même en eau froide et sa moindre dépendance vis-à-vis du pH en comparaison aux sels de métaux. [55]

La **figure I.5** ci-dessous représente le pouvoir coagulant du chitosane dans le traitement des eaux.



Figure I.5 : Pouvoir coagulant du chitosane en solution.

Nous pouvons aussi citer dans le domaine du traitement des eaux la capacité d'adsorption du chitosane, il est considéré comme un excellent bioadsorbant notamment pour la fixation et la récupération d'ions métalliques. De nombreuses études ont montré la forte capacité du chitosane à capter par adsorption des métaux notamment lourds, tels que le cadmium, le palladium, le molybdène ou encore l'argent de façon hautement efficace et sélective. [42, 55]

Le chitosane peut aussi être employé dans le traitement des eaux comme agent de décoloration des eaux, ou encore assister l'ultrafiltration membranaire par ces capacités de complexation ou de chélation.

I.9. Modification du chitosane

Le chitosane est un matériau qui peut être modifié facilement par voie physique ou chimique (greffage de groupes fonctionnels spécifiques). Ces modifications visent à augmenter les performances de liaison (augmenter les sites fonctionnel), améliorer la sélectivité (en fournissant des groupes spécifiques qui conduit éventuellement à changer le mécanisme de fixation), accélérer le transfert (minimiser la résistance au mécanisme de transfert), stabiliser le matériau (en limitant la dégradation ou la solubilisation du polymère), ou en élargissant le champ utilisation de bioadsorbant (notamment en modifiant la gamme de pH). [56]

I.9.1. Modifications chimiques

Comme le chitosane contient des groupements OH et NH₂, il peut être modifié chimiquement pour produire une diversité de dérivés. Les développements ci-après ne porteront que sur deux modifications chimiques du chitosane, l'acétylation et la dépolymérisation, sur lesquelles se sont concentrés les présents travaux. De nombreuses autres modifications, comme le greffage d'autres groupes chimiques sur la fonction amine, sont envisageables.

I.9.1.a. Acétylation du chitosane

Cette réaction permet d'obtenir un chitosane de DA supérieur à celui de départ (réacétylation du chitosane). Pour cela, plusieurs techniques ont été développées, comme des méthodes de réacétylation hétérogènes [57], cependant, cette réaction est généralement réalisée en milieu homogène. Celle développée par Vachoud et al. (Figure I.6) en employant de l'anhydride acétique dans un milieu hydroalcoolique (mélange d'eau et du 1,2-propanediol). Grâce à sa viscosité élevée, le propanediol limite la réaction d'hydrolyse de l'anhydride par l'eau et permet un meilleur contrôle de la réaction. [58]

La figure I.6 ci-dessous montre la réaction d'acétylation du chitosane permise par l'anhydride acétique et cela en milieu hydro-alcoolique.

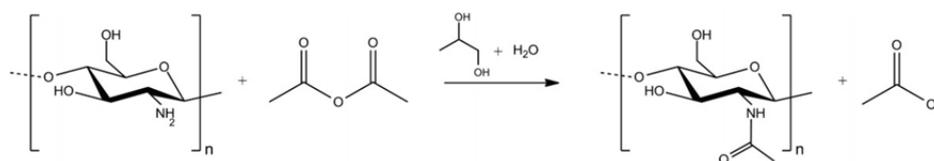


Figure I.6. Réaction d'acétylation du chitosane par l'anhydride acétique en milieu hydroalcoolique. [58]

I.9.1.b. Dépolymérisation du chitosane

La dépolymérisation du chitosane est réalisée en rompant les liaisons glycosidiques. Pour cela, plusieurs voies sont possibles, notamment l'hydrolyse acide (acide chlorhydrique, phosphorique), la dégradation sous ultrasons, l'irradiation γ ou la dépolymérisation enzymatique. Dans la **figure I.7** la méthode appliquée est la désamination nitreuse par l'acide nitreux. Ce procédé étudié en détail par Allan et Péron repose sur un mécanisme complexe, l'acide nitreux sous sa forme cation nitrosonium provoque la nitrosation de la fonction amine, suivie d'un réarrangement en diazonium. Ce dernier se décompose pour former de l'azote et du carbocation en C2.

Ce carbocation provoque un réarrangement dans le squelette du sucre, entraînant à la rupture de la liaison glycosidique avec réduction du cycle en mannose, qui est doté d'une fonction aldéhyde en C5. Cela ne peut avoir lieu que sur les groupements GlcN.

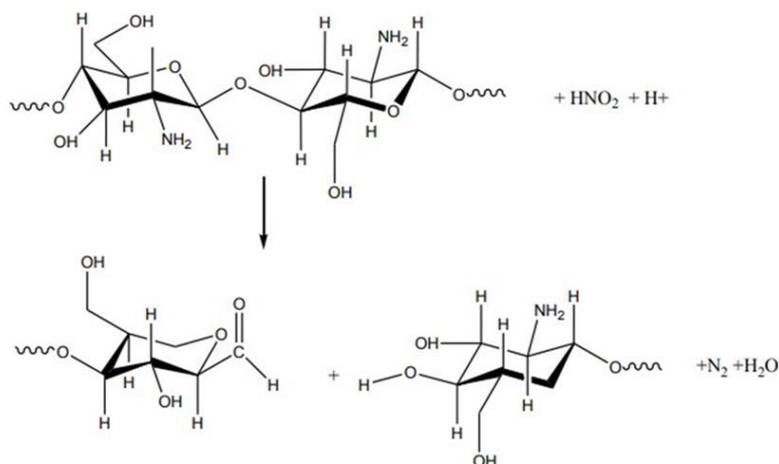


Figure I.7. Dépolymérisation du chitosane par désamination nitreuse.

I.9.2. Modification physique

La solubilité du chitosane en milieu acide permet au chitosane de se présenter sous diverses formes. Le principe de processus de transformation physique consiste une phase initiale identique pour tous les conditionnements développés : le chitosane est d'abord introduit dans une solution en milieu acide, généralement en acide acétique. Il est ensuite extrudé soit dans un fluide (air, gaz, solution...) au travers d'une aiguille à débit relativement lent pour préparer des billes de gel soit au travers d'une filière à débit plus élevé pour la préparation des fibres. Dans le cas de la préparation de membranes, la solution visqueuse de chitosane est étalée sur une surface lisse. L'étape de neutralisation

est une étape commune à tous les conditionnements. Dans le cas des billes de chitosane, les dimensions obtenues vont généralement de quelques centaines de microns à quelques millimètres. [56]

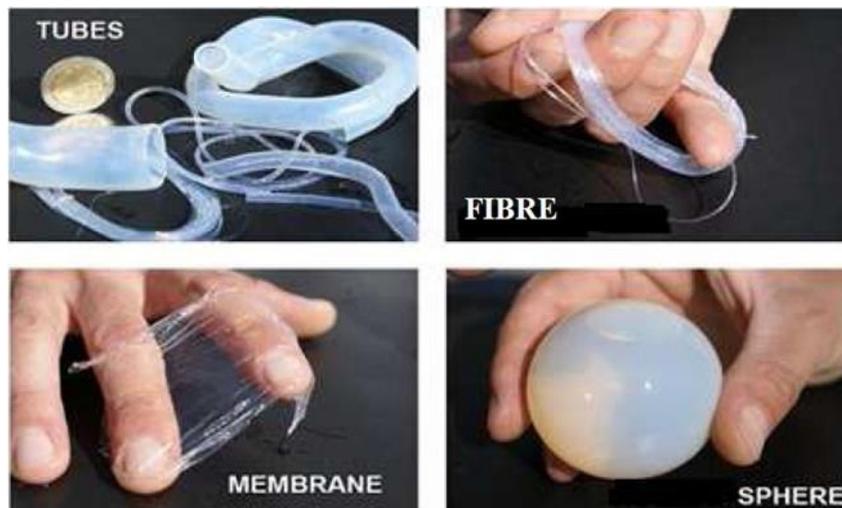


Figure I.8. Différentes formes de chitosane modifiée physiquement. [56]

I.10. Généralités sur la Magnétite (Fe_3O_4)

D'un point de vue fondamental et d'un point de vue application, les matériaux ferromagnétiques (grenat, spinelle, hexagone) présentent une grande importance.

De nombreux appareils techniques utilisent leurs propriétés magnétiques (fréquences micro-ondes, bandes magnétiques, têtes d'enregistrement, aimants permanents, radio, téléviseurs, etc...). C'est pour cette raison que ces matériaux l'objet de nombreuses recherches fondamentales appliquées. [59]

I.10.1. Magnétite

La magnétite est utilisée principalement comme source de fer, elle est aussi l'un des principaux minerais de fer, et de plus l'un des plus magnétiques.

La magnétite, ou oxyde de fer (II, III) selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), est un minéral métallique, noir, opaque possédant pour formule chimique Fe_3O_4 , ce qui signifie qu'il contient quatre atomes d'oxygène pour trois atomes de fer.

La magnétite est le seul et unique oxyde de fer, contient du fer sous deux états d'oxydation, ferrique (Fe^{3+}) et ferreux (Fe^{2+}).

Elle présente une structure en épine inversée, avec les ions d'oxyde formant un réseau cubique à faces centrées avec le fer occupant l'espace dans les sites interstitiels.

La magnétite naturelle se présente principalement sous forme de cristaux octaédres. En tant que principale source de fer, elle est traitée dans les hauts fourneaux dans le but de produire de l'éponge de fer, ou tout simplement du fer, tous deux pour être utilisés dans la fabrication d'acier à grande échelle. La magnétite est largement répandue à travers le monde, principalement sous forme de dépôts à grande échelle, dans la roche ignée et métamorphique, dans les fossiles via un processus de biominéralisation et aussi dans le sable noir. [60,61]

I.10.2. Applications de la magnétite

En plus de ses nombreuses utilisations sous forme de nanoparticules, la magnétite a une multitude d'utilisations à l'échelle micro et macro. Les possibilités d'incorporer efficacement les nanoparticules de magnétite dans l'élimination des contaminants environnementaux et la séparation des cellules [62], l'administration de médicaments guidée magnétiquement, la magnétocytolyse [63], les agents d'étanchéité (joints toriques liquides), les mécanismes d'amortissement et de refroidissement dans les haut-parleurs [64], et les agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM). [65]

I.10.2.a. Applications environnementales

Les techniques de séparation magnétique à haut gradient (SMHG) impliquant des nanoparticules de magnétite se sont multipliées au cours de la dernière décennie. La SMHG, comme son nom l'indique, implique la séparation magnétique des particules en suspension.

Une utilisation évidente de cette technologie consiste à mettre en œuvre l'effet SMHG généré par les nanoparticules de magnétite pour répondre aux besoins traditionnels de coagulation des stations de traitement des eaux. Fondamentalement, les nanoparticules de magnétite agissent comme des agents d'ensemencement magnétique, formant éventuellement des floes magnétiquement actifs avec d'autres particules en suspension (solides en suspension, bactéries, plancton). Les nanoparticules de magnétite présentes dans ces floes, peuvent être efficacement récupérées, séparées et réutilisées. Une telle utilisation durable présente de nombreux avantages par rapport aux résidus typiques du

traitement de l'eau : diminution de la production de boues, réduction des coûts de transport et d'élimination des boues, et diminution des demandes de coagulants vierges. [66]

Les exigences en matière d'eau potable imposent l'élimination des particules colloïdales (y compris les bactéries, les solides, etc.). Ces particules sont généralement éliminées par l'introduction dans la colonne d'eau de sels de fer (III) ou d'aluminium (II), qui attirent les particules en suspension chargées négativement en générant une floculation. [62]

I.10.2.b. Applications médicales

- **Administration de médicaments par guidage magnétique**

Les Ferro-fluides contenant des nanoparticules de magnétite encapsulées (avec des chimies de surface biologiquement compatibles), peuvent être utilisés pour l'administration de médicaments à des endroits spécifiques. L'exploitation de l'aimantation super paramagnétique des nanoparticules de magnétite permet de "traîner magnétiquement" des nanoparticules de magnétite internes (présentes dans la circulation sanguine ou ailleurs) transportant de l'ADN, des enzymes, des médicaments vers des zones cibles. De même, les effecteurs biologiques, qui sont des protéines (contenant de l'ADN spécifique aux cellules cibles) incorporées dans la fonctionnalité de surface des nanoparticules encapsulées, permettent la spécificité des cellules cibles.

Une fois que les nanoparticules magnétiques porteuses d'effecteurs biologiques se lient aux cellules cibles, le champ magnétique appliqué est fluctué (environ 1 MHz), provoquant une magnéto cytolysse, ou destruction cellulaire, qui élimine les cellules cibles. De même, après avoir été entraînées vers des zones cibles, la magnéto cytolysse des nanoparticules encapsulées peut libérer des médicaments. La recherche à ces fins fait actuellement l'objet de nombreuses investigations, car le potentiel de nouveaux traitements médicamenteux et anticancéreux abonde. [63]

- **La tomographie par résonance magnétique (TRM)**

La tomographie par résonance magnétique (TRM) permet la visualisation non invasive d'images en coupe du corps humain, des tissus et des organes. [65] La technique de la TRM offre une meilleure résolution des tissus que les technologies traditionnelles

basées sur les rayonnements ; l'ajout d'agents de contraste permet d'améliorer encore cette résolution. [67] Les nanoparticules de magnétite (sous forme de Ferro fluide) sont des puissants agents de contraste en raison de leur magnétisation paramagnétique.

La circulation sanguine dans le corps humain rejette facilement la solution colloïdale de nanoparticules, qui passe rapidement dans le foie. [67] Par conséquent, les Ferro fluides n'ont jusqu'à présent été utiles que pour distinguer les cellules hépatiques saines des cellules malignes. Cette limitation peut être surmontée grâce à la fonctionnalisation des nanoparticules de magnétite avec divers ligands, ce qui permet un transport spécifique à l'organe, par conséquent, l'imagerie par résonance magnétique de divers organes corporels est possible. En outre, le revêtement polymère (c'est-à-dire l'oxyde de polyéthylène - PEO) des particules de magnétite fonctionnalisées permet une rétention plus longue des Ferro fluides dans le sang. Les revêtements PEO sont appliqués par l'interaction de la magnétite avec le copolymère PEO-polypeptide ; les polypeptides interagissent avec la surface de la magnétite chargée positivement et assurent le masquage des nanoparticules pour permettre un séjour plus long dans la circulation sanguine. [65]

I.11. Synthèse des billes :

Des billes de biopolymère peuvent être obtenues avec différentes méthodes, les trois les plus couramment utilisées sont :

- **Synthèse par extrusion:** C'est une méthode qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution de polymère à l'aide d'une seringue dans un bain de réticulant dans lequel s'effectue la gélification, la réaction rapide entre le polymère et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation. [68] Les billes obtenues sont homogènes en taille. Leur diamètre, généralement de l'ordre du millimètre, est ajusté en jouant sur différents paramètres, notamment le diamètre interne de l'aiguille et la distance entre l'aiguille et la solution de réticulant. [69] Cette technique est largement utilisée car elle est simple à mettre en œuvre. [70]
- **Gélification d'un aérosol :** cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution de polymère à l'aide d'un électro-spray. Les gouttelettes de taille micrométrique ainsi

formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille. [71]

- **Synthèse par émulsion** : cette méthode repose sur la réticulation du polymère au sein d'une émulsion. La solution de polymère est dispersée au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution de polymère est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles. Les gouttes de l'émulsion servent de moule pour les gels d'alginate et on obtient des objets de taille micrométrique. [72]

I.11.1. Synthèse des billes de chitosane

- **Préparation des billes**

Les microsphères (billes) de chitosane peuvent être préparées par l'interaction de macromolécules à charge opposée. Le tripolyphosphate (TPP) a souvent été utilisé pour préparer des nanoparticules de chitosane car le TPP est non toxique, multivalent et capable de former des gels par interactions ioniques. L'interaction peut être contrôlée par la densité de charge du TPP et du chitosane, qui dépend du pH de la solution. **Nasti et al. (2009)** ont étudié l'influence d'un certain nombre de facteurs, tels que le pH, la concentration, les rapports des composants et la méthode de mélange, sur la préparation des nanoparticules de chitosan/TPP. **Lin et al. (2017)** ont étudié la relation entre les groupes amine libres à la surface et les caractéristiques des nanoparticules de chitosane préparées par la méthode de gélification ionique.

Ces facteurs n'ont pas été affectés par la concentration de TPP dans ces références. Une nouvelle méthode simple pour préparer des nanoparticules magnétiques de Fe₃O₄-chitosane par réticulation avec du TPP, précipitation avec du NaOH et oxydation avec de l'O₂ dans de l'acide chlorhydrique aqueux contenant du chitosane et Fe(OH)₂ a été développé par **Wu et al. (2021)**. [52]

La Microscopie électronique à transmission (TEM) a montré que le diamètre du Fe₃O₄ magnétique nanoparticules de chitosane était 50-100 nm. [73]

- **Réticulation des billes de chitosane**

Un agent chimique qui peut réagir avec au moins deux groupes fonctionnels du chitosane, peut être utilisé comme réticulant pour modifier chimiquement les propriétés physico-chimiques des billes de chitosane, telles que la résistance mécanique et la stabilité colloïdale. [74]

À ce jour, les réticulants les plus courants utilisés pour la modification des perles de chitosane sont l'épichlorhydrine (ECH), l'éther diglycidyle d'éthylène glycol (EDEG) et le glutaraldéhyde (GLA). [75]

Il convient de mentionner que certains réticulants, tels que ECH ciblent principalement les groupes hydroxyle plutôt que les groupes amine de chitosane, mais d'autres comme EDEG et GLA sont plus susceptibles de réagir avec le groupe amine que les groupes hydroxyle.

En plus des petits réticulants moléculaires susmentionnés, les réticulants macromoléculaires sont devenus des alternatives dans des études récentes sur le réseau de biopolymères, y compris les nanoparticules, films et hydrogels. [76]

Ces réticulants macromoléculaires sont généralement des produits dialdéhydes obtenus par oxydation avec le periodate des hydrates de carbone. En principe, la liaison covalente entre ces dialdéhydes et le chitosane est créée par réaction de base de Schiff, suivant le même mécanisme moléculaire que GLA montré dans la **figure I.9**. [76]

En particulier, le dialdéhyde dextrane et le dialdéhyde cellulosique ont été montrés comme réticulants macromoléculaires efficaces pour stabiliser les billes de chitosane pour la livraison et l'adsorption. [77,78]

En général, les réticulants servent de ponts reliant différents ou les mêmes chaînes polymères, formant un réseau 3D, améliorant la mécanique résistance et stabilité chimique dans les solutions acides. [79]

Cependant, la réticulation utilise un grand nombre de groupes aminés libres sur le chitosane, compromettant éventuellement sa densité de et sa réactivité polymère dans une autre réaction. De plus, cela diminue non seulement l'accessibilité de réactifs aux sites internes des billes mais introduit également une perte de flexibilité des chaînes polymères. Les groupes amine du chitosane sont beaucoup plus actifs que les groupes hydroxyle et peut être plus facilement attaqué par les réticulants. [80]

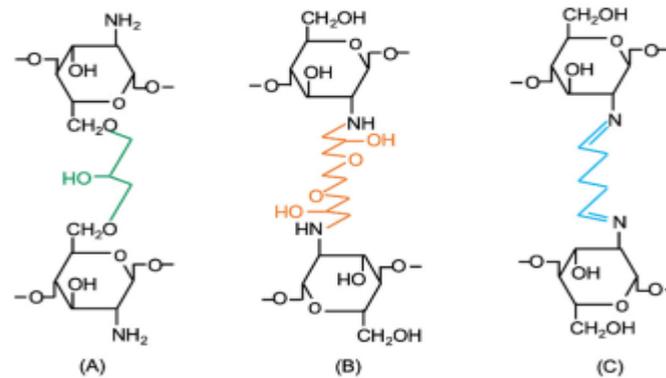


Figure I.9 : mécanismes de réticulation des trois types de réticulants **(A)** epichlorohydrin, ECH; **(B)** ethylene glycoldiglycidyl ether, EGDE; **(C)** glutaraldéhyde, GLA. [76]

I.11.2. Caractérisation des billes

C'est l'étude et la caractérisation de l'ensemble de propriétés des billes qui vont nous permettre de bien les analyser et les évaluer. Parmi ces propriétés on trouve : [80]

- Morphologie des billes;
- Taille des billes;
- La solubilité;
- Taux d'humidité;
- Densité des billes;
- Point de charge nulle des billes de chitosane.

I.11.3. Application de billes de chitosane

Lors de la protonation des groupes amine, le chitosane se charge positivement en milieu acide, et représente un biopolymère efficace pour systèmes d'encapsulation et de distribution dans l'industrie alimentaire. [81] Outre, compte tenu de ses attributs physico-chimiques spécifiques, la biodégradabilité, non-toxicité et biocompatibilité avec les tissus humains, le chitosane complète le potentiel réel de la technologie d'encapsulation pour des applications dans l'alimentaire. [82] De plus, le chitosane est un hydrate de carbone sensible au pH avec diverses propriétés avantageuses, y compris le potentiel de libérer lentement la cargaison en milieu gastrique acide tout en accélérant la libération dans le

milieu intestinal de base. [83] Cette caractéristique souhaitable étend encore ses applications à divers systèmes alimentaires pour la livraison de bioactif composé.

Le chitosane est devenu l'un des polymères les plus prometteurs pour l'administration efficace de produits agro-chimiques et de micronutriments dans les nanoparticules et ça en raison de la combinaison de ses propriétés structurelles et biologique. Les systèmes de distribution de nanoparticules à base de chitosane ont été envisagés pour leurs applications dans les domaines agricoles, tels que la livraison de micronutriments, d'engrais, de pesticides et d'herbicides. [84]

Le principal avantage du chitosane par rapport charbon actif couramment utilisé et d'autres bioadsorbants est son cout de production et de fonctionnement bas, une grande affinité pour un certain nombre de contaminants, stabilité chimique, grande réactivité et sélectivité vis-à-vis des pollutions. [85]

L'utilisation des billes à base de chitosane pour l'élimination des ions métalliques, des colorants, des phénols, des divers anions, des pesticides et fongicides par adsorption a montré un grand intérêt et avec succès. [86]

L'examen actuel porte principalement sur le rôle des billes à base de chitosane en tant que bioadsorbant efficace dans le génie agricole, le traitement des eaux usées en particulier pour l'élimination de polluants organiques et inorganiques.

Chapitre II

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre nous aborderons de manière claire et concise les différents aspects pratiques de notre étude. Avec pour objectifs principaux, en premier lieu, la synthétisation de billes (microsphères) nanocomposites magnétiques à base de chitosane et de magnétite ; En deuxième lieu, caractérisation des ces billes ; Et enfin, leurs application à l'adsorption des métaux lourds présents en solution.

De ce fait, ce chapitre présente dans un premier temps, les différents produits utilisés, puis dans un deuxième temps, nous y décrivons les protocoles expérimentaux employés pour l'élaboration des billes de chitosane, l'intégration du produit magnétique et leur modification par réticulation. Ensuite nous parlerons des différentes méthodes et techniques de caractérisation.

II.1. Produits chimiques

Les produits chimiques employés pour mener notre étude et nos expériences sont listés dans le **tableau II.1** ci-dessous :

Tableau II.1. Produits chimiques utilisés.

Produit Chimique	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Chitosane	/	/	Sigma-Aldrich
Tétraoxyde de trifer	Fe ₃ O ₄	98	Sigma-Aldrich
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	99,8	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	99	VWR International
Acide chlorhydrique	HCl	37	Biochem-Chemopharma
Epichlorohydrine	C ₃ H ₅ ClO	99	Biochem-Chemopharma

II.2. Caractérisation du chitosane

II.2.1. Détermination du DDA du chitosane par titrage conductimétrique basique

Afin de pouvoir déterminer le degré de désacétylation (DDA) du chitosane employé dans notre étude nous allons procéder à un titrage conductimétrique, consistant à dissoudre le chitosane dans une solution acide et de prélever la conductivité de la solution au fur et à mesure de l'ajout d'une solution basique, le protocole détaillé est cité ci-dessous.

Une quantité de 0,150 grammes de chitosane est pesée et est introduite dans un bécher de 250 ml, puis un volume de 12,5 ml de solution d'acide chlorhydrique à 0,1M est prélevé à l'aide d'une pipette et est ajouté au bécher, le tout est agité pendant 4 heures à température ambiante.

Passée ces 4 heures, un volume de 50ml d'eau distillée est ajouté dans le bêcheur, et le mélange est agité une dizaine de minutes, sa conductivité initiale est mesurée à l'aide d'un conductimètre « WTW Cond 720 », et la valeur est reportée dans un tableau. Il est ensuite placé sous une burette contenant une solution de NaOH à 0,1M, la mesure de la conductivité s'effectue tous les 1 ml de NaOH ajouté et s'arrête au bout de 40 ml.

La mesure de la conductivité permet de tracer le graphe conductivité en fonction du volume ajouté, et permet de retrouver les volumes équivalents V_1 et V_2 correspondant aux inflexions du graphe, le DDA est ensuite calculé à l'aide de la formule suivante [87]:

$$DDA = \frac{M_1(V_2 - V_1)N}{m + M_2(V_2 - V_1)N} \quad (\text{Eq II.1})$$

Où :

V_1 et V_2 : Volumes équivalents de NaOH utilisés pour le titrage (l).

N : Normalité du NaOH (mol/l).

m : Poids du Chitosane (g).

M_1 : Poids moléculaire de monomère acétylé ($M_1 = 203$ g/mol).

M_2 : Différence entre le poids moléculaire du monomère acétylé et le poids moléculaire du monomère désacétylé ($M_2 = 42$ g/mol).

II.2.2. Détermination du DDA par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin de déterminer le degré de désacétylation DDA, une analyse FTIR a été menée sur le chitosane employé lors de l'étude, cette dernière a été menée dans une plage de fréquences comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Le DDA est calculé à l'aide des bandes d'absorption à 1320 et 1420 cm^{-1} , par l'équation suivante : [88]

$$DDA = 100 - \left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} - 0,3822 \right) * \frac{1}{0,03133} \quad (\text{Eq II.2})$$

Pour bandes d'absorption A_{1320} et A_{1420} , la première correspond à la bande caractéristique de l'amine acétyle, tandis que la deuxième est prise comme bande de référence.

II.3. Méthodes de synthèse des billes

II.3.1. Préparation du chitosane avant usage (lavage)

Afin de pouvoir obtenir les meilleurs résultats et éviter les contaminations, le chitosane commercial a été préparé avant usage par un lavage.

Pour ce faire, une quantité de chitosane a été prélevée et a été mise dans un bêcher contenant de l'eau distillée, ce mélange est mis sous agitation magnétique l'aide d'une plaque agitatrice chauffante « IKA MSC Basic C » pendant 5 minutes, puis le chitosane est récupéré par filtration sur un dispositif Buchner avec du papier filtre, le chitosane ainsi débarrassé de l'eau en surface est mis sur un verre de montre, et est séché à l'étuve à température 40°C pendant 24 heures.

II.3.2. Préparation de la solution d'acide acétique

Afin de préparer la solution d'acide acétique à 0,2N qui sera utilisée pour dissoudre le chitosane et former le gel, un volume de 2,87 ml d'acide acétique (de pureté 99-100%) est prélevée à l'aide d'une pipette et mise dans une fiole jaugée de 250 ml, de l'eau distillée est par la suite ajoutée jusqu'au trait de jauge.

II.3.3. Préparation de la solution de chitosane

Afin de préparer la solution de chitosane (gel de chitosane), une masse de 0,5 grammes de chitosane préalablement lavé et séché est introduite dans un bêcher contenant

25 mL d'acide acétique à 0,2N. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation constante pendant 3 heures à 600 tr/min. [89]

L'élaboration de ce gel est reproduit 3 fois afin de préparer 3 sortes de billes différentes (BCs, BCsM et BCsMR).

II.3.4. Préparation de la solution de NaOH

Afin de préparer la solution de NaOH à 1M qui nous servira plus tard, une quantité de 40,404 g de cristaux d'hydroxyde de sodium (de pureté 99%) ont été pesés à l'aide d'une balance analytique « RADWAG AS 220/C/2 ». Ces cristaux sont mis dans une fiole jaugée de 1000 ml, et de l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de jauge.

Le mélange est agité pendant une dizaine de minutes afin de dissoudre les cristaux, et est ensuite laissé dans la fiole jusqu'à utilisation.

II.3.5. Préparation de la solution d'HCl

Pour préparer une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1N, un volume de 8,29 ml d'acide chlorhydrique (de pureté 37%) a été prélevé avec une pipette et est mis dans une fiole jaugée de 1000 ml, et de l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de jauge.

Le mélange est agité pendant une dizaine de minutes, et est laissé dans la fiole jusqu'à usage.

II.3.6. Préparation des billes de chitosane [89]

Le gel de chitosane obtenu précédemment est introduit dans une seringue en verre de 5ml, ce gel est ajouté goutte à goutte à une solution de 300 ml de NaOH de concentration 1M.

Les billes obtenues sont laissées tromper dans la solution de NaOH deux jours, elles sont par la suite lavées avec de l'eau distillée plusieurs fois, jusqu'à ce que le pH soit neutre, le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre « HANNA pH 211 ».

II.3.7. Préparation des billes magnétiques

Une même quantité de gel de chitosane est préparée comme cité précédemment et est introduite dans un bécher, a ce gel une quantité de 0,3 grammes de poudre de magnétite (Fe_3O_4) est ajoutée, le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique « IKA MSC Basic C » pendant 2 heures.

Le gel magnétique ainsi obtenu est introduit dans une seringue en verre de 5 ml ne possédant pas d'extrémité en métal, puis ajouté comme cité précédemment dans une solution de NaOH à 1M.

Les billes magnétiques sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée pour les débarrasser de l'excédent de NaOH et neutralisation du pH.

II.4. Modification des billes par réticulation

Une solution à 2,5% d'épichlorohydrine a été préparée en mettant dans un bécher 100 ml d'eau distillée ainsi que 2,5 ml d'épichlorohydrine (de pureté 99%). [90]

À cette solution une quantité de 40 billes magnétiques (préparées précédemment) a été ajoutée, le mélange est maintenu sous agitation magnétique à une température comprise entre 50°C et 60°C pendant 2 heures de temps, à l'aide du même agitateur chauffant cité précédemment. [90]

Passée ces deux heures, un volume de 3,5 ml de solution de NaOH à 0,1M est ajouté afin de ramener le pH à une valeur supérieure ou égale à 10. Les billes sont ensuite laissées une heure à température ambiante, elles sont par la suite lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin de les débarrasser des traces d'épichlorohydrine et de NaOH, et ramener le pH à des valeurs neutres ≈ 7 .

II.5. Caractérisation des billes

Afin d'obtenir certaines informations de base sur les billes que nous avons formé précédemment une batterie de tests ont été menés sur ces derniers.

II.5.1. Diamètre moyen des billes

Après avoir formé trois types de billes différentes (BCs, BCsM et BCsMR), un nombre égal de billes a été pris de chaque sorte et a été arrangé sur du papier absorbant afin de retirer l'excédent d'eau présent à la surface.

Les billes ainsi débarrassées de l'eau en surface sont ensuite mesurées une à une à l'aide d'un micromètre (SCHUT Filetta), les résultats sont reportés sur une feuille et le diamètre moyen de chaque type de billes a ainsi été déterminé.

II.5.2. Densité des billes

Le paramètre de densité des billes est un paramètre très important qui va nous renseigner sur le comportement des billes notamment dans les solutions, autrement dit pour savoir si ces dernières vont couler ou bien flotter à la surface de ces dernières.

La densité étant défini par la masse volumique du corps étudié (dans notre cas les billes) rapporté à la masse volumique de l'eau dans les mêmes conditions de température et de pressions, la connaissance de ces deux masses volumiques sont primordiales.

Les masses volumiques des billes et de l'eau, sont mesurées par méthode gravimétrique en s'aidant d'un pycnomètre de 5 ml et d'une balance analytique, et ceux à partir d'une moyenne de 3 expériences pour chaque type de billes. Des échantillons de 3 billes de chaque sorte (BCs, BCsM et BCsMR) ont été réquisitionnés pour cette expérimentation dont les étapes sont citées ci-dessous :

- Prendre le pycnomètre à vide et le peser, reporter la masse « m_1 ».
- Remplir le pycnomètre jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, peser et reporter la masse « m_2 ».
- Prendre les 3 billes de chitosane sélectionnées correspondant au type de billes étudiées et les introduire dans le pycnomètre, peser et reporter la masse « m_3 ».
- Retirer l'eau distillée en excès après l'ajout des billes, peser et reporter la masse « m_4 ».

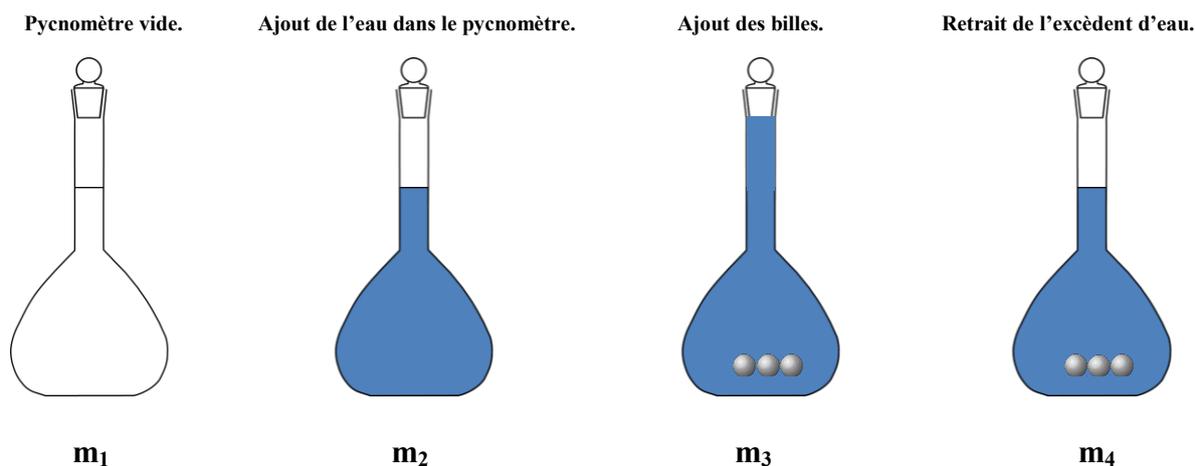


Figure II.1. Détermination des masses volumiques des billes et de l'eau par gravimétrie.

Les masses volumiques de l'eau et des billes sont ensuite calculées à l'aide des formules suivantes :

$$\rho_{\text{liquide}} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{Eq II.3})$$

$$\rho_{\text{billes}} = \frac{m_3 - m_2}{m_3 - m_4} \quad (\text{Eq II.4})$$

Où :

m₁ : Masse du pycnomètre à vide (g).

m₂ : Masse du pycnomètre après l'ajout de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (g).

m₃ : Masse du pycnomètre après l'ajout des billes (g).

m₄ : Masse du pycnomètre après le retrait de l'eau qui dépasse le trait de jauge (g).

V : Volume du pycnomètre (5,788 ml).

La densité a enfin été déterminée à l'aide de l'équation citée ci-dessous :

$$d_{\text{billes}} = \frac{\rho_{\text{billes}}}{\rho_{\text{liquide}}} \quad (\text{Eq II.5})$$

II.5.3. Taux d'humidité

Ce paramètre est d'autant plus important car il va nous permettre de déterminer la saturation en eau de nos billes à l'état humide autrement dit le pourcentage d'eau en masse présent dans les billes humides.

Afin de déterminer les masses de billes humides et sèches qui nous serviront plus tard à calculer ce taux d'humidité, des échantillons de chaque type de billes humides (BCs, BCsM et BCsMR) ont été pesés dans des verres de montre à l'aide d'une balance analytique, ces dernières sont ensuite mises dans une étuve « MEMMERT UM 400 » réglée à 50°C pendant 24 heures jusqu'à ce que leurs masses soient stables, elles sont ensuite pesées sèches.

Le taux d'humidité est ensuite calculé à l'aide de la formule suivante :

$$TH(\%) = \frac{m_h - m_s}{m_h} \quad (\text{Eq II.6})$$

Où : **m_h** : Masse initiale des billes humides (g)

m_s : masse finale des billes sèches (g)

La **figure II.2** ci-dessous résume le mode opératoire employé lors de la détermination du taux d'humidité des billes.

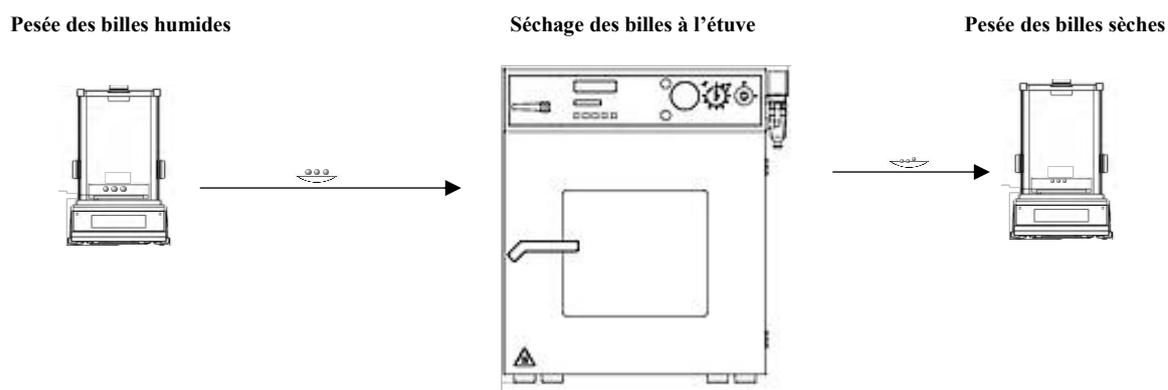


Figure II.2. Détermination du taux d'humidité TH(%) des billes à 50°C pendant 24H.

II.5.4. Test de solubilité

Le test de solubilité va permettre de nous donner des informations préliminaires sur l'intégrité des billes et du chitosane dans différents milieux (acide, basique et neutre).

Pour ce faire, différentes solutions fraîches ont été préparées :

- Solution d'acide acétique à 1N.
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1M.
- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1M.
- Eau distillée.

Ces solutions sont chacune versées dans 4 béchers de 100 ml, avec un total de 4 béchers pour chacune des solutions. Des échantillons de billes (BCs, BCsM et BCsMR) et de chitosane sont introduits séparément dans l'eau distillée, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique et la solution d'hydroxyde de sodium. Ces derniers sont laissés sous agitation pendant 24h à température ambiante et les résultats sont observés à l'œil nu et reportés dans un tableau.

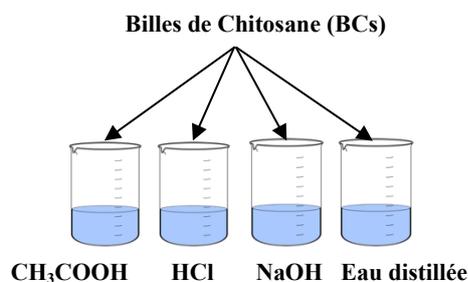


Figure II.3. Test de solubilité (exemple des billes de chitosane BCs).

II.5.5. Point de charge zéro (pH_{PZC}) des billes

Le pH du point de charge zéro ou nul, marqué pH_{PZC} , correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge sur la surface des adsorbants est nulle. Elle nous permet de tracer un graphe pH-finale en fonction du pH initiale qui vas nous renseigner sur les intervalles de pH où l'adsorption est possible selon chaque type de billes, et ce afin de simplifier les expériences de cinétique d'adsorption.

La méthode la plus simple pour déterminer le pH_{PZC} est d'utiliser la méthode de dérivé du pH, consistant à placer 50 ml d'eau distillée en flacons fermés et d'ajuster le pH de chacun à des valeurs comprises entre $\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 12$ (avec un pas de 2 entre chaque valeur) par l'addition de solutions NaOH à 0,1M ou HCl à 0,1M.

A ces flacons contenant des solutions de pH ajusté, des quantités de 0,150 g de billes (correspondant à environ 3 billes) ont été ajoutées. Les suspensions sont laissées s'équilibrer 48 heures à température ambiante afin de déterminer le pH final.

Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH-final en fonction du pH-initial coupe la droite correspondant à l'équation $\text{pH-initial} = \text{pH-final}$.

II.6. Caractérisation spectrale par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier par réflectance totale atténuée (ATR), constitue l'une des méthodes d'analyses de choix pour le suivi de la conversion et la transformation de molécules, elle met en évidence la présence de certaines liaisons par l'apparition ou la disparition de certaines bandes dites d'absorption, définies par les paramètres d'Absorbance « A » ou de Transmittance « T ».

Dans notre étude, cette analyse nous permettra de voir comment évolue le chitosane, et les billes nanocomposites à travers les étapes de synthétisation de ces dernières, de leurs modification par ajout de magnétite et de leur réticulation.

Pour ce faire, des échantillons de chitosane, et de différentes billes (BCs, BCsM et BCsMR), sont introduits un par un dans un spectromètre à transformé de Fourier ATR. Ces derniers sont analysés dans une plage de longueur d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Les résultats ainsi obtenus sont reportés et discutés dans le chapitre III.

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous exposeront les résultats de nos expériences ainsi que leurs discussions. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux résultats de la caractérisation du chitosane, puis dans un deuxième temps, nous passerons en revue les résultats de la caractérisation des billes élaborées. Enfin, nous aborderons une synthèse d'articles et de travaux concernant l'application de ces billes sur l'adsorption.

III.1. Caractérisation chimique du chitosane par détermination du degré de désacétylation (%DDA)

Le degré de désacétylation est un paramètre important dans la caractérisation du chitosane. Ce paramètre a été déterminé pour le chitosane employé dans notre étude (chitosane commerciale) par deux méthodes différentes, les résultats de ces dernières sont cités et expliqués ci-dessous.

III.1.1. Par méthode de titrage conductimétrique basique:

La détermination du DDA par titrage conductimétrique a été effectuée selon le protocole cité précédemment dans le chapitre II. Il consiste à solubiliser le chitosane dans un excès en acide chlorhydrique (0,1N), puis doser ce dernier par une solution d'hydroxyde de sodium (0,1N).

La mesure du changement de conductivité sur deux essais permet de tracer la courbe présente dans la **figure III.1.** ci-dessous. Les points de forme triangulaires correspondent à la moyenne des essais effectués.

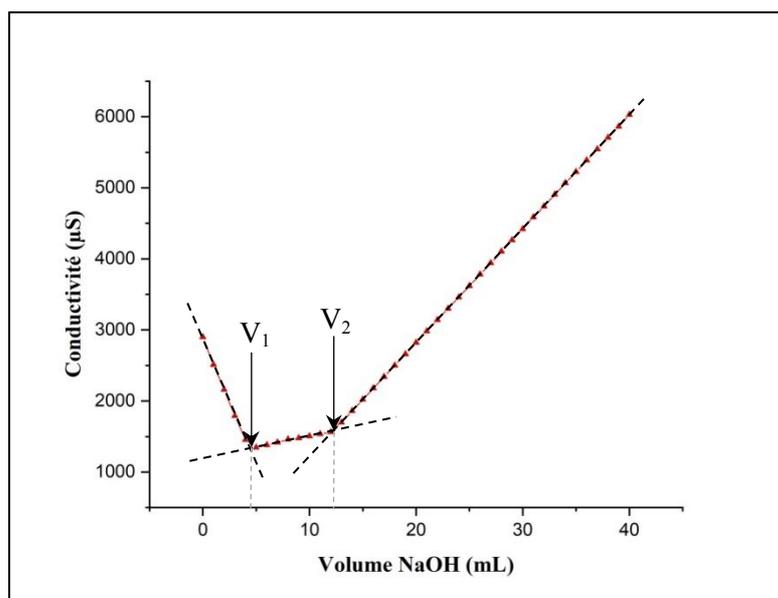


Figure III.1. Dosage conductimétrique basique du chitosane

Nous remarquons que ces courbes présentent deux points d'inflexion quasiment identiques, ces deux points correspondent aux volumes V_1 et V_2 . La différence de volume entre les deux points correspond à la quantité d'HCl nécessaire à la dissolution du chitosane, c'est-à-dire transformer les groupements amines $-NH_2$ en groupements $-NH_3^+$ par protonation; Les valeurs des volumes V_1 et V_2 sont reportés sur le **tableau III.1**.

Tableau III.1. Valeurs des volumes V_1 et V_2 .

Volumes (mL)	V_1	V_2
Essai n°1	4,7	13
Essai n°2	4,5	12,7
Moyenne	4,6	12,85

Avec la connaissance de V_1 et V_2 , le DDA a été déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$DDA = \frac{M_1(V_2 - V_1)N}{m + M_2(V_2 - V_1)N} \times 100\% \quad (\text{Eq III.1})$$

Avec : $M_1 = 203$ g/mol (PM du monomère acétylé); $M_2 = 42$ g/mol (Différence entre M_1 et PM du monomère désacétylé); $N = 0,1N$ et $m = 0,15$ g.

Les résultats du calcul du DDA sont reportés dans le **tableau III.2**, qui suit.

Tableau III.2. Résultats des calculs du DDA du chitosane.

Essai	%DDA
Essai n°1	91,144 %
Essai n°2	90,251 %
Moyenne	90,6975 %

Nous remarquons que, les résultats obtenus lors des deux essais ainsi que dans la moyenne sont assez proches, ce qui démontre que la manipulation a été réalisée dans de bonnes conditions et que les risques d'erreurs sont minimales.

Les valeurs de DDA obtenus sont aux alentours des 90%, ce qui veut dire que le chitosane étudié contient environ 90% de groupements amines et environ 10% de groupements acétyle.

Ces chiffres concordent avec ceux que l'on peut trouver dans la littérature, ces derniers se situant entre 75% et 99% pour la majorité, comme pour les résultats obtenus par **Calsen C. et al. (2006)** dans le cadre de l'étude de la formation et de la caractérisation

de membranes de chitosane, où le DDA a été calculé pour 5 échantillons de chitosane différents, et a été trouvé entre 76% et 98%. [91]

III.1.2. Par méthode spectrométrique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Pour pouvoir calculer le degré de désacétylation (DDA) du chitosane par cette méthode, la connaissance des bandes d'absorbance A_{1320} et A_{1420} est nécessaire.

Les résultats de l'analyse IRTF mené sur l'échantillon de chitosane, présenté dans la **figure III.2**, nous donne la transmittance (T) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

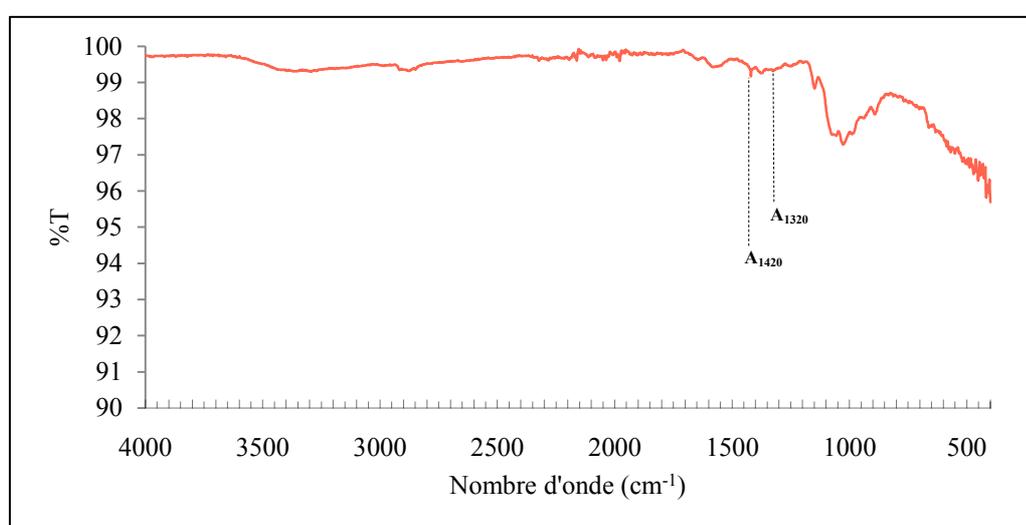


Figure III.2. Spectre IRTF du chitosane employé.

Le passage de la transmittance (%T) à l'absorbance (A), est fonction des lois de Lambert-Beer, et est donné par la relation suivante :

$$A = 2 - \log(T\%) \quad (\text{Eq III.2})$$

Le **tableau III.3** regroupe les valeurs de transmittance et d'absorbance aux longueurs d'onde 1320 et 1420.

Tableau III.3. Passage de transmittance à absorbance.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Transmittance	Absorbance
1320	99,4	$2,6136 * 10^{-3}$
1420	99,17	$3,6196 * 10^{-3}$

Le degré de désacétylation est finalement calculé en appliquant l'équation citée précédemment, [87] :

$$DDA = 100 - \left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} - 0,3822 \right) * \frac{1}{0,03133} \quad (\text{Eq III.3})$$

Après application, la valeur du DDA calculée est : **DDA = 89,15%**; Ce résultat est très proche de celui obtenu par la méthode de dosage conductimétrique basique.

Ce résultat est aussi très proche de ceux trouvés dans la littérature [87].

III.2. Caractérisation physique des billes

Afin de caractériser les billes que nous avons synthétisées, nous avons mené une batterie de tests sur ces dernières, les résultats de ces tests sont cités dans ce après :

III.2.1. Diamètre moyen des billes :

Après avoir procédé à la mesure des billes à l'aide d'un micromètre, sur des échantillons de n=40 billes pour chaque type de billes humides (BCs, BCsM et BCsMR), ainsi que n=10 billes pour les billes sèches (BCs, BCsM, BCsMR), les résultats obtenus ont été modélisés, sur des histogrammes et par une fonction gaussienne afin de déterminer le diamètre moyen et l'écart-type.

La **figure III.3.** qui suit représente les histogrammes de diamètres moyens des billes humides **(a)** BCs, **(b)** BCsM, et **(c)** BCsMR. et la fonction gaussienne (ligne continue).

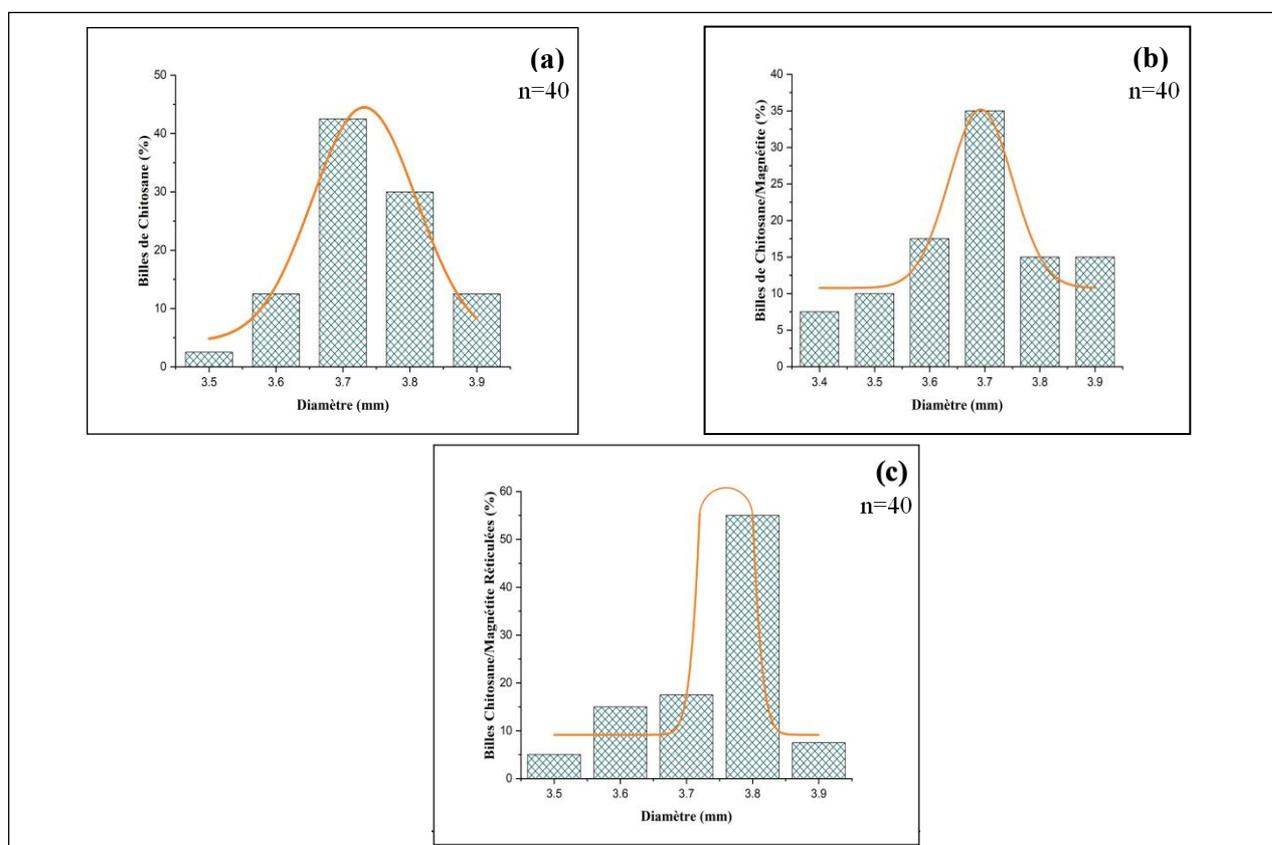


Figure III.3. Histogrammes de diamètres des billes (a) BCs , (b) BCsM et (c) BCsMR.

Nous observons une répartition des diamètres des billes humides homogène, qui suit une logique gaussienne. Les paramètres de diamètres moyens et d'écart-type ont été alors déterminés et sont reportés dans le **tableau III.4.** ci-après.

Tableau III.4. Valeurs du diamètre moyen et de l'écart-type pour chaque type de billes humides (BCs, BCsM et BCsMR).

Type de billes	Billes de Chitosane (BCs)	Billes de Chitosane/Magnétite (BCsM)	Billes de Chitosane/Magnétite réticulées (BCsMR)
Diamètre moyen (mm)	3,73435	3,7862	3,8878
Écart-type	0,095	0,145	0,099

Nous constatons que le diamètre moyen des billes de chitosane est plus faible que celui des billes nano-composites, ce qui est explicable par le fait que les molécules de magnétite occupent un certain volume, qui se répercute sur le diamètre final des billes; Nous remarquons aussi, que les billes nano-composites réticulées sont plus volumineuses que celles non réticulées, cela est explicable par le fait que la réticulation a pour but de créer certaines liaisons et groupements, qui feront que les molécules à l'intérieur des billes s'éloignent et que le volume des billes s'en trouve accru.

D'autre part, les valeurs de l'écart-type très faibles traduisent une certaine précision dans la formation des billes et une homogénéité de leur diamètre.

Ces résultats sont comparables à ceux trouvés par Merakchi A. dans un travail portant sur l'utilisation de biopolymères modifiés dans le traitement des eaux, où le diamètre moyen des billes humides se situait aux alentours des 3,8 mm. [56].

Une fois les billes humides mesurées, nous sommes passés à la mesure des billes sèches à savoir (BCsS, BCsMS et BCsMRS). Dans la **figure III.4.** ci-dessous sont représentés les diamètres des billes sèches modélisés par une courbe gaussienne avec **(a)** Billes de Chitosane sèches BCsS, **(b)** Billes de Chitosane/Magnétite sèches BCsMS, et **(c)** Billes de Chitosane/Magnétite réticulés sèches BCsM.

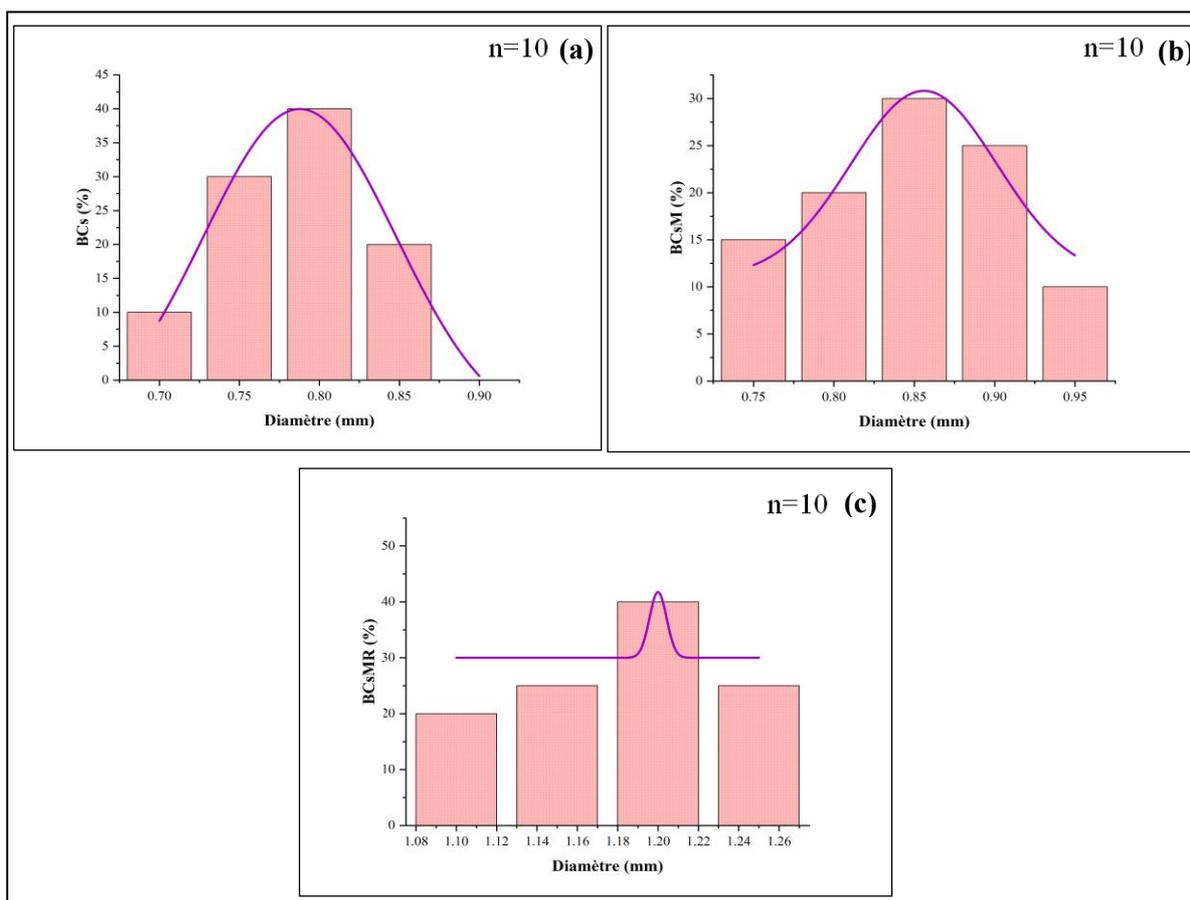


Figure III.4. Histogrammes de diamètres des billes sèches (a) BCsS, (b) BCsMS et (c) BCsMRS.

La répartition des billes est assez homogène, les valeurs des diamètres moyens et de l'écart type sont représentées dans le **tableau III.5.** ci-dessous.

Tableau III.5. Valeurs du diamètre moyen et de l'écart-type pour chaque type de billes sèches (BCsS, BCsMS et BCsMRS).

Type de billes	Billes de Chitosane sèches (BCsS)	Billes de Chitosane/Magnétique sèches (BCsMS)	Billes de Chitosane/Magnétique réticulées sèches (BCsMRS)
Diamètre moyen (mm)	0,8144	0,857	1,188
Écart-type	0,044	0,052	0,050

Les valeurs des diamètres pour les trois types de billes sèches, sont considérablement inférieures aux diamètres des billes humides, ce qui est explicable par le taux d'humidité élevé des billes humides. [56] Néanmoins, comme pour les billes humides les billes nano-composite sont plus volumineuses que celles à base de chitosane, et cette différence est d'autant plus accrue pour le cas des billes nano-composites réticulées, ce

phénomène est dû au fait que lors de la réticulation, les nouveaux groupements et liaisons créés, font que les molécules se trouvent plus éloignées.

D'autre part, les valeurs de l'écart type très faibles témoignent encore une fois d'une homogénéité dans la population étudiée, dans notre cas le diamètre des billes.

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature. [56]

III.2.2. Taux d'humidité

La connaissance du taux d'humidité ou la teneur en eau des billes, peut nous renseigner sur la capacité de ces dernières à retenir l'eau, et nous apporter des explications aux différences de volumes observés entre billes humides et sèches.

Afin de pouvoir prendre connaissance de ce paramètre, 3 échantillons de chaque type de billes ont été pesés avant et après séchage, les masses obtenues sont reportées sur les **tableau III.6.**, **tableau III.7.** et **tableau III.8.** ci-dessous.

Tableau III.6. Masses des billes de chitosane (BCs) avant et après séchage.

Echantillon	n°1	n°2	n°3	Moyenne
Masse humide m_h (g)	0,0702	0,0835	0,0797	0,0778
Masse sèche m_s (g)	0,0031	0,0039	0,0028	0,0032

Tableau III.7. Masses des billes de chitosane/magnétite (BCsM) avant et après séchage.

Echantillon	n°1	n°2	n°3	Moyenne
Masse humide m_h (g)	0,0795	0,0829	0,0896	0,0840
Masse sèche m_s (g)	0,0089	0,0103	0,0118	0,0103

Tableau III.8. Masses des billes de chitosane/magnétite réticulés (BCsMR) avant et après séchage.

Echantillon	n°1	n°2	n°3	Moyenne
Masse humide m_h (g)	0,0688	0,0884	0,094	0,0837
Masse sèche m_s (g)	0,0104	0,0121	0,0134	0,0119

D'après l'analyse élémentaire des masses obtenues, nous remarquons que les billes nano-composites sont plus lourdes que les billes à base de chitosane uniquement, et cela est dû au fait que le Fe_3O_4 (magnétite) possède une masse molaire élevée (aux alentours des 231 g/mol), ce qui influe sur la masse finale des billes.

Après avoir pesé les billes, le calcul du taux d'humidité s'est fait en appliquant la formule suivante :

$$TH(\%) = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100$$

Les résultats sont reportés dans le **tableau III.9.** ci-dessous :

Tableau III.9. Taux d'humidité (%TH) des différents types de billes.

Échantillons	n°1	n°2	n°3	Moyenne
%TH (BCs)	95,58 %	95,32 %	96,79 %	95,79 %
%TH (BCsM)	88,80 %	87,57 %	86,83 %	87,73 %
%TH (BCsMR)	84,88 %	86,31 %	85,74 %	85,64 %

L'analyse des résultats obtenus, montre que le taux d'humidité des billes nano-composites est inférieur à celui des billes de chitosane uniquement, cela est expliqué par le fait que la magnétite est un élément qui ne retient pas l'eau contrairement au chitosane.

Ces résultats concordent avec ceux observés par : Dahmani K, Zadi K, dans une étude portant sur la synthèse, la caractérisation et la modification du chitosane pour une application dans l'adsorption, où il a été rapporté que le taux d'humidité des billes formées se situait dans les 90%. [92]

D'autre part, ces résultats sont une explication logique à ceux observés lors de la mesure des diamètres moyens des billes humides et sèches, nous pouvons dire alors, que l'écart de diamètres entre ces deux types de billes, est dû à la présence d'une grande quantité d'eau dans les billes humides (avoisinant les 9 dixièmes).

III.2.3. Test de solubilité

Le test de solubilité va permettre de nous donner des informations préliminaires sur l'intégrité des billes et du chitosane dans différents milieux (acide, basique et neutre).

Le **tableau III.10.** ci-dessous, regroupe les résultats relatifs aux tests de solubilité réalisés.

Tableau III.10. Résultats de test de solubilité du chitosane et des différentes billes de chitosane.

Échantillon	Chitosane	BCs	BCsM	BCsMR
Acide Acétique 1M	Soluble	Soluble	Soluble	Insoluble
NaOH 1M	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Eau distillée	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
HCl 1M	Soluble	Soluble	Soluble	Insoluble

Les résultats expérimentaux du test de solubilité du chitosane et des billes élaborées à base du chitosane montrent que le chitosane, les billes de chitosane et les billes de chitosane magnétiques non réticulées sont solubles dans les solutions acides et insolubles dans l'eau distillée et les milieux alcalins. Cependant les billes de chitosane magnétiques réticulées par l'épichlorohydrine sont insolubles dans tous les milieux testés.

D'après l'analyse de ses résultats, on constate que le chitosane et les billes de chitosane (simples et magnétiques) sont solubles dans un milieu acide et cela est dû aux propriétés acido-basiques du chitosane qui permettent une dissolution facile dans les acides grâce à la protonation de ses groupes amines.

Le chitosane étant soluble dans les solutions acides, il est nécessaire de renforcer sa stabilité chimique. Ceci peut être réalisé par une réticulation du polymère. Ce procédé consiste à créer de nouvelles liaisons entre les chaînes du bio-polymère pour diminuer sa sensibilité à l'hydrolyse des liaisons β (1, 4), ce qui explique l'insolubilité des billes de chitosane réticulées dans tous les milieux.

Ces résultats concordent avec ceux trouvés par : Merakchi A , dans une étude sur l'utilisation des bio-polymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux. [56]

III.2.4. Densité des billes

La densité des billes nous renseigne sur le comportement des billes notamment dans les solutions.

Afin de prendre connaissance de ce paramètre, des échantillons de 3 billes de chaque sorte (BCs, BCsM et BCsMR), ont été préparés et leurs masses volumiques mesurées, selon le protocole cité dans le deuxième chapitre.

Les tableaux suivants regroupent les résultats relatifs de densités des différentes billes, à savoir billes de chitosane (BCs), Billes de Chitosane/Magnétite (BCsM) et Billes de Chitosane/Magnétite réticulées (BCsMR).

Tableau III.11. Résultats du calcul de la masse volumique des billes de chitosane (BCs)

Essai	1	2	3
BCs (g/L)	1054,597	1064,18	1068,793
Eau (g/L)	982,273	983,586	979,008

D'après les résultats expérimentaux de densité des billes de chitosane on constate que la masse volumique des billes est supérieure à celle de l'eau distillée ce qui signifie que ces billes sont immergées complètement dans les solutions aqueuses.

Tableau III.12. Résultats du calcul de la masse volumique des billes de chitosane/magnétite(BCsM).

Essai	1	2	3
BCsM (g/L)	1079,354	1074,489	1077,89
Eau (g/L)	981,983	982,491	981,189

Suivant les résultats expérimentaux de densité de billes de chitosane magnétiques on constate que la masse volumique des billes magnétiques est supérieure à celles de l'eau distillées, mais aussi légèrement supérieure à celle de billes simples et cela est dû au poids du fer ajoutés

Tableau III.13. Résultats du calcul de la masse volumique des billes de chitosane/magnétiteréiculés (BCsMR).

Essai	1	2	3
BCsMR (g/L)	1088,608	1076,282	1062,5
Eau (g/L)	982,8	983,483	979,958

Les résultats expérimentaux de mesure des masses volumiques des billes de chitosane magnétiques réticulées montrent que, cette dernière est supérieure à celle de l'eau distillée mais aussi à celles de billes simples et magnétiques.

Tableau III.14. Densité des billes.

Essai	n°1	n°2	n°3	Moyenne
d_{BCs}	1,073	1,081	1,091	1,081
d_{BCsM}	1,099	1,093	1,098	1,096
d_{BCsMR}	1,107	1,095	1,096	1,099

Du tableau ci-dessus, nous constatons que les valeurs moyennes de densité des billes de chitosane, sont inférieurs à celles des billes magnétiques, qui elles-mêmes sont inférieurs à celles des billes magnétiques réticulées.

On constate que, ces résultats sont en concordance avec les résultats trouvés par : Dahmani K et Zadi K dans une étude sur la synthèse, caractérisation et modification du chitosane. Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption. [92]

III.2.5. Point de charge zéro

Le pH_{PZC} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond au pH pour lequel la charge totale des billes est nulle.

La détermination du pH_{PZC} a été effectuée selon le protocole cité précédemment dans la chapitre II, qui consiste à ajuster le pH de chaque échantillon d'eau distillée à des valeurs comprises entre $\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 12$, et l'ajout de 0.150 g de billes et mesurer le pH final.

Les figures suivantes présentent les courbes qui permettent de donner le point de charge nulle des différentes billes, à savoir billes de chitosane (BCs), Billes de Chitosane/Magnétite (BCsM) et Billes de Chitosane/Magnétite réticulées (BCsMR).

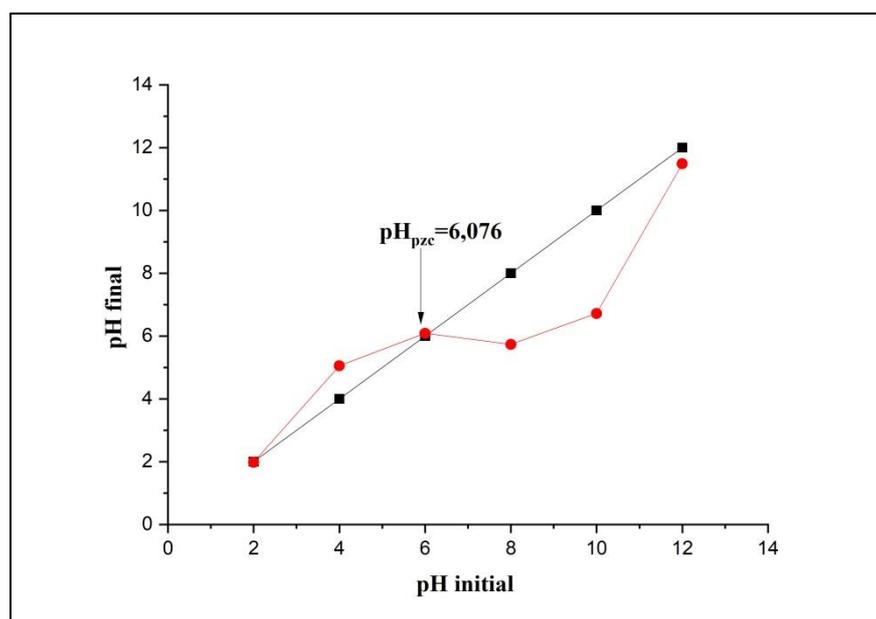


Figure III.5. Point de charge nulle des billes de chitosane (BCs).

La **figure III.5.** montre que le pH_{PZC} des billes du chitosane est égal à 6,076. On peut déduire alors que pour les solutions dont le pH est inférieur à cette valeur la charge globale à la surface des billes est positive, et est négative lorsque les pH sont supérieurs au pH_{PZC} .

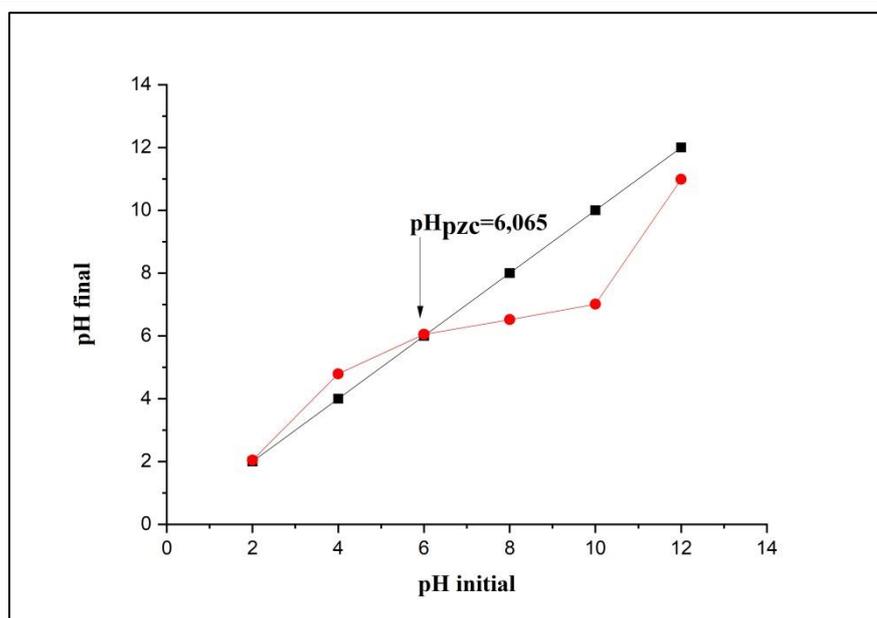


Figure III.6 . Point de charge nulle des billes de chitosane/magnétite (BCsM).

La **figure II.6.** Montre que le pH_{PZC} des billes du chitosane est égal à 6,065 et pratiquement identique à celui des billes de chitosane simples. On déduit alors que pour les solutions de pH inférieur à cette valeur la charge globale de la surface des billes est positive et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au pH_{PZC} .

Ainsi donc, l'ajout du fer n'a aucun effet sur la variation du point de charge nulle.

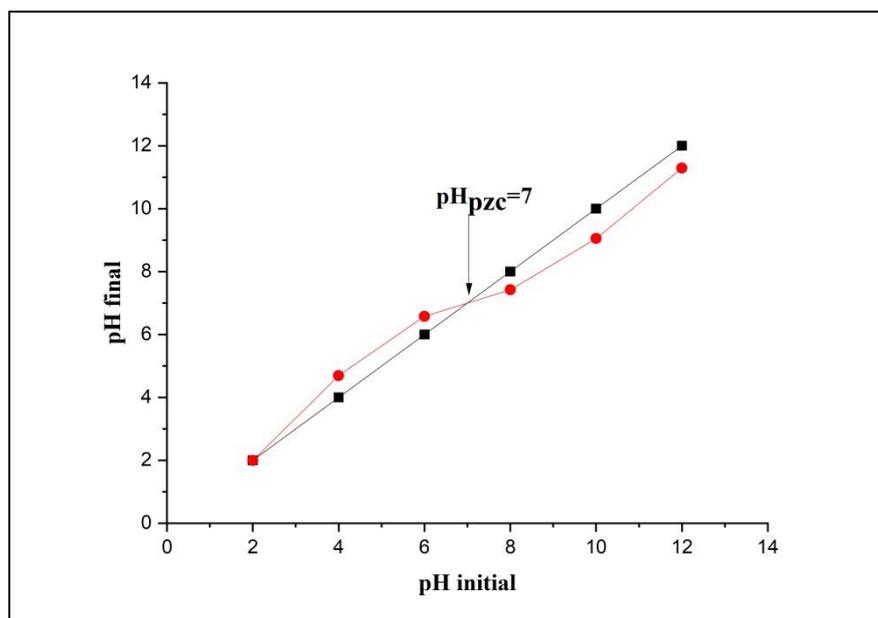


Figure III.7. Point de charge nulle des billes de chitosane/magnétite réticulées (BCsMR).

Dans la **figure III.7** ci-dessus, on remarque que le pH_{PZC} des billes de chitosane est égal à 7, et correspond à un pH neutre, donc pour les solutions de pH inférieur à 7, la charge globale de la surface des billes magnétiques réticulées est positive, et pour les solutions de pH supérieur à 7, la charge globale des billes est négative. On déduit alors que la réticulation a un effet sur la variation du point de charge nulle.

On constate que ces résultats sont en concordance avec les résultats trouvés par : Dahmani K et Zadi K dans une étude sur la synthèse, caractérisation et modification du chitosane à des fins d'application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption. [92]

III.3. Caractérisation spectrale par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Pour ce faire, les quatre échantillons à savoir, chitosane, BCs, BCsM et BCsMR, sont introduits, tour à tour, dans le spectromètre à transformée de Fourier (IRTF). Ces derniers sont analysés dans une plage de longueur d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} , comme décrit dans le chapitre II.

Les quatre spectres résultants de cette analyse, sont listés dans les figures : **figure III.5.** pour le chitosane, **figure III.6.** pour les billes de chitosane, **figure III.7.** pour les billes de chitosane nano-composites magnétiques (BCsM), **figure III.8.** pour les billes de chitosane nano-composites magnétiques réticulés (BCsMR), ci-dessous :

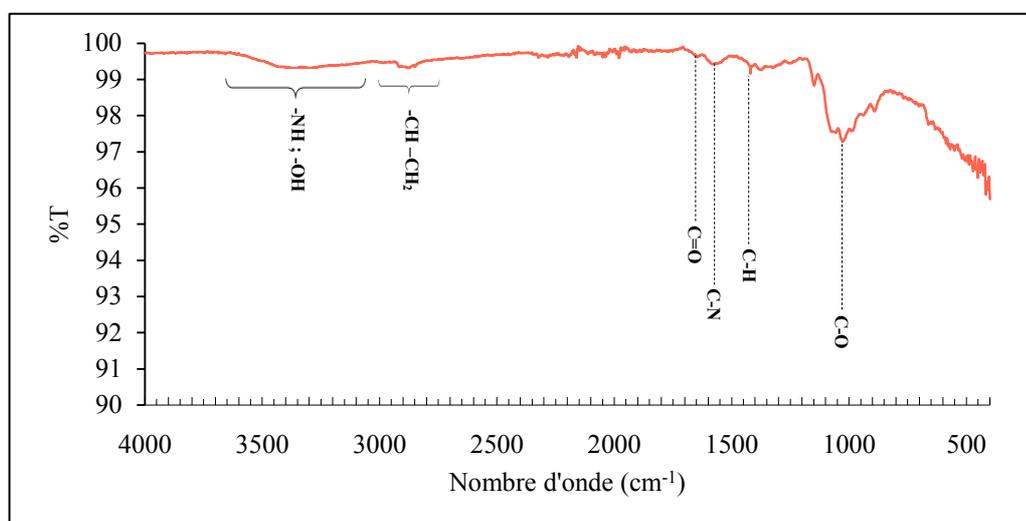


Figure III.8. Spectre IRTF du chitosane.

D'après l'analyse du spectre infrarouge du chitosane, nous observons, la présence d'une large bande à $3050\sim 3620\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation de $-\text{NH}$ et $-\text{OH}$ incluant les liaisons d'hydrogène. Nous remarquons aussi une bande, cette fois-ci plus courte $2850\sim 2925\text{ cm}^{-1}$, équivalente à une élongation de $-\text{CH}$ et de $-\text{CH}_2$.

Les doubles liaisons quant à elles, sont repartis sur les bandes $1620\sim 1670\text{ cm}^{-1}$, $1500\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ et à 1560 cm^{-1} , et correspondent respectivement à $\text{C}=\text{O}$ (Amide I), $\text{C}-\text{N}$ (Amide II) et la vibration de l'élongation de $\text{C}=\text{O}$ (Amide I).

Pour les liaisons simples, on en distingue notamment à 1425 cm^{-1} , correspondant à $\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$ et à 1025 cm^{-1} cette fois ci correspondant à l'amine $\text{C}-\text{O}$.

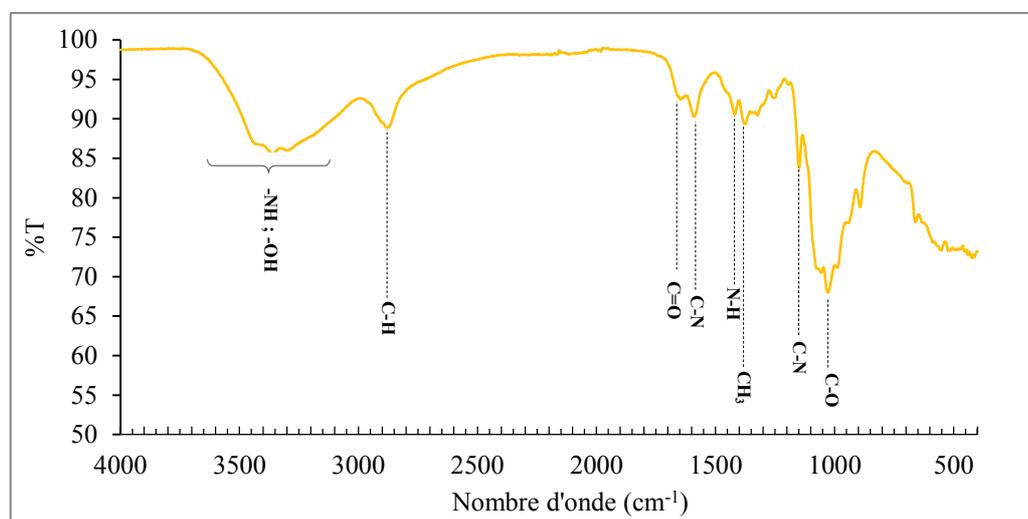


Figure III.9. Spectre IRTF des billes chitosane.

Nous observons, une large bande s'étendant de $3250\sim 3520\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons d'alcools ($-\text{O}-\text{H}$) libre et liés, ainsi qu'un pic aux alentours des 3825 cm^{-1} correspondant à l'alcane ($\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$).

D'autres pics, d'intensité plus au moins similaires peuvent être relevés aux longueurs d'ondes 1650 , 1570 , 1430 et 1360 cm^{-1} , ces derniers appartiennent respectivement aux liaisons $\text{C}=\text{O}$ (Amide I), $\text{C}-\text{N}$ (Amide II), CH_3 et $\text{C}_{\text{tét}}-\text{N}$ (Amine).

Enfin, Un pic de très forte intensité peut être observé aux environs de 1025 cm^{-1} , correspondant à une liaison $\text{C}-\text{O}$ (Amine).

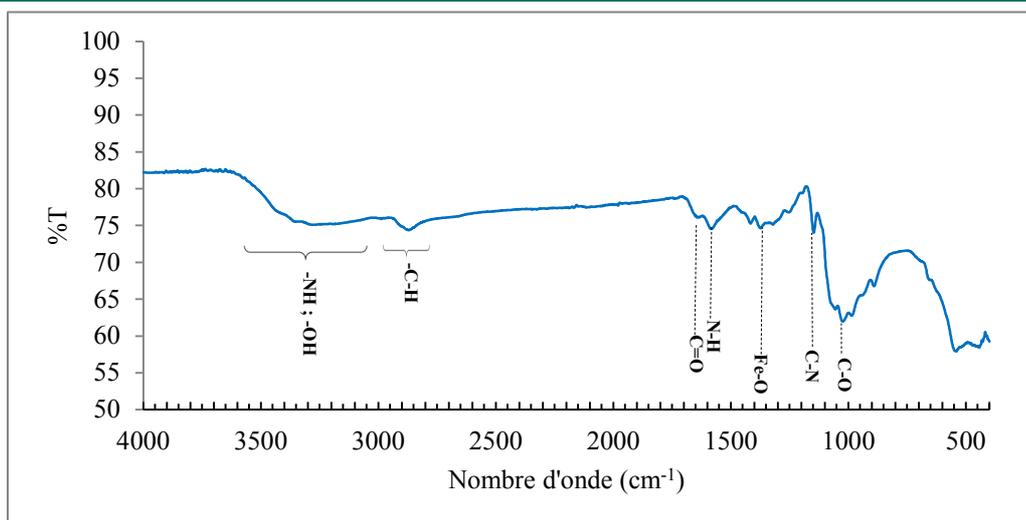


Figure III.10. Spectre IRTF des billes nano-composite chitosane/magnétite.

Nous observons, une large élongation s'étendant de $3000\sim 3650\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation de $-\text{NH}$ et $-\text{OH}$ incluant les liaisons d'hydrogène, suivi d'une autre élongation cette fois-ci plus courte $2800\sim 2950\text{ cm}^{-1}$, pouvant être assimilée à un alcane $\text{C}_{\text{tét}}\text{-H}$.

Ces élongations sont suivies de pics aux longueurs d'ondes, 1620 , 1580 , 1390 et 1270 cm^{-1} d'une intensité plus au moins équivalente, appartenant aux liaisons $\text{C}_{\text{tét}}\text{-O}$, N-H , Fe-O et $\text{C}_{\text{tét}}\text{-N}$.

Un autre pic cette fois-ci de très forte intensité, peut être observé vers 1140 cm^{-1} .

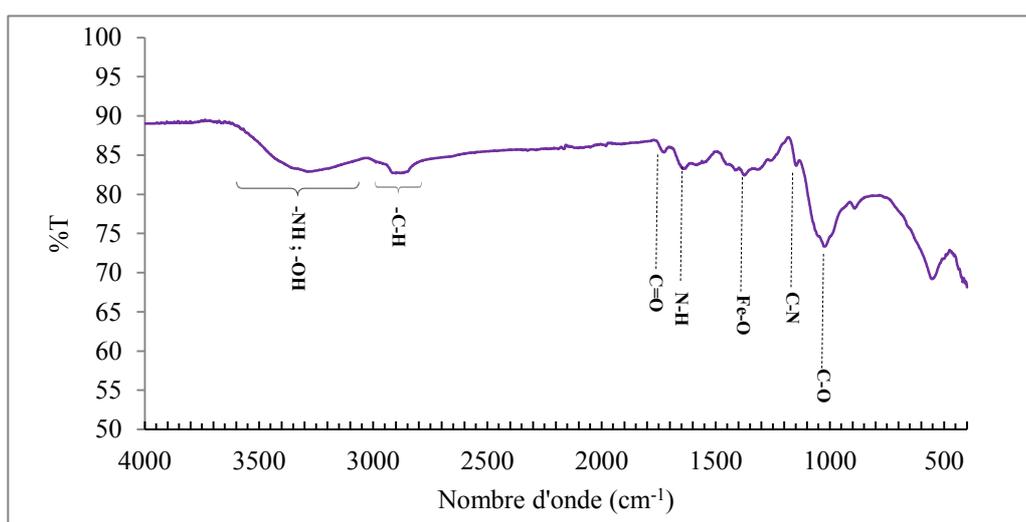


Figure III.11. Spectre IRTF des billes nano-composite chitosane/magnétite réticulés.

Le spectre révèle, une large bande s'étendant de $3050\sim 3650\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation de $-\text{NH}$ et $-\text{OH}$ incluant les liaisons d'hydrogène, suivi d'une

autre bande cette fois-ci plus courte $2800\sim 2950\text{ cm}^{-1}$, pouvant être assimilée à un alcane $\text{C}_{\text{tét}}\text{-H}$.

Ces bandes sont suivies de deux pics aux longueurs d'ondes, 1710, 1620, 1370 et 1210 cm^{-1} d'une intensité plus au moins équivalente, appartenant aux liaisons $\text{C}=\text{O}$, N-H , Fe-O et $\text{C}_{\text{tét}}\text{-N}$.

Un autre pic cette fois-ci de très forte intensité, peut être observé vers 1140 cm^{-1} .

La **figure III.12.** ci-dessous, représente la comparaison entre les 4 spectres IRTF correspondant aux quatre échantillons étudiés, à savoir : Chitosane (trait rouge) ; Billes de chitosane (trait jaune) ; Billes de chitosane magnétiques (trait bleu) et billes de chitosane magnétiques réticulés (trait violet).

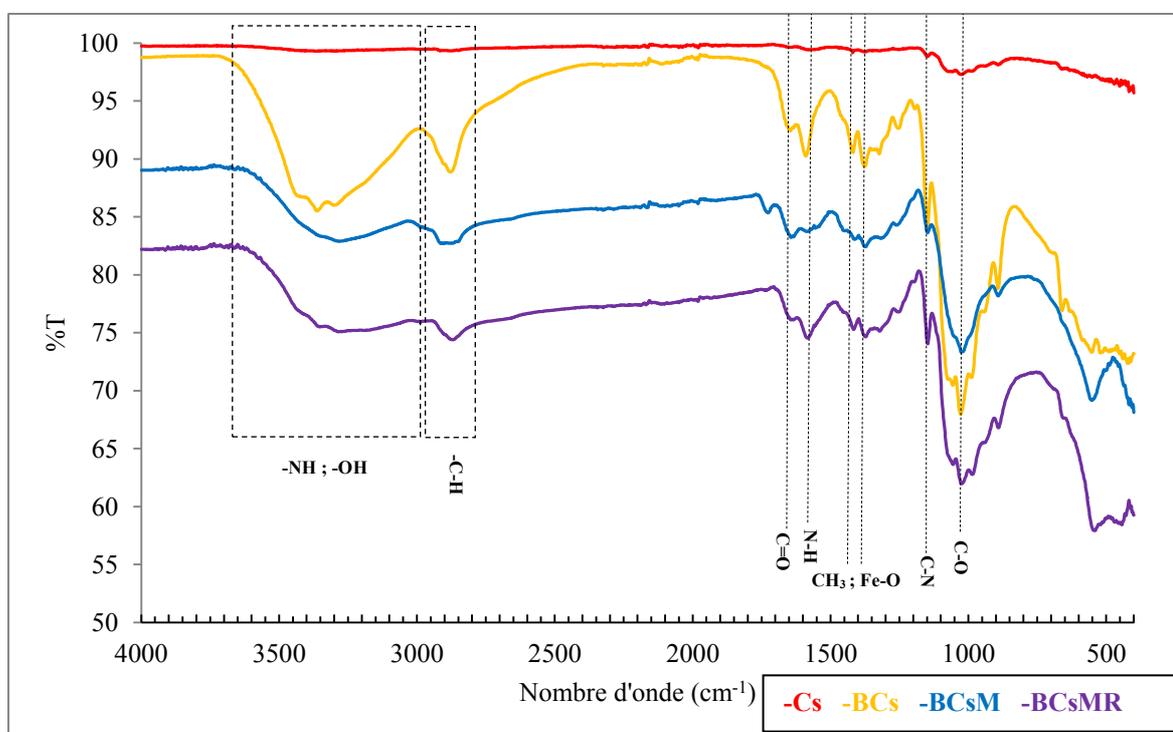


Figure III.12. Spectres IRTF comparaison.

La **figure III.12.** ci-dessus nous remarquons que l'élongation présente entre $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, est très marqué sur l'échantillon de billes de chitosane BCs, en comparaison des deux échantillons BCsM et BCsMR ou cette dernière n'est que moyennement marquée.

Comme pour ce qui a été cité précédemment, l'intensité des pics qui suivent l'élongation semble la plus marquée dans l'échantillon BCs en comparaison des deux échantillons BCsM et BCsMR.

III.4. Synthèse de travaux et de résultats sur l'application des billes à l'adsorption

Durant les deux dernières décennies, beaucoup de travaux ont été menés dans le cadre de l'application des billes composites à base de biopolymères, dans de nombreux domaines notamment environnementaux, et plus précisément l'élimination de polluants, comme les colorants et les métaux lourds présents en solution.

L'élimination de ces polluants se fait dans la majorité des cas par le phénomène d'adsorption.

Dans ce qui va suivre nous allons citer quelques-uns des travaux qui ont été menés dans cette perspective :

- Dans un travail mené par **Tirtom V-N. et al. (2012)**, portant sur l'adsorption des ions de nickel Ni(II) et de cadmium Cd(II) présents en solution, à l'aide de billes réticulées composites à base de chitosane et d'argile, où les capacités maximales d'adsorption de ces deux ions trouvés sont de 32,34 mg/g et de 72,31 mg/g, respectivement pour Ni(II) et Cd(II). [93]

- Dans une autre étude menée, cette fois ci, par **Hritcu D et al.** réalisée la même année, sur l'adsorptions des métaux lourds (à savoir cobalt et nickel), présents en solution par les microsphères composites chitosane/magnétite, de nombreux paramètres ont pu être étudiés comme l'effet du pH sur l'adsorption, la concentration initiale des ions, et la masse d'adsorbant ; Il a été trouvé que le pH idéal se situait autour de (5.5), la concentration initiale en ions à (3.4 mg/mL) et que la masse d'adsorbant idéale était (0.1g). Ces paramètres fixés, les capacités d'adsorptions observés sont de 588.24 mg/g pour le cobalt et de 833.34 mg/g pour le nickel. [94]

- Dans un travail mené par **Zhu X-H et al. (2016)**, sur l'emploi de nano adsorbants magnétiques à base de chitosane et de magnétite, dans le but d'adsorber le bleu de méthylène présent en solution, le pH idéal à cette adsorption a été déterminé aux alentours de (11.0) ; La capacité d'adsorption maximale observée lors de cette étude était de 3.3 g/g. [95]

- Dans un autre travail, mené plus récemment par **Rahmi et al. (2019)** sur, la préparation de billes de chitosane magnétiques pour l'élimination d'ions de métaux lourds dans l'eau. De nombreux paramètres ont été soulignés dans cette étude comme les ratios ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Chitosane}$) employés, ou le ratio idéal se situait autour de 58.82%. Les résultats de l'expérience d'adsorption, ont montré des capacités de 0.4 et 3.04 mg/g respectivement pour les ions de mercure Hg(II) et le cadmium Cd(II). [96]

Mais le chitosane n'est pas le seul bio-polymère employé pour la formation de billes, d'autres matériaux peuvent être employés à cet effet, nous pouvons notamment citer l'exemple de l'alginate.

- Comme dans un travail, mené par **Ebrahimi F. et al. (2019)**, sur l'adsorption du cadmium (Cd^{2+}) présent en solutions aqueuses à l'aide de nanofibres d'alginate/poly (vinyle alcool), où le pH a été fixé à 5, la température à 50°C, le temps à 100 min et la concentration en ions Cd^{2+} à 40 ppm. Les résultats expérimentaux d'adsorption, ont montré une capacité de 67.05 mg/g. [97]

- Dans une autre étude, mené en par **Yang et al. (2018)**, sur l'usage de billes composite sodium alginate / Oxyde de graphène pour l'élimination des ions Mn^{2+} , les paramètres de pH, température, temps et quantité de billes ont été fixés respectivement à 6, 45°C, 250 min et 150 mg. La capacité d'adsorption trouvée était de 56.49 mg/g. [98]

Dans le **tableau III.15**. ci-dessous, sont énumérées les travaux cités précédemment, il comprend l'adsorbant employé, les conditions opératoires, les capacités d'adsorption trouvés.

Tableau III.15. Synthèse d'articles sur l'adsorption

Adsorbant	Conditions	Matériau adsorbé	Capacités d'adsorption	Référence
Billes Chitosane /Argile	/	Ni(II) Cd(II)	32,34 mg/g 72,31 mg/g	[93]
Billes Chitosane / Magnétite	pH = 5,5 [Ions] = 3,4 mg/mL Masse Adsorbant = 0,1 g	Co Ni	588,24 mg/g 833,34 mg/g	[94]
Billes Chitosane / Magnétite	pH = 11	Bleu de méthylène	3,3 g/g	[95]
Billes Chitosane / Magnétite	Ratio masses (Cs/Fe ₃ O ₄) = 58,82%	Hg(II) Cs(II)	0,4 mg/g 3,04 mg/g	[96]
Nanofibres Alginate / Poly (vinyle alcool)	pH = 5 T = 50°C t = 100 min [Ions] = 40 ppm	Cd ²⁺	67,05 mg/g	[97]
Billes Alginate / Oxyde de graphène	pH = 6 T = 45°C t = 250 min M = 150 mg	Mn ²⁺	56,49 mg/g	[98]

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de ce travail, est la synthétisation d'un nouvel adsorbant sous forme de billes nanocomposites, par l'usage d'un biopolymère d'origine marine, le chitosane et un oxyde de fer, la magnétite (Fe_3O_4), en vue de l'utiliser comme support naturel dans l'adsorption des métaux lourds comme le Nickel présents en solution.

Ainsi, ces billes sont synthétisées, par l'usage de chitosane et de magnétite commerciales (Sigma-Aldrich), puis modifiées par réticulation par l'usage d'épichlorhydrine, les résultats des différents tests et expériences menés sur ces billes et le chitosane employé, à des fins de caractérisation, ont montré que :

- Pour le chitosane, le degré de désacétylation DDA calculé se situe aux alentours de 90%, et ce par l'usage de deux méthodes différentes de calcul, à savoir par titrage conductimétrique et par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

- La mesure du diamètre moyen des billes (humides et sèches) a montré, que le diamètre de ces dernières se situe aux alentours de 3,8 mm pour les billes humides, et aux alentours de 0,9 mm pour les billes sèches. Notons toutefois, que ce soit pour les billes humides ou sèches, les billes de chitosane (BCs) sont moins volumineuses que les billes nano-composites magnétiques (BCsM), qui elles-mêmes sont plus petites que les billes nano-composites magnétiques réticulées (BCsMR).

- La mesure du taux d'humidité des billes humides a montré, que ce taux se situait aux alentours des : 95% pour les billes de chitosane (BCs), 87% pour les billes nano-composites magnétiques (BCsM) et 85% pour les billes nano-composites magnétiques réticulés (BCsMR) ; Ce qui explique en partie la différence de diamètre entre les billes humides et sèches.

- Le test de solubilité quant à lui a montré, que la réticulation menait à une insolubilité dans les solutions acides, où généralement le chitosane et les billes non-réticulées sont solubles.

- La mesure de densité, quant à elle, a souligné le fait que, les billes quelques soit leurs type, sont plus denses que l'eau, et donc coulent en son sein, mais aussi que la densité

des billes nano-composites magnétiques réticulées (BCsMR) est plus élevée que celle des billes nano-composites magnétiques (BCsM), qui elle-même est supérieure à celle des billes simples de chitosane (BCs).

- Le point de charge zéro, quant à lui, nous a permis de déterminer la valeur de pH quand la charge totale à la surface des billes est nulle. Ce paramètre a été déterminé à 6,076 pour les billes de chitosane (BCs), à 6,065 pour les billes nano-composites magnétiques (BCsM) et enfin à 7 pour les billes nano-composites magnétiques réticulés (BCsMR), ce qui est dû à l'effet de la réticulation sur la charge à la surface des billes.

- La caractérisation spectrale IRTF a permis de mettre en avant l'apparition ou la disparition de certaines fonctions et groupements, par la comparaison des spectres du Chitosane, des billes de chitosane (BCs), des billes nano-composites magnétiques (BCsM) et des billes nano-composites magnétiques réticulés (BCsMR).

Une fois les billes nano-composites synthétisées et caractérisées, nous avons présenté une synthèse des travaux de recherche consacrés à l'application des billes dans l'adsorption des métaux lourds présents en solution.

Enfin, cette étude a mis en évidence la possibilité d'utiliser les billes de chitosane, comme adsorbant pour les métaux lourds après modification. Cependant, certaines améliorations ou études complémentaires doivent être réalisées.

Il sera judicieux de faire une étude thermodynamique et cinétique de l'adsorption des métaux lourds par les billes élaborées afin de déterminer les différents paramètres et mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Il serait aussi important d'étudier la désorption de ces métaux car l'étude de régénération est une étape particulièrement importante dans le design d'un système d'adsorption.

Références bibliographiques.

- [1] : Keddou-Addar M, (2008), Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane, Thèse de Magister , Université de Boumerdes.
- [2] : Pavlath A, Wong D and Robertson G, (1996), Chitosan (préparation, structure, and Properties), U.S. Department of Agriculture, CRC Press, États-Unis.
- [3] : Leseney A.M, Bouvier D, (2002), Les Polysaccharides, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- [4] : Berezina N, (2016), « Production and application of chitin », Physical Sciences Reviews, Vol 1.9 : 130-138.
- [5] : Roer R, Dillaman R, (1984), "The structure and calcification of the crustacean cuticle" , American Zoologist, Vol 24.4 : 893-909.
- [6] : Kurita K, (1998), « Chemistry and application of chitin and chitosan », Polymer Degradation and Stability, Vol 59.1-3 : 117-120.
- [7] : Ravi K, Muzzarelli R, Muzzarelli C, Sashiwa H, Domb A.J, (2004), « Chitosan chemistry and pharmaceutical », Chemical Reviews, Vol 104.12 : 6017-6084.
- [8] : Joshi S, Eshwar S, Jain V, (Juillet 2019), « Marine Polysaccharides: Biomedical and Tissue Engineering Applications », Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, Vol 14 : 443-487.
- [9] : Archer M, (Novembre 2001), « Fish Waste Production in the United Kingdom: The Quantities Produced and Opportunities for Better Utilisation », The Sea Fish Industry Authority, Rapport SR537 : 1-63.
- [10] : Chatelet C, Damour O, Domard A, (2001) « Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films », Biomater, Vol 22 : 261-268.
- [11] : Kumar A.B, Gowda L.R, Tharanathan R.N, (2004), « Non-specific depolymerization of chitosan by pronase and characterization of the resultant products. », Eur J. Biochem, Vol 271 : 713-723.
- [12] : Jiang X, Chen L, Zhong W, (2003), « A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosane », Carbohydrate Polymers, Vol 54 : 457-463.
- [13] : Peh K, Khan T, Ch'ng H, (Septembre-Décembre 2000), « Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing. », Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences, Vol 3.3 : 303-311.

- [14] : Crini G, Badot P.M, Roberts G, Guibal E, (Mars 2009), Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application, Editions Presses Universitaires de Franche-Comté, (Franche-Comté)
- [15] : Rinaudo M, (2006), « Chitin and Chitosan : Properties and Applications », Progress in Polymer Science, Vol 31.7 : 603-632.
- [16] : Berth G, Voigt A, Dautzenberg H, Donath E, Möhwald H, (Mars 2002), « Polyelectrolyte complexes and layer-by-layer capsules from chitosan/chitosan sulfate », Biomacromolecules, Vol 3.3 : 579–590.
- [17] : Schatz C, (2003), « Chitosane : comportement en solution et formation de particules. », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [18] : Amiali M, (1999), « Caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à vapeur D'eau et aux gaz (CO₂, O₂) », Thèse de Doctorat, Université Laval (Québec Canada).
- [19] : Berth G, Dautzenberget H, Peter M.G, (1998), « Physico-chemical characterization chitosans varying in degree of acetylation », Carbohydrate Polymers, Vol 36 : 205-218.
- [20] : Aljawich A, (Juillet 2013), « Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (France).
- [21] : Thanou M, Junginger H.E, (2005), « Pharmaceutical Applications of Chitosan and Derivatives », Polysaccharides : Structural Diversity and Functional Versatility, Vol 2 : 661-678.
- [22] : Khan S, (2013), « Chitosan/Poly (vinyl alcohol) based hydrogels for biomedical applications», Journal of Pharmacy and alternatives 2.
- [23] : Kurita K, (2006), « Chitin and chitosan : functional biopolymers from marine crustaceans », Marine Biotechnology, Vol 8 : 203-226.
- [24] : Shi C, Zhu Y, Ran X, Wang M, Su Y and Cheng T, (2006), « Therapeutic Potential of Chitosan and Its Derivatives in Regenerative Medicine. », Journal of Surgical Research, Vol 133 : 185-192.
- [25] : Bacon A, Makin J, Sizer P.J, Jabbal-Gill I, Hinchcliffe M, Illum L, Chatfield S, Roberts M, (2000), « Carbohydrate biopolymers enhance antibody responses to mucosally delivered vaccine antigens», Infection and Immunity, Vol 68.10 : 5764-5770.

- [26] : Muzzarelli R.A.A, Muzzarelli C, Tarsi R, Miliani M, Gabbanelli F, Cartolari M, (2001) , « Fungistatic activity of modified chitosans against *Saprolegnia Parasitica* », *Biomacromolecules*, Vol 2 : 165-169.
- [27] : Li. Y, Chen X.G, Liu N, Liu C.S, Liu C.G, Meng X.H, Yu L.J, Kenendy J.F, (2007), « Physicochemical characterization and antibacterial property of chitosan acetates », *Carbohydrate Polymers*, Vol 67 : 227-232.
- [28] : Coma V, Deschamps A, Martial-Gros A, (2003), « Bioactive Packaging Materials from Edible Chitosan Polymer -Antimicrobial Activity Assessment on Dairy-Related Contaminants », *Journal of Food Science*, Vol 68.9 : 2788-2792.
- [29] : Rabea E.I, Badawy M.E.T, Stevens C.V, Smagghe G, Steurbaut W, (2003), « Chitosan as antimicrobial agent : Applications and mode of action », *Biomacromolecules*, Vol 4.6 : 1457-1465.
- [30] : Cuero R.G, Osuji G, Washington A, (1991), « N-Carboxymethylchitosan inhibition of aflatoxin production : role of zinc », *Biotechnology Letters*, Vol 13 : 441-444.
- [31] : El Ghaouth A, Arul J, Asselin A, Benhamou N, (1992), « Antifungal activity of chitosan on post-harvest pathogens : induction of morphological and cytological alterations in *Rhizopus stolonifer* », *Mycological Research*, Vol 96.9 : 769-779.
- [32] : El Knidri H, Belaabed R, Addaou A, Laajeb A, Lahsini A, (2018), « Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan », *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 120 : 1181-1189.
- [33] : Ma J, Xin C, Tan C, (2015), « Preparation, physicochemical and pharmaceutical characterization of chitosan from *Catharsius molossus* residue », *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 80 : 547–556.
- [34] : Yong C, Bond Y, Hui C, Talib A, (2018), « Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan from *Zophobas morio* larvae in varying sodium hydroxide concentration », *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 108 : 135–142,
- [35] : Srinivasan H, Velayutham K, Ravichandran R, (2017), « Chitin and chitosan preparation from shrimp shells *Penaeus monodon* and its human ovarian cancer cell line, PA-1 », *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 107 : 662-667.
- [36] : Majekodunmi S, (2016), « Current Development of Extraction, Characterization and Evaluation of Properties of Chitosan and Its Use in Medicine and Pharmaceutical Industry », *American Journal of Polymer Science*, Vol 6.3 : 86-91.

- [37] : Arancibia M.Y, Alemán A, Calvo M.M, López-Caballero M.E, Montero P, Gómez-Guillén M.C, (2014), « Antimicrobial and antioxidant chitosan solutions enriched with active shrimp (*Litopenaeus vannamei*) waste materials », *Food Hydrocolloids*, Vol 35 : 710–717.
- [38] : Bautista-Banos S, Hernandez-Lauzardo A.N, Velazquez-del Valle M.G, Hernandez-Lopez M, Ait Barka E, Bosquez-Molina E, Wilson C.L, (2006), « Chitosan as potential natural compound to control pre and postharvest diseases of horticultural commodities (Review) », *Crop Protection*, Vol 25 : 108–118.
- [39] : Agnihotri S.A, Mallikarjuna N.N, Aminabhavi T.N, (2004), « Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery (Review) », *Journal of Controlled Release*, Vol 100 : 5 –28.
- [40] : Mekahlia S, (2007), *Le Complexe Chitosane-Cuivre (II) : Synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité Antibacterienne*, Mémoire de Magister, Université de Blida.
- [41] : Desbrieres J, (2002), « Chitine et chitosane », *Actualité Chimique*, Vol 11.12 : 39-44.
- [42] : Goy R.C., Britto D.D., Assis Oiii B.G. A review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros*. 2009;19:241–247. doi: 10.1590/S0104-14282009000300013
- [43] : Younes I, Sellimi S., Rinaudo M., Jellouli K., Nasri M. Influence of acetylation degree and molecular weight of homogeneous chitosan on antibacterial and antifungal activities. *Int. J. Food Microbiol.* 2014;185:57–63. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2014.04.029.
- [44] : Kong M, Chen X.G, Xing K, Park H.J, (2010), « Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. », *International Journal of Food Microbiology*, Vol 144 : 51-63.
- [45] : Chalitangkoon J, Monvisade P, (2021), « Synthesis of chitosan-based polymeric dyes as colorimetric pH-sensing materials: Potential for food and biomedical applications », *Carbohydrate Polymers*, Vol 260 : 117836.
- [46] : Lebouc F, Dez I, Desbrières J, Picton L, Madec J.P, (2005), « Different ways for grafting ester derivatives of poly (ethylene glycol) onto chitosan: related characteristics and potential properties», *Polymer*, Vol 46.3 : 639-651.

- [47] : Chen C.Y, Chung Y.C, (2012), « Antibacterial effect of water-soluble chitosan on representative dental pathogens *Streptococcus mutans* and *Lactobacilli brevis* », *Journal of Applied Oral Science*, Vol 20.6 : 620–627.
- [48] : Mohire N, Yadav A.V, (2010), « Chitosan-based polyherbal toothpaste: as novel oral hygiene product », *Indian Journal of Dental Research*, Vol 21.3 : 380–384.
- [49] : Verkaik M.J, Busscher H.J, Ager D, Slomp A.M, Abbas F, Van der Mei H.C, (2011), « Efficacy of natural antimicrobials in toothpaste formulations against oral biofilms in vitro », *Journal of Dentistry*, Vol 39.3 : 218–224.
- [50] : Li Q, Dunn E.T, Grandmaison E.W, Goosen M.F.A, Goosen, (1992), « Applications and Properties of Chitosan », *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, Vol 7.4 : 370-397.
- [51] : Domard A, (1999) , « Du crustacé au tissu », *Pour la Science*, Vol 266 : 124-131.
- [52] : Zheng K, Lu J, Li J, Yu Y, Zhang J, He Z, Ismail O.M, Wu J, Xie X, Li X, Xu G, Dou D, Wang X, (2021), « Efficiency of chitosan application against *Phytophthora infestans* and the activation of defence mechanisms in potato », *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 182 : 1670-1680.
- [53] : Dutta P.K, Ravikumar M.N.V, Dutta J.J, (2002), « Macromolecular Science Part C », *Polymer*, Vol 42 : 307.
- [54] : Crini G, Badot P.M, Morin-Crini N, (2009), « Traitement des eaux par dur chitosane - Intérêts, méthodes et perspectives », *Techniques de l'ingénieur*, Vol 126.1.
- [55] : Crini G, (2005), « Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. », *Progress in polymer science*, Vol 30.1: 38-70.
- [56] : Merakchi A, (2019), « Utilisation des biopolymères modifiés d'origine végétale et animale dans le traitement des eaux », Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou.
- [57] : Hirano S, Zhang M, Chung B.G, Kim S.K, (2000), « The N-acylation of Chitosan Fibre and the N-deacetylation of Chitin Fibre and Chitin-cellulose Blended Fibre at a Solid State », *Carbohydrate Polymers*, Vol 41 : 175–179.
- [58] : Vachoud L, Zydowicz N, Domard A, (1997), « Formation and Characterisation of a Physical Chitin Gel », *Carbohydrate Research*, Vol 302 : 169–177.
- [59] : Meillon S , (1996), « Etude des nouvelles propriétés de la magnétite et de l'hématite après transformation par irradiations et par mécanosynthèse », Université de Paris-Sud U.RR. Scientifique d'Orsay.
- [60] : Maher B.A, Ahmed I.A, Karloukovski V, MacLaren D.A, Foulds P.G, Allsop D,

Mann D.M, Torres-Jardón R, Calderon-Garciduenas L, (2016), « Magnetite pollution nanoparticles in the human brain », Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol 113.39 : 10797–10801.

[61] : Kecili K, (2006), « Etude et caractérisation de membranes synthétiques organiques immergées de microfiltration (MF) et d’ultrafiltration (UF) employées pour la production d’eau destinée à la consommation humaine », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

[62] : Navratil J.D, (2003), Adsorption and nanoscale magnetic separation of heavy metals from water. U.S. EPA work-shop on managing arsenic risks to the environment: characterization of waste, chemistry, and treatment and disposal. United States Environmental Protection Agency.

[63] : Roger J, Pons J.N, Massart R, Halbreich A, Bacri J.C,(1999), Some biomedical applications of ferrfluids , The European Physical Journal Applied Physics , 321-325.

[64] : Enzel P, Adelman N, Beckman KJ, Campbell DJ, Ellis AB, Lisensky GC (1999), Preparation of an aqueous-based ferrofluid , Journal of Chemical Education, 943-948

[65] : Schütt D , (2004),Magnetite colloids for drug delivery and magnetic resonance imaging. Institute Angewandte Polymerforschung: thesis Selim MS, Cunningham LP, Srivastava R, Olson JM (1997). Preparation of nano-size magnetic gamma ferric oxide (γ -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄) particles for toner and color imaging applications. Recent Progress in Toner Technologies, 108- 111

[66] : Kurinobu S, Uesugi J, Utumi Y, and Kasahara H, (1999),Performance of HGMS Filter and recycling of magnetic seeding material on magnetic seeding method, IEEE Transactions on Magnetics , 4067-4069

[67] : Sahoo Y, Pizem H, Fried T, Golodnitsky D, Burstein L, Sukenik C.N, Markovich G (2001). Alkyl pho-sphonate/phosphate coating on magnetite nanoparticles: a comparison with fatty acids. Langmuir , 7907-7911

[68] : Fundueanu G, Nastruzzi C, Carpov A, Desbrieres J, Rinaudo M, (1999), « Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods », Biomaterials, Vol 20 : 1427-1435.

- [69] : Shi P, He P, Teh T. K. H, Morsi Y. S , Goh J. C. H , (2011), « Parametric analysis of shape changes of alginate beads », Powder Technology, Vol 210 : 60-66.
- [70] : Park H.G, Chae M.Y, (2004), « Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal», Journal of Chemical Technology & Biotechnology , Vol 79.10 : 1080-1083.
- [71] : Serp D, Cantana E, Heinzen C, Von Stockar U, Marison I.W, (2000), «Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization », Biotechnology and Bioengineering, Vol 70.1 : 41-53.
- [72] : Poncelet D, Babak V, Dulieu C , Picot A , (1999), « A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation », Colloids and Surfaces A : Physico chemical and Engineering Aspects, Vol 155.2-3, : 71-176.
- [73] : Zhao L.M , Shi L.E , Zhang Z.L, Chen J.M, Shi D.D, Yang J ,Tang Z.X , (2011), « Preparation and application of chitosan nanoparticles and nanofibers », Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol 28.3 : 353-362.
- [74] : Wang J , Chen C, (2014), « Chitosan-based biosorbents : modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides », Bioresource Technology, Vol 160 : 129–141.
- [75] : Wang J , Zhuang S, (2017), « Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents », Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol 47.23 : 2331–2386.
- [76] : Bai Q, Yangchao L, (2020), « Chitosan-based hydrogel beads : Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors », International Journal of Biological Macromolecules, Vol 152 : 437-448.
- [77] : Wang T, Luo Y, (2018), « Chitosan hydrogel beads functionalized with thymol-loaded solid lipid–polymer hybrid nanoparticles », International Journal of Molecular Sciences , Vol 19 : 3112–3124.
- [78] : Kim U.J, Kim H.J, Choi J.W, Kimura S, Wada M, (2017) , « Cellulose-chitosan beads crosslinked by dialdehyde cellulose », Cellulose , Vol 24.12 : 5517–5528.
- [79] : Vakili M, Rafatullah M, Babak S , Zuhairi A ,Mahamad Hakimi I, Kok Bing Tan, Gholami Z, Amouzgar P, (2014) , « Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater », Carbohydrate Polymers, Vol 113 : 115–130.
- [80] : Obeid L, (2014), « Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour

l'adsorption de polluants présents dans les eaux », Thèse de Doctorat, Chimie Organique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

[81] : Shakeel A , Saiqa I, (2015) , « Chitosan & its derivatives : a review in recent innovations », International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research , Vol 6 : 14–30.

[82] : Divya K , Jisha M, (2018), « Chitosan nanoparticles preparation and applications », Environmental Chemistry Letters volume, Vol 16 : 101–112.

[83] : Sanna V, Roggio A.M., Pala N, Marceddu S, Lubinu G, Mariani A , Sechi M , (2015) , « Effect of chitosan concentration on PLGA microcapsules for controlled release and stability of resveratrol », International Journal of Biological Macromolecule , Vol 72 : 531–536.

[84] : Choudhary R.C , Kumari S , Kumaraswamy S , Sharma G, Kumar A, Budhwar S, Pal A, Raliya R, Biswas P, « Chitosan nanomaterials for smart delivery of bioactive compounds in agriculture » , (2019), Edition Raliya , Nanoscale Engineering in Agricultural Management, CRC Press, Boca Raton , 124–139.

[85] : Hernández-Téllez C.N , Plascencia-Jatomea M , Cortez-Rocha M.O , (2016), « Chitosan-based bionanocomposites : Development and perspectives in food and agricultural applications, Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities », Elsevier, Cambridge, 315–338.

[86] : Pakdel P.M, Peighambaroust S.M , (2018), « Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for waste water treatment application », Carbohydrate Polymers , Vol 201 : 264–279

[87] : Boukhelifi F, (2020), « Quantitative Analysis by IR: Determination of Chitin/Chitosan DD », Modern Spectroscopic Techniques and Applications.

[88] : El-Ouahli A, (2017), « Préparation et caractérisation de poudre pure de phosphate tricalcique. Application à la mise au point d'un nouveau nano-composite phosphate tricalcique apatitique/chitosane pour usage orthopédique et dentaire », Thèse de doctorat, Université Chouaib Doukkali, Faculté des sciences El Jadida.

[89] : Yahiaoui Y, Idir F, (2017), « Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphthalène se trouvant en solution aqueuse diluée », Mémoire de Master, Université de Béjaïa.

- [90] : Sabarudin A and Madjid A.D.R, (2021), « Preparation and Kinetic Studies of Cross-Linked Chitosan Beads Using Dual Crosslinkers of Tripolyphosphate and Epichlorohydrin for Adsorption of Methyl Orange », *The Scientific World Journal*, Vol 2021 : 105-113.
- [91] : Clasen C, Wilhelms T, Kulicke W-M, (2006), « Formation and Characterization of Chitosan Membranes », *Biomacromolecules* 7 : 3210-3222.
- [92] : Dahmani K, Zadi K, (2019), « Synthèse, caractérisation et modification du chitosane. Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption », Thèse de Master, Université de Bouira.
- [93] : Tirtom V-N, Dincer A, Becerik S, Aydemir T, Celik A, (2012), « Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution », *Chemical Engineering Journal* 197 : 379-386.
- [94] : Hritcu D, Dodi G, Popa M-I, (2012), « Heavy metals ions adsorption on chitosan-magnétite microspheres », *International review of Chemical Engineering* 4.3.
- [95] : Zhu X-H, Zhang Z, Yan G, (2016), « Methylene blue adsorption by novel magnetic chitosan nano-adsorbent », *Journal of Water and Environment Technology* 14.2 : 96-105.
- [96] : Rahmi, Fathurrahmi, (2019), « Preparation of magnetic chitosan beads for heavy metal ions removal from water », *International conference on Life Sciences and Technology* 276.
- [97] : Ebrahimi, F., Sadeghizadeh, A., Neysan, F., Heydari, M., (2019). « Fabrication of nanofibers using sodium alginate and Poly(Vinyl alcohol) for the removal of Cd²⁺ ions from aqueous solutions: adsorption mechanism, kinetics and thermodynamics. » *Heliyon* 5.
- [98] : Yang, X., Zhou, T., Ren, B., Hursthouse, A., Zhang, Y., (2018). « Removal of Mn (II) by Sodium Alginate/Graphene Oxide Composite Double-Network Hydrogel Beads from Aqueous Solutions ». *Science Rep.* 8 : 107-117.

Résumé

La pollution constitue un problème majeur dans notre société actuelle, afin de palier à cela de nombreux procédés ont été développés se basant sur l'adsorption par l'usage de billes nanocomposite de chitosane.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il consiste à l'élaboration de billes nanocomposite magnétiques à base de chitosane et de magnétite, ces derniers ont ensuite été caractérisés par différentes méthodes et techniques d'analyses (IRTF-ATR).

Les caractérisations physiques, ont montré que, les billes sont sphériques et homogènes avec un diamètre moyen de l'ordre de 3.8 µm avec un taux d'humidité très élevé, leur densité est plus élevée que celle de l'eau, la réticulation a un effet sur la solubilité et le point de charge zéro des billes. L'analyse IRTF-ATR quant à elle, montre l'apparition de bandes caractéristiques du chitosane.

Enfin, ce travail a mis en évidence, la possibilité d'appliquer ces billes à l'adsorption de métaux lourds présents en solution.

Mots clés : Chitosane, magnétite, nanocomposite, microsphères, réticulation, métaux lourds, adsorption.

Abstract

Pollution is a major problem in our current society, in order to overcome this many processes have been developed based on adsorption by the use of chitosan nanocomposite beads.

It is in this context that this work takes place. It consists of the development of magnetic nanocomposite beads by the use of chitosan and magnetite, these were then characterized by different methods and techniques of analysis (IRTF-ATR).

The physical characterizations showed that the beads are spherical and homogeneous with an average diameter of the order of 3.8 µm with a very high moisture content, their density is higher than that of water, cross-linking has an effect on the solubility and zero load point of the beads. The IRTF-ATR analysis shows the appearance of characteristic bands of chitosan.

Finally, this work highlighted the possibility of applying these beads to the adsorption of heavy metals present in solution.

Keywords : Chitosan, magnetite, nanocomposite, microspheres, crosslinking, heavy metals, adsorption.