

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهئية الساحل
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire en vue de l'obtention du
Diplôme de Magister
Option : Océanologie et Climatologie

Thème :

**Extraction de biopolymères chitineux à partir de
sous produits de crevettes.
Application à la fixation des métaux lourds dans l'eau**

Présenté par :

Mme. LEHTIHET MERAH Houda

Soutenu le :devant le jury

Mme LOUANCHI. F
Mme BACHARI. F
M. BADIS. A
M. CHELGHOUM. C
M. HAMDI. B

Professeur (E.N.S.S.M.A.L)
Professeur(E.N.S.S.M.A.L)
Professeur (U. Blida)
Professeur (U.S.T.H.B)
Professeur (E.N.S.S.M.A.L)

Président
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Encadreur

A la mémoire de mon très cher papa,

A ma maman, ma sœur, mon frère

*A mon mari, mon beau-père, ma belle-mère mes
belles sœurs et mes beaux-frères.*

A toute ma famille et belle-famille

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

J'adresse mes plus vifs et chaleureux remerciements à : Madame Ferial LOUANCHI, Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, Monsieur Abdelmalek BADIS, Professeur à l'université de Blida et Monsieur Chaabane CHELGHOUM , Professeur à l'USTHB, Madame Fouzia BACHARI Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, pour avoir accepté de participer à ce jury de mémoire de Magister. Je suis sûre que vos conseils ainsi que vos vastes connaissances scientifiques me seront plus qu'utiles.

Je tiens, bien sûr, à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Boualem HAMDI, Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, pour m'avoir si bien encadrée et dirigée durant ces deux dernières années, je lui exprime aussi ma grande gratitude pour sa gentillesse, sa sagesse, son soutien, son écoute et sa bienveillance. Ses critiques constructives, son regard méthodique et surtout sa patience pour me rendre plus rigoureuse m'ont été très bénéfiques. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Pour leur aide technique et scientifique, ainsi pour leur chaleureux accueil au laboratoire de chimie avec les nombreux échanges humains qui ont été créés, je remercie du fond du cœur : M. Mekki, M. Youssef, Mme Nabila, M^{lle} Amina, M^{ll} Manel, Mme Fariza, M. Boudjellal et M. Djamel. Ils ont énormément apporté à ce mémoire, je ne pourrai jamais les remercier assez pour leurs conseils, leur disponibilité et leur aide technique si précieuse.

Je suis très reconnaissante envers le Docteur Lylia BOUDRICHE du Laboratoire L.P.C.M.A.E à l'U.S.T.H.B, de m'avoir permis de réaliser des analyses FTIR sur les échantillons de chitine et chitosane, produits et utilisés lors de ce travail. Je ne pourrai jamais la remercier assez.

Mes remerciements vont aussi à Madame Safia HAMDI pour sa sympathie, son optimisme et ses encouragements qui m'ont vraiment aidée à aller de l'avant.

Je voudrai remercier d'une manière absolument incroyable ma famille et ma belle-famille pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Ce mémoire est un peu le leur.

Je n'oublie pas tous mes chers amis que j'ai croisés lors de cette aventure et que j'ai partagé avec eux de bons moments, je vous remercie pour votre sympathie et vos encouragements qui ont été à chaque fois un véritable moteur personnel.

Je voudrai également remercier, tous ceux, qui de près ou de loin, se sont intéressés à mon travail et m'ont encouragée pendant ces années.

Je ne sais plus quoi écrire, je n'ai plus de mots pour te décrire à toi mon cher mari ma plus grande et profonde reconnaissance, tu as toujours été présent, disponible à n'importe quel moment. Merci pour ton humour, ton soutien moral, ta gentillesse et ton calme. Sans toi je ne serai plus là où j'en suis.

Sommaire

Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures	viii
Liste des formules	xi
Liste des symboles	xii
Liste des sigles et acronymes	xiv
 Introduction.....	 1

Chapitre I : Revue bibliographique

A-Contexte économique : Les coproduits ou sous produits marins	4
A-1. Évolution du marché des produits marins : Focus sur les crustacés.....	4
A-2. Gestion des coproduits de crustacés	5
A-3. Valorisation des coproduits de crustacés : Production de chitine.....	5
 B- Les biopolymères de chitine et chitosane	 6
B-1. Généralités sur la chitine.....	6
B-1-1. Historique	6
B-1-2. Définition générale	7
B-1-3. Liens chimiques et rôle de la chitine	8
B-1-4. Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine	9
B-1-4-1. La structure cristalline de la chitine	9
B-1-4-2. La solubilité.....	11
B-1-5. Les principales sources pour l'industrie	11
B-1-6. Les domaines d'applications	13
B-1-7. Le chitosane : Principal dérivé de la chitine.....	14
B-1-7-1. Définition	15
B-1-7-2. Source et origine.....	16
B-1-7-3. Les Propriétés physico-chimiques.....	16
B-1-7-3-1. Solubilité du chitosane.....	16
B-1-7-3-2. Degré de déacétylation.....	17

B-1-7-3-3. Poids moléculaire.....	17
B-1-7-4. Les Applications du chitosane.....	18
B-2. La crevette: <i>Parapenaeus longirostris</i> : Source de chitine.....	19
B-2-1. Description générale.....	19
B-2-2. Répartition géographique.....	20
B-2-3. Répartition bathymétrique.....	21
B-2-4. Répartition de l'espèce en Algérie.....	21
B-2-5. Pêche de l'espèce en Méditerranée.....	21
B-2-6. Pêche de l'espèce en Algérie.....	21
C-Pollution des eaux par les métaux lourds.....	22
C-1. Généralités sur les métaux lourds.....	22
C-1-1. Définition générale.....	22
C-1-2. Origine de la contamination des eaux par les métaux lourds.....	22
C-1-3. Propriétés physico-chimiques.....	24
C-1-3-1. Plomb.....	24
C-1-3-2. Zinc.....	24
C-1-3-3. Cadmium.....	24
C-1-3-4. Nickel.....	25
C-1-4. Toxicité des métaux lourds.....	25
C-1-5. Toxicité et spéciation chimique en milieu aqueux.....	26
C-1-7. Normes et réglementations.....	28
C-2. Biosorption des métaux lourds par la chitine et le chitosane.....	28
D- Elimination des métaux lourds en solution par adsorption.....	29
D-1. Définition générale de l'adsorption.....	29
D-1-2. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	30
D-2. Définition générale de la biosorption.....	31
D-2-1. Définition et origines des biosorbants.....	31
D-2-1-1. Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	32
D-2-2. Facteurs influençant la biosorption.....	32
D-3. Mécanisme et cinétique d'adsorption.....	33
D-4. Les modes de biosorption.....	34
D-5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption.....	36

D-6. Les lois de l'adsorption.....	36
D-6-1. Les isothermes d'équilibre en système mono-soluté.....	36
D-6-2. La cinétique d'adsorption.....	37
D-7. Aspects énergétiques de l'adsorption	38

Chapitre II : Matériels et méthodes

A- Echantillons de chitine et chitosane	41
A-1.Chitine extraite à partir des carapaces de crevettes	41
A-1-1.Source des carapaces	41
A-1-2. Prétraitement des carapaces.....	42
A-1-2-1.Lyophilisation.	42
A-1-2-2.Broyage	43
A-1-2-3.Tamisage	43
A-2.Chitine commerciale	44
A-3. Etapes d'extraction et d'isolation de la chitine.....	45
A-3-1. La déminéralisation	45
A-3-2.La déprotéinisation	48
A-3-3. Post-traitement de la chitine : Décoloration.....	49
A-4. Production du chitosane (Processus de désacétylation).....	51
A-4-1. Production par autoclave	52
B- Caractérisation des poudres de carapaces.....	52
B-1. Caractérisation physico-chimique et chimique.....	52
B-1-1. Teneur en humidité.....	52
B-1-2. Teneur en cendres	53
B-1-3. Teneurs en lipides totaux	53
B-2. Méthodes d'analyses.....	54
B-2-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	54
B-2-2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	55
B-2-3. Analyse cristallographique des échantillons chitineux.....	56
B-2-4. Analyse de la texture poreuse	56
B-2-4-1. Surface spécifique	56

C-Adsorption de quelques métaux lourds sur la chitine	57
C-1. Les essais en batch	57
C-1-1. Description.....	57
C-1-2. Solutions métalliques.....	59
C-1-3. Mode opératoire.....	59
C-2. Protocoles expérimentaux	61
C-2-1. Effet de la variation du temps de contact (Etude cinétique).....	61
C-2-2. Isothermes d'équilibre d'adsorption	61
C-2-3. Effet de la variation de la masse de chitine	62
C-2-4. Effet de la variation du pH des solutions métalliques utilisées	62
C-3. Technique de mesure de la concentration résiduelle	63
C-3-1. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	63
C-3-1-1. Principe de la technique	64
C-4. Validation des modèles de l'adsorption	65
C-4-1. Validation des modèles de cinétique d'adsorption	65
C-4-2. Validation des modèles d'isotherme d'adsorption	66

Chapitre III : Résultats et discussions

A- Echantillons de chitine et chitosane	67
A-1. Caractérisation physico-chimique et chimique.....	67
A-1-1. Teneur en humidité.....	67
A-1-2. Teneur en cendres.....	67
A-1-3. Teneur en lipides totaux	68
A-2. Méthodes d'analyses.....	68
A-2-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	68
A-2-1-1. Chitine extraite	68
A-2-1-2. Chitine commerciale	71
A-2-1-3. Chitosane produit	73
A-2-2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	74
A-2-2-1. La chitine extraite et la chitine commerciale	75
A-2-2-2. Le chitosane produit et le chitosane standard	76

A-2-2-1. Détermination du degré de désacétylation	78
A-2-3. Analyse cristallographique des échantillons chitineux	79
A-2-4. Analyse de la texture poreuse.....	82
A-2-4-1. Surface spécifique	82
B- Adsorption de quelques métaux lourds sur la chitine	82
B-1. Protocoles expérimentaux	82
B-1-1. Effet de la variation du temps de contact (étude cinétique)	82
B-1-1-1. Modélisation des cinétiques d'adsorption	85
B-1-2. Les isothermes d'équilibre d'adsorption	89
B-1-2-1. Modélisation des isothermes d'adsorption	91
B-1-3. Effet de la variation de la masse du biosorbant	93
B-1-4. Effet de la variation du pH initial des solutions métalliques utilisées.....	94
B-1-5. Etude de l'effet de la température.....	96
B-2. Aspects énergétiques de l'adsorption.....	98
B-2-1. Variation de l'enthalpie libre d'adsorption ou énergie de Gibbs (ΔG°)	98
B-2-2. Variation de l'enthalpie standard ΔH°	101
B-2-3. Variation de l'entropie standard ΔS°	103
Conclusion	106
Références bibliographiques	109
Annexes.....	I

I-Liste des tableaux :

Tableau 01 : Arrangement des chaines dans les trois formes de chitine (Poirier, 2000) 10

Tableau 02 : Sources potentielles de chitine (Tolaimate *et al*, 2003 *in* Suyatma, 2006). 12

Tableau 03 : La composition des carapaces de quelques crustacés (www. Ifrance.com/Kiefer/ ES. Htm) 13

Tableau 04 : Principales applications reliées à la chitine (Hirano, 1989 ; Kifune, 1992 ; Mathur ; Narang , 1990 ; Aiba *et al*, 1986 ; McCormick ; Anderson, 1984 ; Tanioka *et al*, 1992 *in* Poirier, 2000) 14

Tableau 05 : Principales applications du chitosane (d'après Rinaudo, 2006 et Shahidi *et al.*, 1999 *in* Lin Teng Shee, 2007) 18

Tableau 06 : Capture de *Parapenaeus longirostris* en fonction des années 20

Tableau 07 : Sources principales des métaux lourds (Gombert *et al*, 2005). 23

Tableau 08 : Origine (naturelles et anthropiques) du plomb, zinc, cadmium et nickel (Poey et Philibert, 2000)..... 23

Tableau 09 : Classement de quelques métaux d'après leur toxicité (Blieffert et Perraud, 2001). 25

Tableau 10 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (OMS) (Sirven, 2006)..... 28

Tableau 11 : Critères de différenciation entre adsorption physique et chimique (Gherbi, 2008). 30

Tableau 12 : Représentation des modèles d'isothermes les plus utilisés dans la littérature. 37

Tableau 13 : Les modèles cinétiques les plus utilisées dans la littérature. 38

Tableau 14 : Conditions de déminéralisation utilisées par plusieurs auteurs (Yarbeh Tetteh, 1991). 46

Tableau 15 : Récapitulation des conditions expérimentales de la déminéralisation.... 47

Tableau 16 : Récapitulation des conditions expérimentales de la déprotéinisation.... 48

Tableau 17 : Récapitulation des conditions expérimentales de la décoloration. 49

Tableau 18 : Caractéristiques de la Microscopie Electronique à Balayage (Faerber, 2004). 55

Tableau 19 : Quantité de sels métalliques utilisés selon la pureté du produit. 59

Tableau 20 : Taux d'humidité dans les poudres humides des carapaces de crevettes .	67
Tableau 21 : Taux en cendres présentes dans les poudres sèches de carapaces de crevettes..	67
Tableau 22 : Pourcentage des lipides totaux présents dans les poudres sèches de carapaces.	68
Tableau 23 : Les longueurs d'ondes et leurs attributions pour les principales bandes obtenues pour la chitine commerciale et la chitine extraite.	76
Tableau 24 : Récapitulation des longueurs d'ondes et leurs attributions pour les principales bandes obtenues pour le chitosane standard et le chitosane préparé.	77
Tableau 25 : Indice de cristallinité de la chitine et du chitosane	80
Tableau 26: Propriétés texturales des échantillons chitineux.	82
Tableau 27: Masse molaire atomique du plomb ; zinc, cadmium et nickel	85
Tableau 28 : Constantes de vitesse et quantités maximales d'adsorption obtenues à l'aide des modèles de cinétique Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.	86
Tableau 29 : Les coefficients de corrélation (R^2) et les pourcentages de déviation de l'erreur (NSP, ARE) calculés pour les modèles de la cinétique d'adsorption (Pseudo premier ordre et pseudo second ordre 1, 2, 3 et 4) à 20°C.	87
Tableau 30 : Type Synthèse des résultats obtenus des R^2 , MPSD et HYBRYD pour chaque modèle et aux températures 20°C, 30°C et 40°C.	92
Tableau 31 : Type et spontanéité de la réaction de biosorption pour les quatre métaux lourds : Pb, Cd, Zn et Ni sur la chitine.	100
Tableau 32: Comparaison des paramètres thermodynamiques de la biosorption de quelques métaux sur la chitine	104
Tableau 33 : Impacts du plomb, zinc, cadmium et nickel sur la santé humaine (Wright,2002 ; Marlière, 2002 ; INRS, 2004 ; Miquel, 2001 <i>in</i> Gombert et <i>al</i> , 2005)	VI
Tableau 34: Les techniques analytiques utilisées dans les recherches en biosorption (Park et <i>al.</i> , 2010)	XII
Tableau 35: Importance relative des termes enthalpique et entropique de l'énergie libre d'adsorption (Gherbi, 2008)	XIV
Tableau 36 : Résultats des calculs des capacités et des rendements de fixation du Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) sur la chitine	XV
Tableau 37 : Rendement d'adsorption d'adsorption des métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) selon différents temps de contact chitine-métal	XVI

Tableau 38: Résultats du calcul des erreurs MPSD et HYBRID, du coefficient de corrélation R^2 lors de la modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption avec les modèles sélectionnésXVII

Tableau 39: Résultats du calcul des paramètres lors de la modélisation des isothermes par les modèles : à deux paramètres (Temkin, Langmuir type 1, 2, 3, 4, Dubinin Radushkevich et Freundlich) et à trois paramètres (Koble Corrigan)XIX

Tableau 40: Les concentrations résiduelles dans la solution et les quantités adsorbées à l'équilibres obtenues pour les métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) sous l'effet de la variation de la masse de la chitine XXIII

Tableau 41: Les concentrations résiduelles dans la solution et les quantités adsorbées à l'équilibre obtenues pour les métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) sous l'effet de la variation du pH initial de la solution XXIV

Tableau 42: Résultats du calcul des paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption des métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(I) sur la chitine XXV

II- Liste des figures :

Figure 01 : Production de crevettes dans le monde, répartition entre la pêche (P) et l'aquaculture (A) (FAO, 2006). 4

Figure 02 : Ventes de chitine en fonction des zones géographiques (D'après GIA, 2010 in Le roux, 2012)..... 6

Figure 03 : Structures chimiques de la chitine et de la cellulose (Tokura et Tamura, 2007) 7

Figure 04 : Chaîne linéaire de la chitine (Badreddine, 2008)..... 8

Figure 05 : Structure microscopique des fibres chitino-protéiques associées aux biominéraux (Raabe et *al.*, 2007)..... 8

Figure 06 : Lien covalent probable dans le complexe chitino-protéique (Poirier, 2000). 9

Figure 07 : Les structures cristallines proposées de la chitine α et de la chitine β (Gardner et Blackwell, 1975 in Tokura et Tamura, 2007)..... 11

Figure 08 : Chitosane, produit déacétylé de la chitine..... 15

Figure 09 : Structure chimique du chitosane (Tokura et Tamura, 2007)..... 16

Figure 10 : Schéma de la crevette rose du large *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1946) 20

Figure 11 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Ankudinov et al., in Sammut, 2007).....	27
Figure 12 : Les principales étapes de l'adsorption (exemple du charbon actif) (D'après Knappe et Snoeyink, 1995 in Al mardini, 2006)	34
Figure 13 : Tendance à l'hydrolyse de quelques métaux lourds.	35
Figure 14 : Poissonnerie « La presque île » (à Sidi Yahia, Wilaya d'Alger).....	41
Figure 15 : Crevette blanche : <i>Parapenaeus longirostris</i>	42
Figure 16 : lyophilisateur de laboratoire.....	43
Figure 17 : Tamis en INOX de la colonne vibrante (norme AFNOR).	44
Figure 18 : Poudre de chitine commerciale issue de carapaces de crabe.	44
Figure 19 : Poudre de chitine des carapaces de crevettes produite au laboratoire.....	50
Figure 20 : Schéma illustrant les étapes de production de chitine.....	50
Figure 21 : Séparation des phases de chloroforme et de méthanol.....	54
Figure 22 : Dispositif expérimental des essais en batch.	58
Figure 23 : Bain thermostaté muni d'un agitateur mécanique (type Memmert).....	60
Figure 24 : pH-mètre de type HANNA	63
Figure 25 : Images MEB de la chitine extraite à grossissement moyen.	69
Figure 26 : Images MEB de la chitine extraite à fort grossissement.	69
Figure 27 : Image MEB de la structure en « nid d'abeilles » de la cuticule du homard (Raabe et al., 2007).	70
Figure 28 : Analyse élémentaire par la sonde EDX la chitine extraite.....	70
Figure 29 : Images MEB de la chitine commerciale	71
Figure 30 : Analyse élémentaire par la sonde EDX de l'impureté de la chitine commerciale.....	72
Figure 31 : Images MEB du chitosane.....	73
Figure 32 : Analyse élémentaire par la sonde EDX du chitosane produit.	74
Figure 33 : Spectre IR de la chitine extraite	75
Figure 34 : Spectre IR de la chitine commerciale.....	75
Figure 35 : Spectre IR du chitosane standard (Puvvada et al., 2012).	76
Figure 36 : Spectre IR du chitosane produit	77
Figure 37 : Désacétylation de la chitine.	79
Figure 38 : Diffractogramme de la chitine extraite.....	80
Figure 39 : Diffractogramme de la chitine commerciale	81
Figure 40 : Diffractogramme du chitosane	81

Figure 41 : Courbes de cinétique d'adsorption du plomb Pb(II), du zinc Zn(II), du cadmium Cd(II) et du Nickel Ni(II) sur la poudre de chitine de crabe..... 84

Figure 42 : Représentation graphique des résultats expérimentaux de la cinétique ainsi que le modèle du pseudo second ordre type 1 pour le plomb Pb(II), le cadmium Cd(II), le zinc Zn(II) et le nickel Ni(II). 88

Figure 43 : Isothermes d'adsorption à l'équilibre du plomb Pb(II), du cadmium Cd(II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni(II) à 20°C. 89

Figure 44 : Isothermes d'adsorption à l'équilibre du plomb Pb(II), du cadmium Cd(II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni(II) à 30°C..... 90

Figure 45 : Isothermes d'adsorption à l'équilibre du plomb Pb(II), du cadmium Cd(II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni(II) à 40°C. 90

Figure 46: Rendements de fixation du plomb Pb(II), du cadmium Cd(II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni(II) en fonction de la variation de la masse de chitine. Concentration de la solution 100 (mg/l) 93

Figure 47 : Quantités adsorbées à l'équilibre des métaux : plomb Pb(II), cadmium Cd(II), zinc Zn(II), et nickel Ni(II) en fonction du pH initial de la solution à une température de 20°C) 96

Figure 48: Isothermes d'adsorption du (Pb), du cadmium Cd (II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni (II) à : 20°C, 30°C et 40°C..... 97

Figure 49 : Variation de l'enthalpie libre ΔG° (KJ.mol⁻¹) en fonction des concentrations initiales C₀(mg/l) en micropolluants métalliques (Pb, Cd, Zn et Ni). .99

Figure 50: Variation de l'enthalpie ΔH° (KJ.mol⁻¹) en fonction des concentrations initiales C₀(mg/l) en micropolluants métalliques Pb, Cd, Zn et Ni. 102

Figure 51: Variation de l'entropie ΔS° (J.mol⁻¹.K⁻¹) en fonction des concentrations initiales C₀ (mg/l) en micropolluants métalliques Pb, Cd, Zn et Ni..... 103

Figure 52: Evolution du nombre de publication par année traitant de « chitine » ou « chitosane » sur Web of Science I

Figure 53: Chitine et dérivés de la chitine III

Figure 54: Table périodique des éléments V

Figure 55: Diagramme de spéciation chimique du plomb en fonction du pH. (4.83x10⁻⁵ mol Pb²⁺/L=10.0 mg Pb²⁺/L) VIII

Figure 56: Diagramme de spéciation chimique du plomb en fonction du pH. (8.90x10⁻⁵ mol Cd²⁺/L=10.0 mg Cd²⁺/L) VIII

Figure 57: Diagramme de spéciation chimique du zinc en fonction du pHIX
Figure 58: Diagramme de spéciation chimique du nickel en fonction du pH X
Figure 59: Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et *al.*, 1974, in Al mardini, 2006)XII

III-Liste des formules :

(1) : Protonation des groupements amines du chitosane. 16
(2) : Réaction d'hydrolyse d'un métal. 36
(3) : Réaction d'adsorption sur une surface solide d'un métal 36
(4) : La quantité adsorbée en fonction de la concentration en soluté dans une solution..... 37
(5) : Relation de Gibbs 39
(6) : Equation pour le calcul de la capacité d'adsorption..... 40
(7) : Equation de l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre..... 41
(8) : Equation d'Eyring 42
(9) : Equation de Vant'Hoff 42
(10) : Réaction de dissolution des carbonates de calcium dans le HCl 47
(11) : Equation de la teneur en humidité..... 54
(12) : Equation de la teneur en cendres..... 55
(13) : Equation de la teneur en lipides totaux 56
(14) : Equation de la dilution 61
(15) : Equation de la transmittance 66
(16) : Equation du pourcentage d'absorption..... 66
(17) : Equation de l'absorbance 66
(18) : Equation de l'absorbance en fonction de la concentration de l'espèce en solution..... 67
(19) : Calcul du NSD 67
(20) : Calcul du ARE 67
(21) : Calcul du MPSD 68
(22) : Calcul de l'HYBRID..... 68
(23) : Equation du degré de désacétylation 81
(24) : Equation de l'indice de cristallinité..... 82

I-Liste des symboles

<u>Symbole</u>	<u>Définition</u>	<u>Dimension</u>
1/n	Exposant Freundlich	-
A	Absorbance	%
A _K	Koble Corrigan	L/mg ^p
B	Koble Corrigan	L/mg ^p
C ₀	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
C _e	Concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre	mg/l
C _f	Concentration de la solution fille	mg/l
C _m	Concentration de la solution mère	mg/l
C _t	Concentration à l'instant t	mg/l
D	Paramètre de Dubinin Radushkevich	mol ² .K.J
g	Paramètre de Redlich-Peterson	-
ΔG°	Variation de l'énergie de Gibbs	KJ.mol ⁻¹
H	Vitesse initiale d'adsorption	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
ΔH°	Variation de l'enthalpie standard	KJ.mol ⁻¹
I	Intensité de lumière transmise	Ampère
I ₀	Intensité de lumière incidente	Ampère
I ₁	Intensité de la raie à 19°	
I ₂	Intensité de la raie à 9°	
k	Coefficient d'absorption	-
K ₁	Constante du modèle cinétique « premier ordre »	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K _{1p}	Constante du modèle cinétique « pseudo second ordre »	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K ₂	Constante du modèle cinétique « premier ordre »	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
K _{2p}	Constante du modèle cinétique « pseudo second ordre »	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
K _d	Coefficient de diffusion de sorption	l/g
K _f	Constante de Freundlich	mg/g
K _L	Constante de Langmuir	l.mol ⁻¹
K _T	Constante de Temkin	l.mg ⁻¹
m	Masse de l'adsorbant	g
M	Masse molaire de l'adsorbat	g.mol ⁻¹

$M_{\text{Calcinée}}$	Masse de l'échantillon calciné	G
M_{Sec}	Masse de l'échantillon sec	g
M	Masse de carapaces sèches	g
M_o	Masse de carapaces humides	g
N	Nombre de mesures effectuées	-
p	Paramètre du modèle Koble-Corrigan	-
pHi	pH initial de la solution	-
P_m	Nombre de paramètres du modèle de régression	-
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre d'adsorption	$mg.g^{-1}$
q_{ei}^{cal}	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenu par le modèle	$mg.g^{-1}$
q_{ei}^{exp}	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenu à partir des expérimentations	$mg.g^{-1}$
Q_m	Capacité maximale d'adsorption	$mg.g^{-1}$
Q_t	Quantité adsorbée à un temps t	$mg.g^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$kJ/mol.k$
R^2	Coefficient de corrélation	-
S_{BET}	Surface spécifique	m^2/g
ΔS°	Variation de l'entropie standard	$J/mol.k$
T	Température	$^\circ C, \text{Kelvin}$
T	Transmittance	-
t	Temps de contact	min
V	Volume de l'échantillon	ml
V_f	Volume de la solution fille	ml
V_m	Volume de la solution mère	ml
V_p	Volume poreux	cm^3/g

II-Liste des sigles et acronymes :

<u>Sigle / Acronyme</u>	<u>Définition</u>
ARE	Average Relative Error (Erreur Relative Moyenne)
AFNOR	Agence Française de NORmalisation
BET	Brunauer, Emmett et Teller
cps/min	Coups par minute
DA	Degré d'acétylation
DD	Degré de désacétylation
DPRH	Direction de la Pêche et des Ressources halieutiques
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray
ETM	Elément trace métalliques
FTIR	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
HYBRID	Hybrid error function (Fonction d'Erreur Hybride)
IC	Indice de cristallinité
IR	Infrarouge
L/S	Liquide/Solide
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MPSD	Marquardt's percent standard deviation (Pourcentage de Déviation Standard de Marquardt).
NSD	Normalized Standard Deviation (Déviation Standard Normalisée)
pH	Potentiel hydrogène
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ppm	Parties par million
RX	Rayon X
SAA	Spectroscopie d'Absorption Atomique

Introduction

Introduction

Avec une production totale de plus de 6 millions de tonnes, la crevette constitue le produit le plus valorisé sur le marché mondial des produits de la mer, pêche et aquaculture confondues (FAO, 2009). Destinée en sa totalité à l'alimentation humaine, la partie comestible représente près de 60% du poids de la crevette entière. Une grande partie de la production fait alors l'objet d'une transformation industrielle telle que l'étêtage et le décorticage. Cette transformation génère des co-produits (têtes, carapaces et queues) dont le devenir pose des problèmes aux industriels. La majeure partie est rejetée, soit directement dans l'environnement, ce qui présente des risques de pollution et de santé ; soit par incinération sans récupération de chaleur (Archer, 2007).

Généralement, les co-produits suivent 4 voies principales : le rejet direct, l'incinération, l'utilisation en agriculture comme engrais après compostage et l'utilisation en alimentation animale après séchage et éventuellement broyage. De plus, l'élimination des co-produits compte pour une partie non négligeable du coût de revient des entreprises. Cependant, ces déchets renferment plusieurs substances méritant d'être valorisées : On peut citer entre autre la chitine (Heu et *al.*, 2003).

La chitine est une fibre naturelle qui se retrouve en grande quantité dans les déchets de biomasse marine tels les carapaces de crustacés. En Algérie, plusieurs tonnes de déchets de ce type sont générées annuellement. Dans sa forme originale, la chitine n'est d'aucune utilité. Toutefois, après transformation, elle trouve des applications intéressantes dans divers domaines tels la pharmacologie et l'environnement.

La valorisation des co-produits permettrait, en plus du respect de l'environnement, de maximiser le profit des entreprises. Elle consiste à les transformer de façon à ce qu'ils deviennent des matières premières ou des matières intermédiaires pour la production d'autres produits.

Dans le domaine de l'environnement, la pollution générée par les activités anthropiques représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme

et des écosystèmes. Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement. La mise au point de procédés de dépollution efficaces vise à réduire le pouvoir toxique des polluants. Parmi les nombreux procédés développés, l'adsorption et la biosorption, elles sont reconnues par de nombreux auteurs comme les meilleures techniques de traitement des eaux. Elles permettent en effet, d'éliminer les goûts, les odeurs, les pesticides, les phénols, les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables, tels que les métaux lourds. Cependant, les adsorbants commerciaux comme les charbons actifs présentent de nombreux inconvénients généralement liés à leurs coûts relativement élevés et de plus, le rapport coût/dépollution est injustifié dans la plupart des cas. Ainsi, la recherche de biosorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés figurent pour la plupart, des déchets d'origine aquatique tels que : les algues marines, les biomasses microbiennes, les herbiers de posidonie, la chitine, etc...

L'objectif de notre travail est d'extraire d'une part des biopolymères chitineux (chitine et chitosane) à partir des carapaces de crevettes et d'autre part de tester les performances de ce type de biosorbants dans la récupération des métaux lourds dans l'eau.

Pour réaliser les applications sur la biosorption de Zn(II), Pb(II), Cd(II) et Ni(II) en régime statique nous avons opté sur une chitine commerciale obtenue à partir des carapaces de crabes. Les paramètres influençant la rétention de ce polluant tels que la durée de contact, le pH du milieu, la température, la concentration du polluants ont été examinés afin d'optimiser les conditions de biosorption.

La première partie de ce travail présente des généralités ainsi que quelques connaissances récentes concernant la chitine et le chitosane ainsi que leur principale source qui est la crevette, les métaux lourds comme polluants des eaux, et enfin une description qualitative et quantitative des phénomènes d'adsorption et de biosorption (Cinétique, isothermes d'équilibre et aspect thermodynamique).

La seconde partie intitulé « Matériels et méthodes » fait l'objet d'une brève description des différents protocoles et manipulations employés pour l'extraction la caractérisation des échantillons chitineux (chitine et chitosane) ainsi que la mise en œuvre des essais en batch faisant référence à une application environnementale de ces biomatériaux.

La dernière partie, « Résultats et discussions » où sont exposés et interprétés les différents résultats obtenus au cours de ce travail :

- Résultats concernant la caractérisation de la chitine et du chitosane (Humidité, taux de cendre, teneur en lipides, structure microscopique, cristallographie, surface spécifique et composition chimique).
- Résultats concernant la biosorption des quatre métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) sur la poudre de chitine commerciale portant sur :
 - ✓ Une étude cinétique.
 - ✓ Les isothermes d'équilibres d'adsorption.
 - ✓ Etude de l'influence du pH initial de la solution.
 - ✓ Etude de l'influence de la masse du biosorbant.
 - ✓ Etude de l'influence de la température.
 - ✓ Etude des paramètres thermodynamiques.

Chapitre I

Revue bibliographique

A- Contexte économique : Les coproduits ou sous produits marins.

A-1. Évolution du marché des produits marins : Focus sur les crustacés

Avant la crise de 2009, l'augmentation de la consommation était particulièrement marquée pour les crustacés, principalement la crevette. La consommation mondiale est passée de 0,4 kg/hab en 1961 à 1,6 kg/hab en 2005. Aujourd'hui, la crevette est la première valeur échangée parmi les produits marins. Sa production annuelle mondiale était estimée à plus de 6 Mt en 2005. La région Asie-Pacifique, et notamment la Chine, la Thaïlande, le Vietnam, l'Indonésie et l'Inde, est la principale productrice, totalisant près de 88 % des productions (FAO, 2009 ; GLOBEFISH, 2011 in Le roux, 2012). Les exportations de crevettes atteignent 14 milliards de dollars par an, soit 16 % des produits marins.

La part de l'aquaculture représente 70 % de la production mondiale de crevettes et plus généralement 76 % pour l'ensemble des crustacés (FAO, 2006 in Le roux, 2012). Cependant, la répartition entre l'aquaculture et la pêche de crevettes est très inégale selon la région du globe (*Figure 01*).

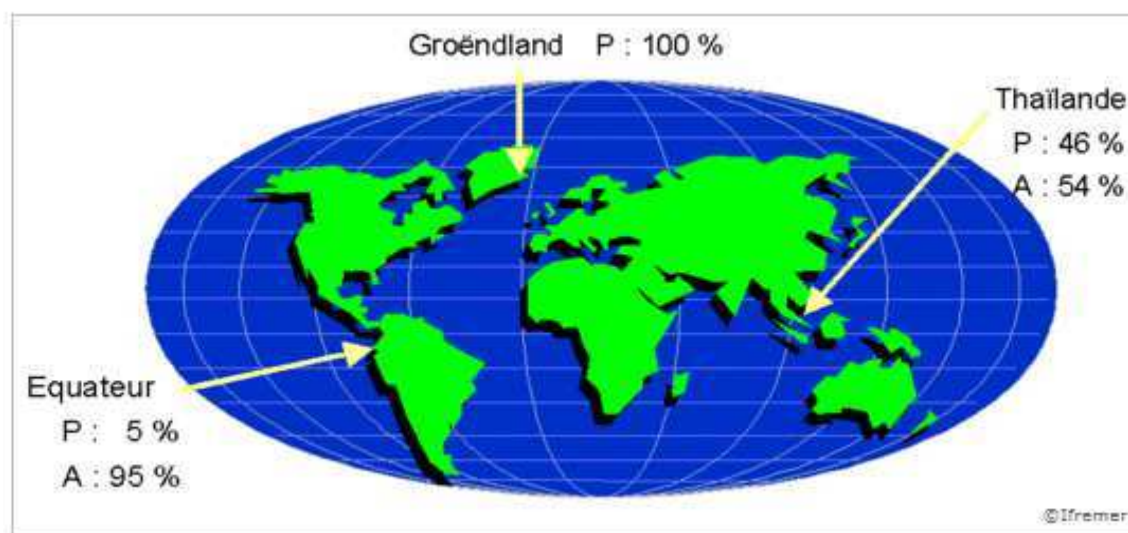


Figure 01 : Production de crevettes dans le monde, répartition entre la pêche (P) et l'aquaculture (A) (FAO, 2006).

L'augmentation de la production des crustacés entraîne une augmentation du volume de leurs coproduits. Des plateformes de décorticage de crevettes existent

notamment au Maroc et en Asie. Leur principale voie de valorisation est la production de chitine, l'un des composés majoritaires des cuticules de crustacés (Le roux, 2012).

A-2. Gestion des coproduits de crustacés

On désigne par coproduits de crustacés les parties issues d'un procédé de transformation pour la consommation humaine (étêtage, décorticage) : les têtes, queues, ou carapaces. Les solutions actuelles de la gestion de ces déchets issus de l'industrie agroalimentaire sont multiples (Amec, 2003 *in* Marquis-Duval, 2008). Certaines entreprises préconisent tout simplement l'enfouissement ou la calcination. Cette façon de procéder est coûteuse, car il faut souvent faire appel à une entreprise externe, et est écologiquement reprochable. Une autre façon, permettant de gérer les résidus de crevette, est leur transformation en compost. Cette façon de procéder, moins polluante, n'amène néanmoins que très peu de revenus à l'entreprise, voir aucun. La transformation des carapaces de crustacés en farine pouvant être utilisée dans l'alimentation animale est une autre méthode de recycler les rejets. Mais cette transformation est coûteuse, peu rentable et donc peu utilisée. En dernier recours, l'usine rejette ses déchets directement à la mer engendrant une pollution organique non-désirée (Marquis-Duval, 2008).

A-3. Valorisation des coproduits de crustacés : Production de chitine.

Les coproduits de crustacés représentent plus de 60 % du poids frais (Wang et *al.*, 2011). Ce volume constitue une ressource abondante de chitine. Cette dernière est un polysaccharide qui constitue l'exosquelette des crustacés pouvant être transformé en chitosane, celui-ci possède une excellente valeur commerciale.

La production et la vente de chitine se situe en majorité en Asie-Pacifique (*Figure 02*). Les coproduits de crustacés y sont disponibles et la législation liée au retraitement des effluents est peu contraignante. En 2004, on répertoriait 63 producteurs de chitine ayant une place importante sur le marché, dont la moitié en Asie (Montfort-Windels, 2004 *in* Le roux, 2012). Le Japon est le premier producteur (FAO, 2009).

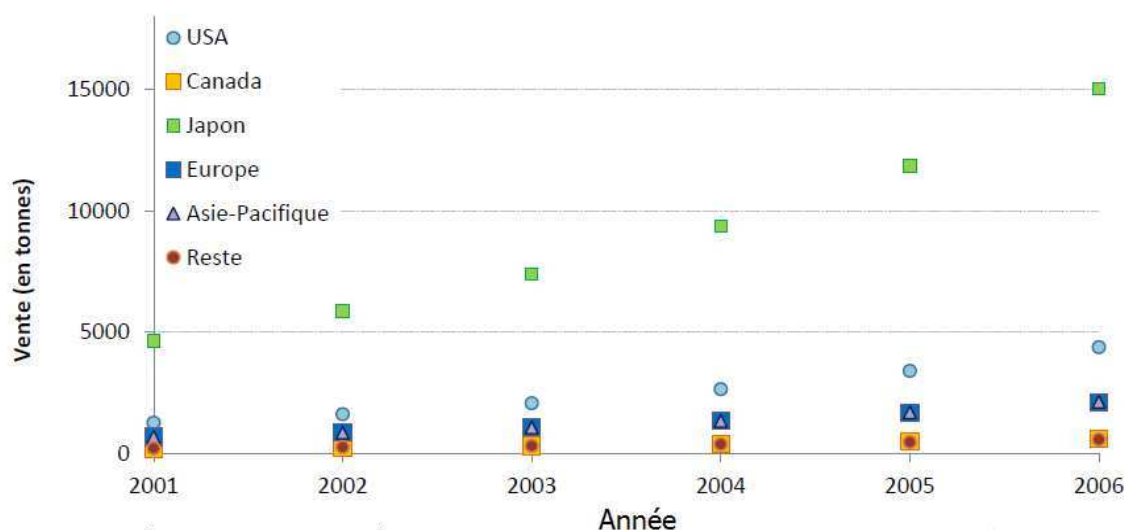


Figure 02 : Ventes de chitine en fonction des zones géographiques (D'après GIA, 2010 *in* Le roux, 2012).

B- Les biopolymères de chitine et chitosane

B-1. Généralités sur la chitine

B-1-1. Historique

La chitine a été isolée au début du XIX^e siècle (1811) par un chercheur français H. Branconnot à partir des parois des cellules de champignons. Une décennie plus tard la même substance a été découverte chez certains insectes (coléoptères) et a été nommée chitine (Du mot grec « kitos » qui signifie l'enveloppe).

En 1859, le professeur français C. Rougier, a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé ses différentes solubilités. La substance résultant du traitement alcalin a pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler (Jaouen, 1994 *in* Suyatama, 2006).

C'est à partir des années 1980 qu'est née la science de la chitine et du chitosane et que par la suite de nombreux travaux ont porté sur ces deux molécules (Voir : La recherche concernant la chitine et ses dérivés – Annexe 01). La plupart des applications reposent sur le chitosane dont la molécule est hydrosoluble et plus petite que celle de la chitine (Latrouite et *al*, 2008).

B-1-2. Définition générale

La chitine, poly (β -(1-4)-N-acétyl-D-glucosamine) est un homopolysaccharide semi-cristallin (Gomez d'Ayala, 2008) (*Figures 03 et 04*), d'origine naturelle et de grande importance. En considérant sa quantité produite annuellement dans le monde, la chitine est connue comme étant le polymère le plus abondant après la cellulose (Rinaudo, 2006). Cependant il a toujours été difficile d'avoir des données précises concernant la quantité de chitine actuellement produite et accumulée dans différents types d'écosystèmes et enfin dans la biosphère (Jeuniaux, 1991). Sa synthèse peut être estimée à 100 billion de tonnes par an (Tracey, 1957 *in* Bade *et al.*, 1987).

Ce biopolymère a souvent été considéré comme un dérivé de la cellulose même s'il n'existe pas chez les organismes producteurs de cette dernière. Il est structurellement identique à la cellulose, sauf dans le groupe acétyle ($-\text{NHCOCH}_3$) au niveau du carbone de position 2 (C-2) (Dutta *et al.*, 2004).

La chitine est présente tout autour de nous ; chez les plantes et les animaux, elle se trouve en grande quantité chez les crabes et les crustacés (Visakh ; Thomas, 2010). La production industrielle de chitine (à partir des carapaces de crabes et crustacés) permet de valoriser ces déchets agroalimentaire en évitant qu'ils soient rejetés à la mer, ce qui engendre des problèmes de pollution car les carcasses des arthropodes (crustacés, céphalopodes...) sont très résistantes à la biodégradation (Shahidi, 2005).

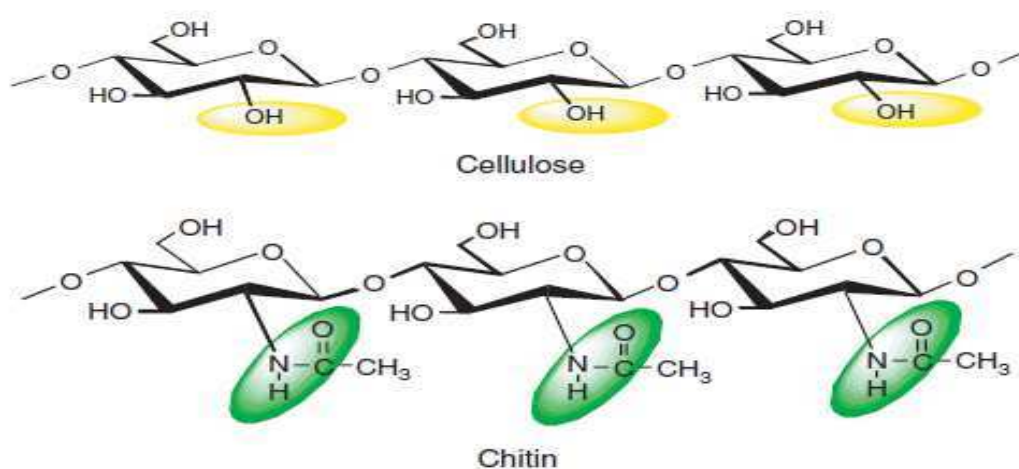


Figure 03 : Structures chimiques de la chitine et de la cellulose (Tokura et Tamura, 2007).

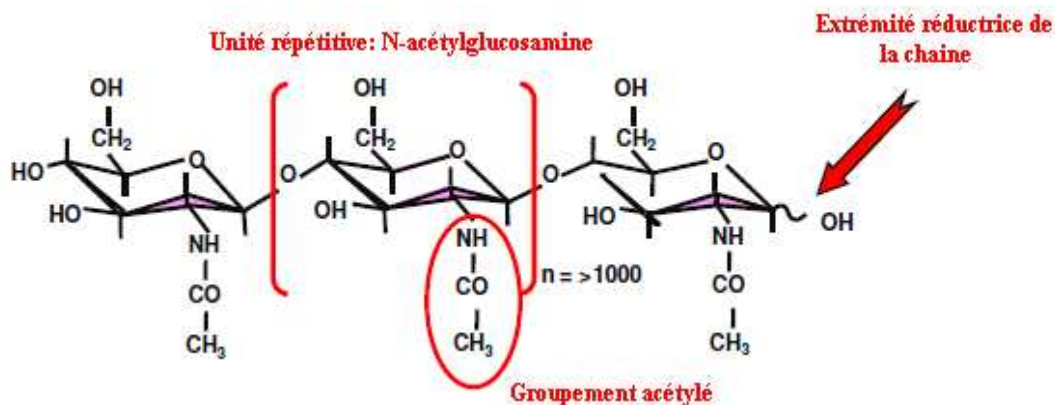


Figure 04 : Chaîne linéaire de la chitine (Badreddine, 2008).

B-1-3. Liens chimiques et rôle de la chitine

La chitine existe dans la nature sous forme de micro-fibrilles cristallines (*Figure 05*) formant des composés structuraux dans l'exosquelette des arthropodes ou dans les parois cellulaires des champignons et des moisissures (Rinaudo, 2006), elle est naturellement trouvée associée au CaCO_3 , aux lipides, et forme des complexes avec les protéines.

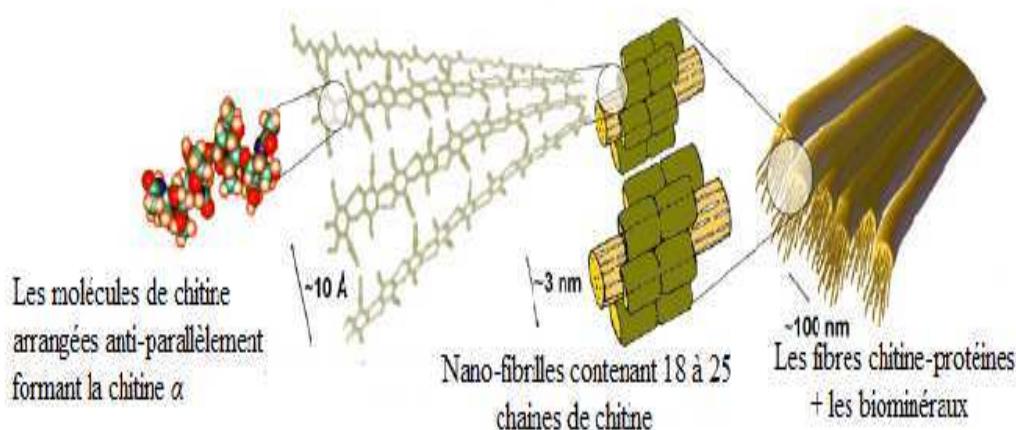


Figure 05 : Structure microscopique des fibres chitino-protéiques associées aux biominéraux (Raabe et *al.*, 2007).

La nature de l'association de la chitine avec les protéines n'est pas bien établie (Hunt, 1970) : forces de Van der Waals, liens ioniques et liens covalents (*Figure 06*) (Poirier, 2000). En support à quelques études, une protéine est liée de façon covalente à toutes les six unités N-acétylglucosamine, probablement par une structure N-acyle (Rudall, 1973 *in* Poirier, 2000). Ce complexe chitino-protéique contribue à la

cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes.

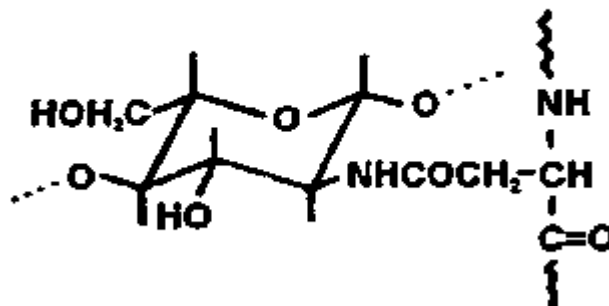


Figure 06: Lien covalent probable dans le complexe chitino-protéique (Poirier, 2000).

La chitine qui se trouve dans la paroi de certains champignons, levures et bactéries, en plus de sa contribution au maintien de la rigidité de la cellule, elle assure un bon contrôle de la pression osmotique (Suyatama, 2006), une protection contre les radiations, la chaleur, les agressions chimiques et physiques. Elle est également le site d'attachement des muscles et le lieu d'échange et de transport de substances, notamment l'adsorption de composés anioniques. Enfin, elle joue un rôle dans le système immunitaire (Tokura et Tamura, 2007 *in* Le roux, 2012).

B-1-4. Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine

B-1-4-1. La structure cristalline de la chitine

La chitine est polymorphique, elle présente trois formes cristallines (α , β , γ) qui diffèrent selon l'arrangement des chaînes (Poirier, 2000) :

La chitine α :

Les chaînes polysaccharidiques sont disposées de façon antiparallèle, ce qui donne naissance à de nombreux ponts hydrogènes, et entraîne une rigidité importante (*Figure 07*) et une faible sensibilité aux agents de désacétylation (Badreddine, 2008).

Cette chitine est la plus abondante, à l'exception des arthropodes des fonds maritimes, car les deux autres formes (β et γ) ont tendance à se transformer en α chitine sous l'effet des traitements physiques et chimiques. (Dweltz, 1960 ; Awaud, 1961 *in* Tokura, 2007).

Les squelettes externes des crabes et des crevettes portent la chitine du type α (Tamura, 2010).

La chitine β :

La chitine β est une forme moins abondante, présente chez un nombre limité d'espèces d'animaux et certaines diatomées (Noishiki et *al.*, 2005 in Badreddine, 2008), dont les chaînes polysaccharidiques sont toutes parallèles entre elles (*Tableau 01*) ; les ponts hydrogènes y sont moins nombreux, ce qui confère à la chitine β une plus grande réactivité et hydrophilie par rapport à la chitine du type α (Tamura, 2010).

La chitine γ :

Cette forme n'a pas été complètement identifiée, un arrangement entre deux chaînes parallèles et une autre anti-parallèle a été proposé (*Tableau 01*). (Rudall, 1963 in Lavall, 2007). Cependant il a toujours été suggéré que la chitine γ peut être interprétée comme une simple distorsion des chitines α et β au lieu d'un polymorphe à part (Roberts, 1992 in Lavall, 2007).

Tableau 01 : Arrangement des chaînes dans les trois formes de chitine (Poirier, 2000).

Forme	Arrangement des chaînes	Schématisation
Chitine α	Antiparallèle	↓↑↓↑↓↑
Chitine β	Parallèle	↑↑↑↑↑
Chitine γ	Deux parallèles pour une antiparallèle	↑↑↓↑↑↓

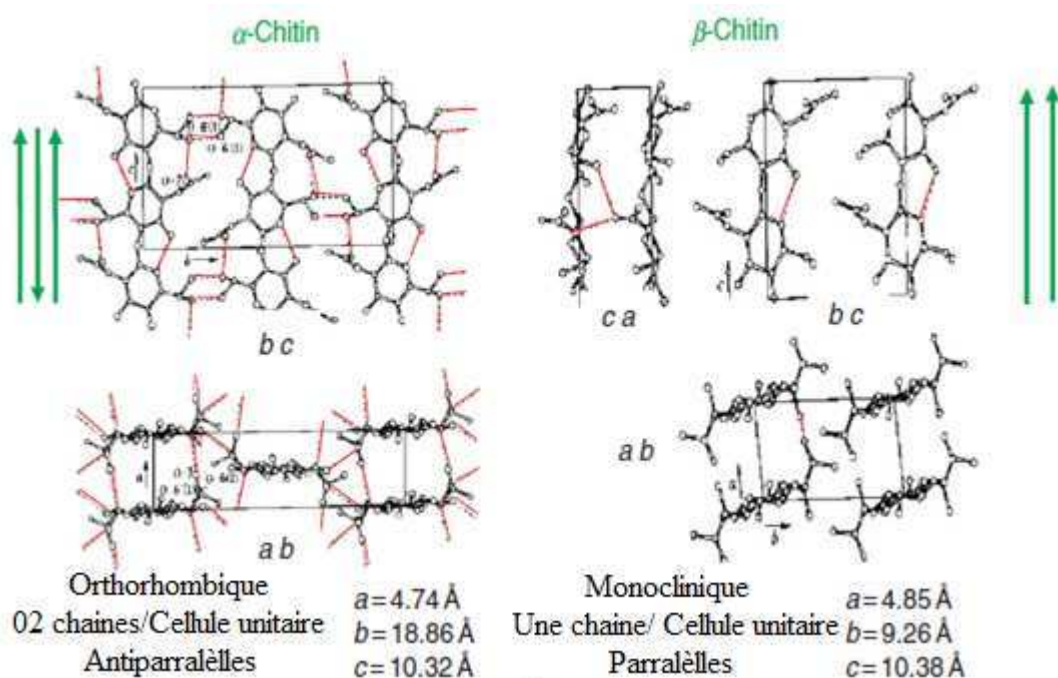


Figure 07: Les structures cristallines proposées de la chitine α et de la chitine β (Gardner et Blackwell, 1975 in Tokura et Tamura, 2007).

B-1-4-2. La solubilité

C'est à cause de sa structure cristalline très rigide due aux ponts hydrogène intra et inter-moléculaire très résistants entre les chaînes du polymère que la chitine est insoluble dans l'eau et n'est soluble que dans peu de solvants. Cette caractéristique limite son utilisation et sa valorisation (Akkaya et al., 2007).

En effet, elle n'est soluble que dans le 2-hexafluoropropanol, et dans des mélanges tels que le diméthylacétamide/chlorure de lithium, le diméthylformamide/chlorure de lithium ou l'acide dichloroacétique/dichloroéthane (Rinaudo et al, 1993 in Kedou, 2008)

B-1-5. Les principales sources pour l'industrie

La chitine peut être produite chez une grande variété d'espèces animales et végétales terrestres, aquatiques et marines (Voir : Les producteurs de chitine dans les écosystèmes marins – Annexe 01) et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés. On peut également la trouver dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons (Assaad, 2006).

La source traditionnelle et commerciale de la chitine est les déchets de carapace de crevette, de krill d'Antarctique, de crabes et de transformation du homard (Muzzarelli, 1977; Shahidi, 1991 *in* Khanafari *et al.*, 2008), ces déchets sont issus de la production de l'alimentation marine (Teng *et al.*, 2001). La chitine extraite et qui est disponible commercialement a différentes formes, ces formes varient selon la couleur, la taille des particules, la pureté et l'origine. (Baxby et Gray, 1968).

Elle est présente en quantité variante allant de la trace jusqu'à plus de 40% du poids corporel de l'organisme (*Tableaux 02 et 03*). Les déchets de crevettes sont la source majeure utilisée à des fins commerciales en raison de la grande disponibilité ainsi que la quantité importante de chitine qui se trouve dans la carapace de ce crustacé (Gagné et Simpson, 1993; Subasinghe, 1995 *in* Khanafari *et al.*, 2008).

Tableau 02 : Sources potentielles de chitine (Tolaimate *et al.*, 2003 *in* Suyatma, 2006).

<i>Source de chitine</i>	<i>Teneur en chitine (%)</i>
Bernacle (<i>Lepas anatifera</i>)	7
Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Crabe araignée (<i>Maia squinado</i>)	16
Homard (<i>Homarus vulgaris</i>)	17
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	25
Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>)	32
Ecrevisse (<i>Astacus fluviatilis</i>)	36
Crevette (<i>Palaemon fabricus</i>)	22
Seiche (<i>Sepia officinalis</i>)	20
Calmar (<i>Loligo vulgaris</i>)	40

Tableau 03 : La composition (%) des carapaces de quelques crustacés (www. Ifrance.com/Kiefer/ ES. Htm).

<i>Composition</i>	<i>Matières sèches</i>			
	<i>Déchets de corps de crevettes</i>	<i>Déchets de tête de crevettes</i>	<i>Déchets de langoustines</i>	<i>Déchets de crabes</i>
<i>Chitine</i>	27	13,5-17,5	11-15	13-15
<i>Protéines, total</i>	40	29-37,5	20-44	30-35
<i>Libres</i>	(28)	(20-26)	-	(18-28)
<i>Liées</i>	(12)	(9-10)	-	(7-12)
<i>Cendre (CaCO₃)</i>	33	25-27	40	50
<i>Matières solubles et autres</i>	0	32,5	4	0-7

B-1-6. Les domaines d'applications

La biocompatibilité de la chitine et sa biodégradabilité microbienne (Voir : La biodégradation de la chitine - Annexe 01) ainsi que sa faible toxicité ont donné de grandes opportunités pour un développement futur de ce biopolymère. Il est donc d'un grand intérêt pas seulement comme étant une sous-ressource utilisable mais aussi comme un nouveau bio-matériau fonctionnel de grande potentialité dans divers domaines. (Kumar, 2004 ; Hirano, 1996 *in* Chandra Sharma, 2009).

La chitine est donc largement utilisée dans divers domaines compte tenu de ses propriétés d'agent antibactérien, d'agent antifongique, de stimulateur immunitaire, etc. (Stewart ; Noyes-Hull, 2010 *in* Légaré Bilodeau, 2011). Elle trouve des applications dans des domaines tels l'agroalimentaire, l'environnement et la médecine. Des exemples d'applications concrètes sont l'assainissement des eaux usées, la production de cosmétique et la lutte contre le cancer. À l'heure actuelle, le Japon est chef de file dans la production et l'utilisation de la chitine et aussi du chitosane (Marquis-Duval, 2008 *in* Légaré Bilodeau, 2011).

Tableau 04 : Principales applications reliées à la chitine (Hirano, 1989 ; Kifune, 1992 ; Mathur ; Narang , 1990 ; Aiba *et al*, 1986 ; McCormick ; Anderson, 1984 ; Tanioka *et al*, 1992 *in* Poirier, 2000).

Polymère	Principales applications
<u>Chitine</u>	<ul style="list-style-type: none"> -Fabrication de peau artificielle -Fibre pour sutures biodégradables -Substrat pour l'immobilisation de cellules microbiennes ou d'enzymes -Membranes pour la dialyse -Fongicide -Fertilisant -Contrôleur de mobilité de pesticides -Fabrication de papier -Fibre fortifiante pour la fabrication de papier. -Fibre textile (augmente l'affinité des tissus pour certains pigments. -Fabrication de vibreur pour enceinte acoustique -Supplément alimentaire (favorise l'absorption de protéines).

B-1-7. Chitosane : Principal dérivé de la chitine

La structure très cristalline de la chitine la rend soluble que dans peu de solvants. De ce fait est née l'idée de préparer de nombreux dérivés dans le but principal d'améliorer la solubilité, soit par dépolymérisation ou par désacétylation (Voir : Les principaux dérivés de la chitine – Annexe 01). Le plus important de ces dérivés est le chitosane, obtenu en désacétylant la molécule de chitine (*Figure 08*).

La chitine est généralement utilisée comme matière première pour la production des chitosanes, des chito-oligosaccharides et des glucosamines.

Aujourd'hui, l'augmentation du nombre de produits utiles dérivés à partir de la chitine, joue un rôle majeur dans le développement commercial (Sandford, 2002 *in* Rødde et al., 2008).

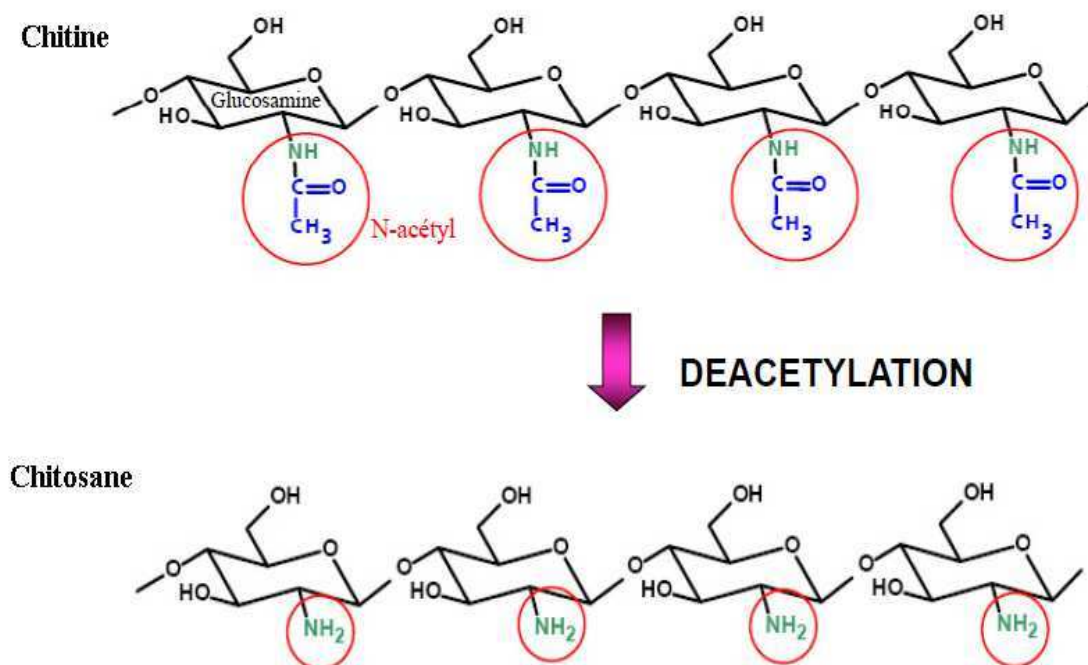


Figure 08 : Chitosane, produit déacétylé de la chitine

B-1-7-1. Définition

Le chitosane est un aminopolysaccharide d'origine biologique (*figure 09*) : C'est un copolymère linéaire composé d'unités de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine (Crini et al., 2009). Il est obtenu principalement par une désacétylation (partielle) de la molécule de chitine à l'état solide sous des conditions alcalines (concentré en NaOH) ou par une hydrolyse enzymatique en présence de la chitine déacétylase.

Le chitosane est principalement caractérisé par son degré d'acétylation (DA) ou, selon les auteurs par son degré de désacétylation (DD) (Kurita, 2006 ; Roberts, 1992 *in* Crini et al., 2009).

En raison de la morphologie semi-cristalline de la chitine, les chitosanes produits par une réaction de désacétylation à l'état solide ont une distribution hétérogène des groupes acétyles tout au long des chaînes (Rinaudo, 2006).

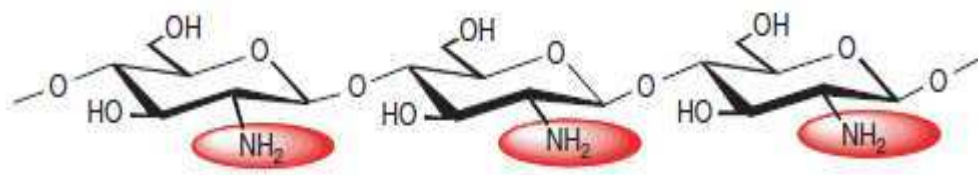


Figure 09: Structure chimique du chitosane (Tokura et Tamura, 2007).

B-1-7-2. Source et origine

Le chitosane est une substance peu répandue dans la nature. Il est présent dans la paroi cellulaire de quelques micro-organismes fongiques (champignons, zygomycètes) et dans le mycélium de *Mucor roxii*, *Rhizopus oryzae* et *absidia coerulea*, et n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (par exemple la paroi abdominale des reines de termites). Il n'y a donc pas de source primaire de chitosane exploitable, la production est issue par la transformation des déchets de la pêche. La source majeure du chitosane vendu commercialement provient, en effet de la désacétylation de la chitine (Crini et al, 2009).

B-1-7-3. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés du chitosane qui vont suivre sont très importantes du fait qu'elles contrôlent ses applications dans le domaine de traitement des effluents métallifères :

B-1-7-3-1. Solubilité du chitosane

Le chitosane est une grosse molécule (1000 à 2000 kDa, 5000 résidus) qui forme des solutions visqueuses (Dutta et al, 2004). Le chitosane commercial existe sous la forme d'une poudre insoluble dans l'eau. La solubilité du chitosane a lieu en milieu acide dilué par protonation des groupements aminés du chitosane qui participent à un équilibre acido-basique défini par le couple suivant (Ma, 2010) :



Les facteurs qui influencent la solubilité du chitosane sont :

- Le type et la concentration d'acide (Rinaudo *et al.*, 1999 *in* Lin Teng Shee, 2007).
- La force ionique du milieu (Onsoyen et Skaugrud, 1990 *in* Lin Teng Shee, 2007).
- Le degré d'acétylation du chitosane (Varum *et al.*, 1994 *in* Lin Teng Shee, 2007).

B-1-7-3-2. Degré d'acétylation

Le degré d'acétylation (DA) ou le degré de déacétylation (DD) est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane car sa solubilité dépend de son degré d'acétylation. Lorsque le DA est de 50% ou moins, le polymère devient soluble dans l'eau du à la protonation des groupements $-NH_2$ des unités de glucosamine. (Liu *et al.*, 2006 *in* Barwin Vino, 2011).

Cependant, le fait d'avoir un degré d'acétylation fixé à 50 % modifie les propriétés physico-chimiques du chitosane; de plus, la majorité du chitosane disponible sur le marché présente plutôt un degré d'acétylation inférieure à 35 % (Ravi Kumar, 2000 *in* Lin Teng Shee, 2007). Ce degré de désacétylation peut être fixé selon le domaine d'application du chitosane (Voir : Degré de déacétylation du chitosane pour différentes applications – Annexe 01) Ce degré d'acétylation n'influence pas seulement les caractéristiques physico-chimiques du chitosane ne sont pas les seules affectées par le niveau de désacétylation, il y a aussi sa biodégradabilité (Sannan *et al* 1976 ; Varum *et al* 1994 *in* Barwin Vino, 2011) et sa fonction bioactive ; plus il est acétylé, moins il possède une bioactivité (Kim *et al.*, 2008 *in* Randriamahatody, 2011).

B-1-7-3-3. Poids moléculaire

Le chitosane est un polymère qui peut atteindre des poids moléculaires (PM) élevés, atteignant jusqu'à 1-3 MDa dans le cas des produits obtenus par des processus contrôlés d'extraction et de désacétylation. Dans le cas du chitosane commercial pour des applications dans le domaine du traitement des eaux, le poids moléculaire est généralement plus faible (compris entre 100 et 500 KDa) (Schatz *et al.*, 2003 *in* Crini et Badot, 2007).

B-1-7-4. Les Applications du chitosane

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques utilisables dans de nombreuses applications industrielles, médicales et environnementales (Aiba *et al.*, 1985; Dautzenberg *et al.*, 1994; Hirano, 1989 ; Muzzarelli, 1996 *in* Truong *et al.*, 2007) (*Tableau 05*). Il possède des propriétés antibactériennes et antifongiques pouvant être mises à profit tant en agriculture qu'en alimentation (No *et al.*, 2002, Shanidi *et al.*, 1999). Des films à base de chitosane peuvent être appliqués sur des aliments afin de préserver leur intégrité (de Britto *et de* Assis, 2007). Le chitosane sert aussi comme chélateur de métaux (Gamage *et* Shahidi, 2007), de gras et d'autres matières organiques (Synowiecki *et* Al-Khateeb, 2003). En ce qui concerne le mécanisme de chélation des cations métalliques il s'explique par la présence du doublet d'électrons libres de l'azote des groupements aminés (Guibal, 2004 *in* Lin Teng Shee, 2007).

Tableau 05 : Principales applications du chitosane (d'après Rinaudo, 2006 et Shahidi *et al.*, 1999 *in* Lin Teng Shee, 2007).

<i>Domaines</i>	<i>Applications</i>
<i>Agriculture</i>	<ul style="list-style-type: none"> -Mécanisme de défense dans les plantes Stimulation de la croissance des plantes Enrobage de graines. - Relargage de fertilisants et nutriments dans le sol.
<i>Eau et traitement de l'eau</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Flocculant pour clarifier l'eau. - Piégeage des ions métalliques, pesticides et colorants. - Polymère écologique.
<i>Alimentation et boissons</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Fibre alimentaire. - Effet hypocholestérolémiant. - Conservateur alimentaire. - Épaississant et stabilisant pour sauces.

	<ul style="list-style-type: none"> - Agent émulsifiant - Film alimentaire (contrôle de l'humidité entre différentes parties d'un aliment) - Enrobage de fruits (protection antifongique et antibactérien)
<i>Cosmétique et articles de toilette</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Maintien de l'humidité de la peau - Traitement de l'acné - Améliore la souplesse des cheveux - Réduit l'électricité statique dans les cheveux - Hygiène buccale (dentifrice, gomme à mâcher)
<i>Biopharmaceutique et biotechnologie</i>	<p>Anticoagulant et hémostatique</p> <p>Bactériostatique et antitumoral</p> <p>Cicatrisation de blessures</p> <p>Encapsulation et libération contrôlée de nutraceutiques</p> <p>Immobilisation d'enzymes</p>

B-2. La crevette : *Parapenaeus longirostris* : Source de chitine

B-2-1. Description générale

Parapenaeus longirostris (Lucas, 1846), appartenant au grand groupe des Péneides est nommée crevette rose du large par la FAO, elle représente l'une des plus communes espèces de la pêcherie méditerranéenne (Ragonese et al, 2006 in Benkabouche-Bekadja, 2009). Sa capture au niveau mondial en fonction des années est représentée dans le *tableau 06*:

Tableau 06 : Capture de *Parapenaeus longirostris* en fonction des années

Année	Capture (tonnes)
1965	12700
1975	18099
1985	39896
1995	15833
2005	19938

Source : FAO, 2007.

Parapenaeus longirostris (figure 10) appartient, parmi les crustacés, à l'ordre des Décapodes Natantia et à la famille des Pénéidés. Cette crevette est désignée par *deep-water pink shrimp* en Angleterre, *Gamba de altura* en Espagne et *crevette rose du large* en France. En Algérie, elle est communément appelée *crevette blanche*.

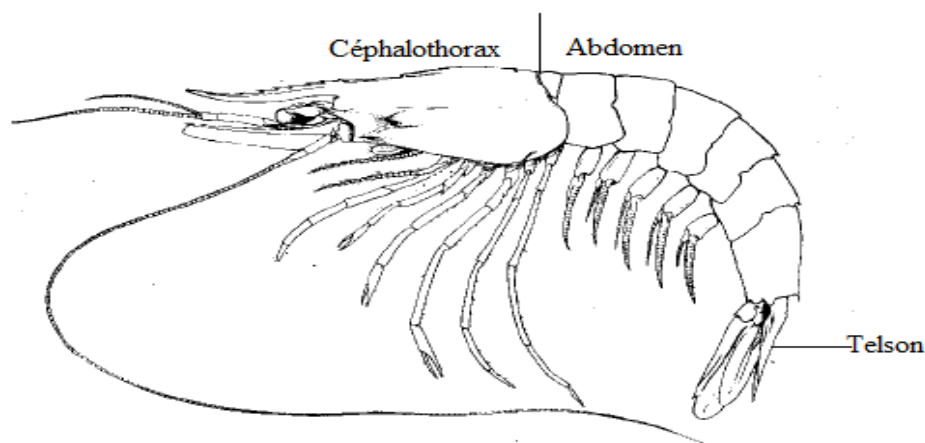


Figure 10: Schéma de la crevette rose du large *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1946).

B-2-2. Répartition géographique

P. longirostris possède une large distribution géographique : Atlantique Est en allant du Nord de l'Espagne (Olaso, 1990 *in*) jusqu'au Sud des eaux de l'Angola (Sobrino et Cardenas, 1996 ; Crosnier et Forest, 1973 ; Holthuis, 1980) aussi dans toute la Méditerranée et ses mers adjacentes (mer Tyrrhénienne, mer Adriatique, mer Egée et mer de Marmara) (Maurin, 1960 ; Massuti, 1963 ; Audouin, 1965 ; Koukouras et Kattulas, 1974 ; Holthuis, 1980 *in* Kapiris, 2004).

Elle est considérée comme étant l'espèce commerciale la plus importante des côtes méditerranéennes de l'Espagne, de la France, de l'Italie. Aussi en Algérie, en

Tunisie, en Grèce et en Turquie l'espèce est d'une valeur commerciale même à petite échelle.

B-2-3.Répartition bathymétrique

En ce qui concerne la répartition bathymétrique générale de l'espèce, la profondeur maximale où est pêchée l'espèce est de 700 m et le minimum est de 20, mais généralement cette crevette a une préférence située entre 150 et 400m (Holthuis, 1980 *in* Öztürk, 2009).

Pour la Méditerranée, en Afrique du Nord, la répartition bathymétrique de *P. longirostris* est comprise entre 70 et 400 mètres avec une grande abondance entre 100 et 300 mètres (Heldt, 1954 *in* Nouar, 1985).

B-2-4.Répartition de l'espèce en Algérie.

Parapenaeus longirostris est présente sur l'ensemble des côtes algériennes entre 150 et 400 mètres avec une plus grande abondance dans la région de Bougie (Maurin, 1962 *in* Nouar, 1985). Elle est la forme la plus dominante de l'Ouest algérien, entre 200 et 400 mètres de profondeur. (Gruvel, 1926 *in* Nouar, 1985).

B-2-5. Pêche de l'espèce en Méditerranée

La crevette rose fait l'objet de pêche artisanale au chalut dans toute la Méditerranée. Cette activité revêt une grande importance économique en Italie (2500 à 3000 tonnes pour la Sicile), en Espagne, au Maroc, en Algérie, en Tunisie et à chypre. En France cette crevette est très faiblement représentée dans les captures et peut même être considérée comme rare dans le Golfe du Lyon.

B -2-6. Pêche de l'espèce en Algérie

En Algérie, les captures de crustacés sont composées de 90 % de crevettes. Selon les statistiques officielles des services de pêche (DPRH, 2007 *in* Benkabouche-Bekadja et al., 2009). Si parmi les crevettes, *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) prend la première place avec 76% de la production totale de crevettes (Nouar, 1985 *in* Benkabouche- Bekadja et al., 2009) d'autres espèces, d'après les campagnes expérimentales, effectuées en février 2003 et 2004 le long de la côte algérienne sont,

par leur qualité et leur abondance, susceptibles d'intérêt, c'est le cas de *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846). Elle représente une des plus communes espèces de la pêcherie méditerranéenne (Ragonese ; Bianchini, 2006 *in* Benkabouche- Bekadja et al., 2009). Sur le plan biologique et de la pêche, les travaux concernant la crevette blanche d'eau profonde, sont peu nombreux et les données sont fragmentaires.

C- Pollution des eaux par les métaux lourds

C-1. Généralités sur les métaux lourds

C-1-1. Définition générale

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/cm^3 (Voir : *Figure 54* - Les métaux lourds dans le tableau périodique – Annexe 02) (Adriano, 2001 *in* Huynh, 2009).

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques :

- Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques (Loué, 1993 *in* Huynh, 2009). Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil.
- Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule.

Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement (Baker et Walker, 1989 *in* Huynh, 2009) et une augmentation de leur teneur résulte généralement d'une activité humaine (Bouvet, 2004).

C-1-2. Origine de la contamination des eaux par les métaux lourds

Le problème principal avec les métaux lourds c'est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent dans leur milieu aqueux (mers, cours d'eaux...etc).

Leur présence dans les eaux peut être due à des facteurs naturels ou anthropogéniques (*Tableau 07*):

Tableau 07 : Sources principales des métaux lourds (Gombert et al, 2005).

<i>Les sources naturelles</i>	<i>Les sources anthropiques</i>
Les volcans	La combustion de combustibles fossiles
Erosion de la croûte terrestre	L'extraction de minerais
Les feux de forêt	La métallurgie
Emissions biogéniques issues de la végétation	L'incinération des déchets ménagers
Les embruns marins	Les engrais et les pesticides

Dans cette étude quatre métaux lourds sont traités : Plomb, zinc, cadmium et nickel, le *tableau 08* résume leurs principales sources (naturelles et anthropiques) qui sont à l'origine de la contamination des milieux aquatiques et terrestres.

Tableau 08: Origine (naturelles et anthropiques) du plomb, zinc, cadmium et nickel (Poey et Philibert, 2000)

Métal	Sources naturelles (minerais)	Sources anthropiques
<u>Plomb</u>	Galène (PbS), litharge (PbO), minium (Pb ₃ O ₄).	Industrie, mines, plomberie, charbon, essence
<u>Zinc</u>	Blende (ZnS).	Déchets industriels, plomberie
<u>Cadmium</u>	Minerais de zinc et de plomb dans lesquels il se trouve sous forme de sulfures.	Extraction et fonderie du plomb et du zinc, décharges industrielles, déchets miniers
<u>Nickel</u>	Pentlandite [(Fe,Ni) ₉ S ₈] , garnierite [3(Mg,Ni)O,2SiO ₂ ,2H ₂ O], nicolite (NiAs), millerite (NiS).	Industrie et mine

C-1-3. Propriétés physico-chimiques

C-1-3-1. Le plomb

Le plomb est un métal gris bleuté, malléable et ductile (Bourgoin, 2007). Dans le milieu aquatique, le plomb a tendance à être éliminé de la colonne d'eau en migrant vers les sédiments par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure) et réaction avec les ions hydriques et les oxydes de manganèse, mais la quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH (HSDB, 2000 *in* INERIS, 2003). Les composés inorganiques du plomb ne sont pas volatils (INERIS, 2003).

C-1-3-2. Le zinc

La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg. En tant que métal cationique, l'adsorption de Zn augmente avec le pH. Le zinc s'hydrolyse à $\text{pH} > 7,7$ et les espèces hydrolysées sont fortement adsorbées sur les surfaces des solides. Cependant, le zinc peut également former des complexes avec les ligands organiques et inorganiques ce qui diminue les réactions d'adsorption (INERIS, 2006).

C-1-3-3. Cadmium

Le cadmium est un métal blanc-bleuâtre, mou et très malléable. Il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Le cadmium et ses composés ne sont pas ou très peu volatils. Dans l'atmosphère, le cadmium est présent essentiellement sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium. L'oxyde et le sulfure de cadmium sont pratiquement insolubles dans l'eau. Le sulfate, le nitrate et le chlorure de cadmium sont au contraire très solubles dans l'eau. (INRS, 1997 ; INERIS, 2005 *in* Hoenner, 2006).

C-1-3-4. Nickel

Le nickel peut se présenter sous la forme massive d'un métal blanc-bleuâtre, brillant, malléable et ductile ou sous la forme d'une poudre grise (« nickel chimique »). (INERIS, 1992 *in* Hoenner, 2006)

Le nickel existe sous plusieurs degrés d'oxydation (0, +I, +II, +III, +IV), dont le plus courant est le nickel +II. Ses espèces les plus fréquentes sont le nickel métallique Ni, les sulfures de nickel (le monosulfure NiS et le sous-sulfure Ni₃S₂), l'oxyde de nickel (NiO), l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)₂), le carbonate de nickel (NiCO₃), les silicates de nickel et des composés solubles dans l'eau (sulfate, chlorure, nitrate). (Perdrix, 2000 *in* Hoenner, 2006).

Dans l'atmosphère, le nickel est présent sous forme particulaire. Des formes volatiles, telles que le nickel carbonyle Ni(CO)₄, peuvent exister mais sont considérées comme instables. (Perdrix, 2000 *in* Hoenner, 2006).





C-1-4. Toxicité des métaux lourds

Il existe deux types de métaux ; essentiels et non essentiels (*Tableau 09*). On entend par métaux essentiels tout élément dont l'organisme a besoin dans des concentrations bien déterminées, s'il veut vivre normalement et qui doivent lui être fournis par la nourriture. Ces éléments peuvent être toxiques s'ils dépassent le seuil de tolérance c'est-à-dire existence d'un excès.

Les métaux non essentiels, par contre eux, perturbent souvent le cours des réactions métaboliques, même à l'état de trace, à l'exception de faibles doses tolérables, de tels métaux ont souvent un effet très toxique (Blieffert et Perraud, 2001).

Tableau 09: Classement de quelques métaux d'après leur toxicité (Blieffert et Perraud, 2001).

<i>Non critique</i>	<i>Toxique et relativement disponible</i>	<i>Toxique mais peu soluble</i>
Na	Be	Ti

K	Co	Hf
Mg		Zr
Ca	Cu	W
H		Nb
O	Sn	Ta
N	As	Re
C	Se	Ga
P	Te	La
Fe		Os
S	Ag	Rh
Cl		Ir
Br	Pt	Ru
F	Au	Ba

La toxicité aiguë d'un métal dépend de plusieurs facteurs :

- ✓ De la forme dans laquelle l'élément se trouve (par exemple le nombre d'oxydation en tant que composé organométallique).
- ✓ De la manière dont il est absorbé (par inhalation ou par voie orale).
- ✓ Du type d'organisme dans lequel il se trouve (animal, végétal), de son âge et son état de développement et de la concentration à certains endroits déterminés du corps. (Blieffert et Perraud, 2001).

C-1-5. Toxicité et spéciation chimique en milieu aqueux

Par définition générale, la spéciation chimique est la distinction entre les différentes formes chimiques possibles (espèces chimiques) d'un élément. Par exemple on distingue entre les différentes formes d'oxydo-réduction. (Sigg, 2000).

Dans un milieu aquatique les éléments métalliques se trouvent en contact avec des ligands (organiques et inorganiques) donnant ainsi naissance à des complexes (Gilbin, 2001). Ces phénomènes de complexation faisant intervenir les métaux sont gouvernés par un ensemble de paramètres physico-chimiques. Ceux-ci modifient la spéciation chimique de ces métaux, c'est à dire qu'ils influent sur la répartition des

différentes formes chimiques métalliques, mais agissent également sur l'assimilation par les organismes vivants. Parmi ces paramètres, on peut citer (INERIS, 2004):

- Le potentiel hydrogène pH.
- Le potentiel d'oxydoréduction REDOX.
- La quantité de ligands disponible (aussi appelée capacité complexante).

Les effets des éléments traces sur les organismes vivants dépendent essentiellement de la forme ou espèce chimique sur laquelle ils sont présents dans le milieu naturel. De même la spéciation chimique est à la base du devenir des métaux traces dans les eaux (Sigg, 2000).

En effet, le taux d'absorption par le corps humain est souvent directement lié à la forme chimique et notamment à la solubilité de l'espèce chimique considérée (Ettler et al. 2005 in Sammut, 2007). De ce fait, il est important de connaître la spéciation des éléments potentiellement toxiques dans les poussières en suspension afin de mieux évaluer leur toxicité.

Par ailleurs, un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (par physisorption ou chimisorption) (*Figure 11*) sera plus rapidement mis en solution et donc pourra présenter davantage de risque de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau (Sammut, 2007).

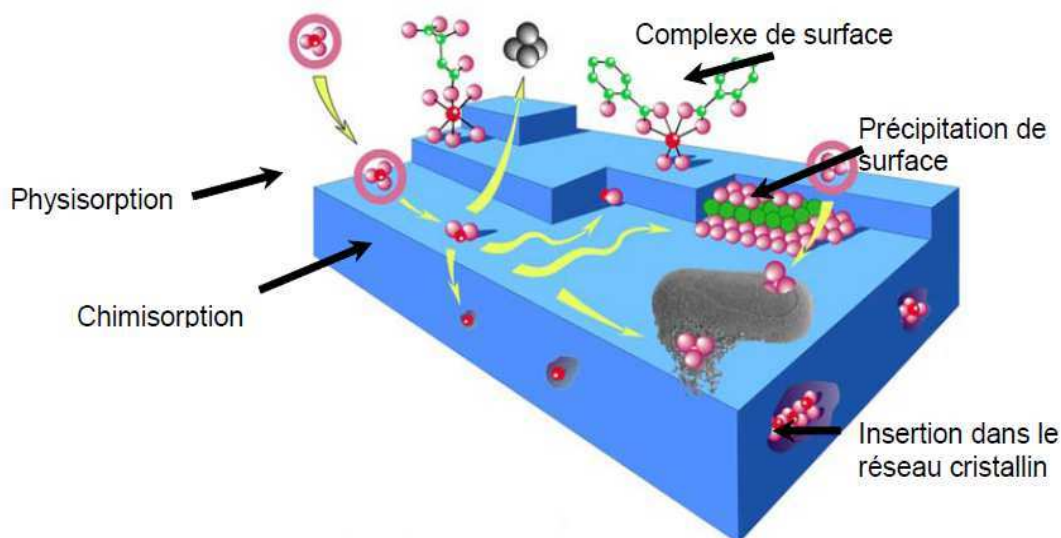


Figure 11: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Ankudinov et al., in Sammut, 2007).

C-1-6. Normes et réglementations

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), selon sa directive de 2004, recommande des concentrations en métaux lourds inférieures ou égales aux limites de qualité définies dans le *tableau 10* qui suit :

Tableau 10: Concentrations en métaux définissant les limites de qualité d'une eau potable (OMS) (Sirven, 2006).

<i>Elément</i>	<i>Teneur maximale recommandée (µg/l)</i>
Plomb (Pb)	10
Cadmium (Cd)	3
Zinc (Zn)	<u>Non précisée</u> Pas d'effets néfastes sur la santé observés pour les teneurs généralement mesurées dans l'eau destinée à la consommation
Nickel (Ni)	20

C-2. Biosorption des métaux lourds par la chitine et le chitosane

L'adsorption fait partie des procédés qui rentrent dans le second traitement des effluents permettant ainsi d'atteindre les seuils de rejets admissibles. Cette technique met en œuvre une panoplie de matériaux tels que le charbon actif, les adsorbants minéraux (silice, zéolithes...) ou bioadsorbant. (Vincent et Guibal *in* Crini 2007).

La chitine, biomatériau très abondant dans la nature, a été largement utilisée dans les cosmétiques, additifs alimentaires du fait qu'elle soit non toxique et moins coûteuse. Muzzarelli *et al.*, ont montré la performance d'adsorption de la chitine qui est essentiellement due à la présence du groupe acétamide. Il a été démontré aussi que quelques dérivés comme le chitosane avaient la même propriété (Muzzarelli, 1973, 1985; Muzzarelli *et al.*, 1986 *in* Moattar et Hayeripour, 2004).

Ces deux biopolymères ont été largement utilisés en tant qu'adsorbants pour l'élimination des métaux lourds dans les milieux aqueux. La carapace de crabe dont la capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques a été évaluée, et celle-ci contient

environ 26,65% de chitine. Et la capacité maximale d'adsorption a été évaluée de 243,9 mg.g⁻¹ vis-à-vis du cuivre (Vijayaraghavan *et al.*, 2006, *in* Joseph, 2009). Cependant, le dérivé majeur de la chitine, le chitosane est le plus utilisé car il représente une grande potentialité d'adsorption pour les métaux lourds et ceci est dû essentiellement à (Bhatnagar et Sillanpää, 2009) :

- Sa grande hydrophilie due au grand nombre des groupes hydroxyles des unités de glucose.
- Présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels dont le groupe amine NH₂- réactif qui se lie sélectivement avec pratiquement tous les métaux de transition du groupe III mais ne forme pas de complexes avec les ions métalliques du groupe I et II (Muzzarelli, 1973 *in* Jeon et Höll, 2003).
- La grande réactivité chimique de ces groupes.
- La structure chimique flexible de la chaîne du polymère.

D- Elimination des métaux lourds en solution par adsorption

D-1. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées « adsorbat », se fixent à la surface d'un solide appelé « adsorbant ». Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (Reungoat, 2007) :

La physisorption est due aux forces faibles de Van Der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface. L'adsorption est réversible, et elle n'implique aucune énergie d'activation (Landolt, 1997) la désorption dans ce cas peut être totale (Reungoat, 2007).

Lorsque l'adsorbat est retenu par des forces analogues à celles qui interviennent lors d'une réaction chimique on est donc face à une adsorption de type chimique (Raouf, 1998). Ces liaisons mises en jeu sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques. Elles sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile (Reungoat, 2007).

L'adsorption est actuellement l'une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer complexes et purifier des liquides et des gaz dans des domaines

variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales (Crini et Badot, 2007).

D-1-2. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Il est possible de distinguer entre les deux types d'adsorption en prenant en compte quelques critères (*Tableau 11*):

Tableau 11 : Critères de différenciation entre adsorption physique et chimique (Gherbi, 2008).

	<i>Chimisorption</i>	<i>physisorption</i>
<u>Nature des forces</u>	Réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons.	Forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules.
<u>Chaleur d'adsorption</u>	Rarement inférieure à 20 kcal/mole. Elle est de quelques dizaines de kcal/mole.	Chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 kcals, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcal peuvent être trouvées.
<u>Vitesse d'adsorption et désorption</u>	Comme beaucoup de processus chimiques, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.	Très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.

<u>Réversibilité</u>	Peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité de ce phénomène.	Réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat
----------------------	--	---

D-2. Définition générale de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants.

En effet, nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces biomatériaux, largement disponibles à faible coût, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants et des cations métalliques (Joseph, 2009).

D-2-1. Définition et origines des biosorbants

Les termes biosorbant ou bioadsorbant sont « réservés » à des solides issus du monde du vivant comme les biopolymères, les algues ou encore la biomasse d'origine fongique (Crini et Badot, 2007). Ces biosorbants sont constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, la chitine, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc...

Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche (Joseph, 2009).

D-2-1-1. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé (Joseph, 2009). Les biosorbants ont ainsi attiré l'attention de nombreux chercheurs au cours des dernières décennies, mettant à profit une grande diversité de matériaux issus du vivant (Crini et Badot, 2007).

La chitine et le chitosane font partie des biosorbants les plus demandés sur le marché. Leur récupération à partir des résidus de crevettes issues de l'industrie agro-alimentaire semble être une des voies de gestion des déchets les plus profitables (Marquis-Duval, 2008).

D-2-2. Facteurs influençant la biosorption des métaux lourds

Les facteurs majeurs qui affectent le processus de biosorption sont :

(1) La concentration initiale en métal :

Les fortes concentrations initiales en micropolluant augmente la quantité adsorbée par unité de biomasse mais entraîne par contre une diminution du rendement d'élimination (Park et *al.*, 2010).

(2) La concentration de la biomasse dans la solution :

La concentration de la biomasse dans la solution semble influencer la fixation spécifique; pour de faible valeurs de la concentration de la biomasse induit une interférence entre les liaisons des sites.

(2) Le Potentiel hydrogène (pH) :

le pH semble être le paramètre le plus important dans un processus de biosorption ; il affecte la chimie du métal dans la solution, l'activité des groupes fonctionnels dans la biomasse et la compétition des ions métalliques (Friis et Kheit, 1998 ; Glaun et *al.*, 1987 in Das et *al.*, 2008).

(4) La température :

Selon Aksu et *al.*, 1992, (Aksu et *al.*, 1992 in Park et *al.*, 2010). La température n'influence pas le processus de biosorption entre 20°C et 35°C. Cependant son augmentation induit une amélioration de la fixation du métal en jouant sur l'activité de surface et l'énergie cinétique de l'adsorbat.

(5) La présence d'autres polluants dans la solution :

La coexistence des polluants « cibles » ainsi que d'autres ions entraîne la formation de complexes reliant ces deux derniers ou encore une compétition pour l'occupation des sites actifs disponibles (Park et *al.*, 2010).

D-3. Mécanisme et cinétique d'adsorption

A l'échelle moléculaire le phénomène d'adsorption comprend cinétiquement trois principales étapes (*Figure 12*), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité. Les étapes du mécanisme d'adsorption peuvent être définissables comme suit :

(1) La diffusion à travers le film externe :

Dite aussi « diffusion externe », implique le transport par diffusion du matériel à travers le liquide stagnant du film vers l'entrée des pores. (Keleşoğlu, 2007).

(2) Transport des pores :

Dite aussi « diffusion intra-particulaire », entraîne le transport du matériel pour être adsorbé à travers les pores par une combinaison de la diffusion moléculaire à travers le pore liquide et/ou par diffusion tout au long de la surface de l'adsorbant. (Keleşoğlu, 2007).

(3) Adsorption :

Dite aussi « réaction de surface », engendre l'attachement de l'adsorbat sur l'adsorbant au niveau des sites accessibles (Metcalf et Eddy, 2003 in Keleşoğlu, 2007).

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intra-particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption (Al mardini, 2006).

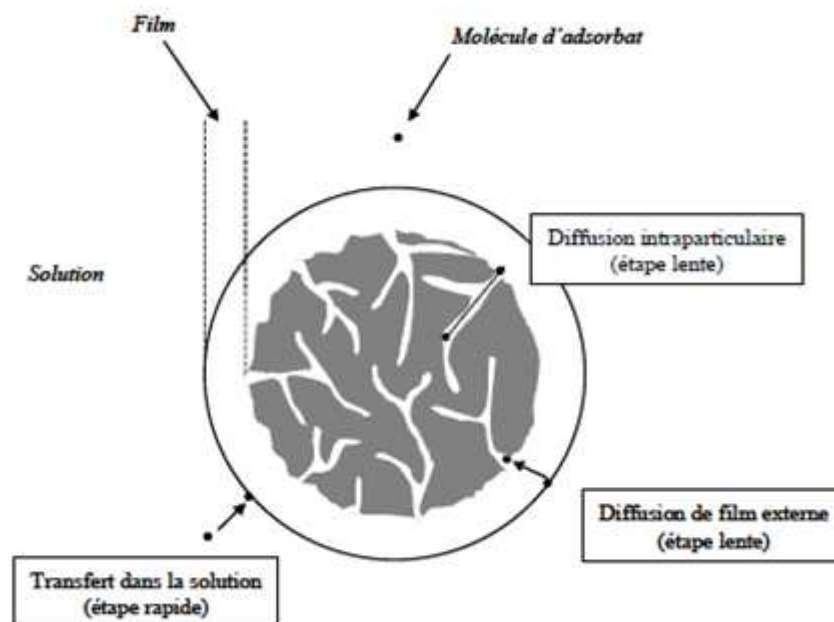


Figure 12 : Les principales étapes de l'adsorption (exemple du charbon actif)

(D'après Knappe et Snoeyink, 1995 in Al mardini, 2006)

D-4. Les modes de biosorption

Deux grandes catégories de processus d'adsorption peuvent être distinguées :

- Adsorption par formation d'une liaison covalente entre le métal et les groupes

-OH terminaux de la surface du solide.

- Adsorption par échange d'ions.

La première catégorie prédomine dans les solides dont les surfaces présentent des groupes -OH (groupe hydroxyde) terminaux.

La seconde catégorie prédomine dans les solides qui possèdent des sites d'échange, principalement les argiles.

Dans le cas de l'adsorption par formation de liaisons covalentes, l'affinité relative de la surface d'un solide pour un cation d'élément trace métallique libre augmente avec la tendance du cation à former des liaisons fortes avec l'oxygène. En effet, le processus d'adsorption est une complexation des groupes -OH terminaux des surfaces du solide avec l'élément. Cette réaction est analogue à la réaction d'hydrolyse d'un métal lourd (*Figure 13*) par l'eau, la seule différence étant qu' au lieu d'avoir une liaison H^+ au niveau du OH^- (groupe qui coordonne le cation), dans le cas des réactions d'adsorption le groupe OH^- forme à l'origine une liaison avec le solide. (INERIS, 2006).

- Réaction d'hydrolyse :



- Adsorption sur une surface solide :



La tendance d'un élément donné à être adsorbé sur une surface dépend dans une certaine mesure de sa tendance à être hydrolysé.

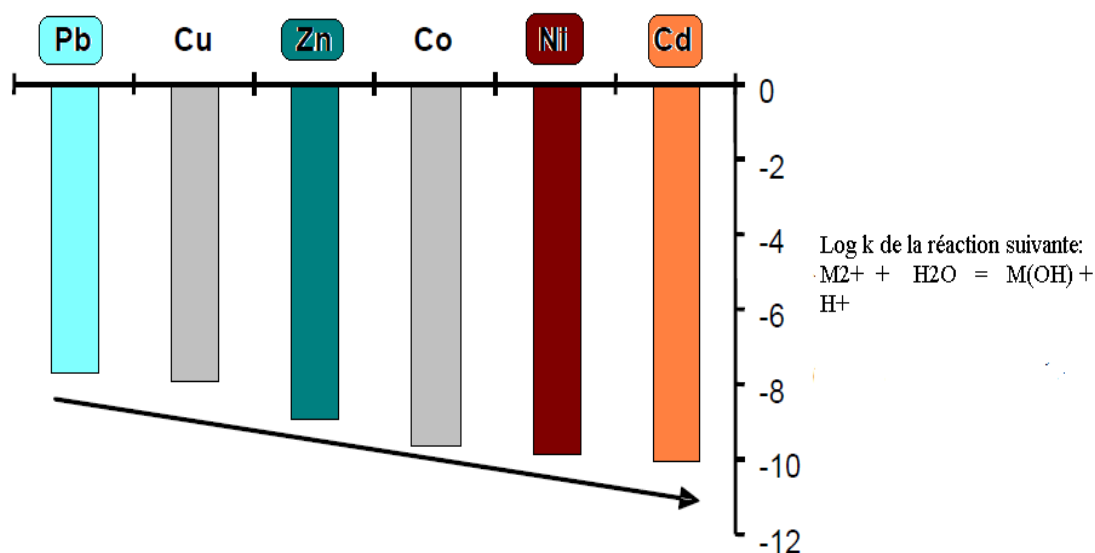


Figure 13: Tendance à l'hydrolyse de quelques métaux lourds.

D-5. Les isothermes d'équilibre d'adsorption

Tous les systèmes (adsorbant/adsorbat) ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les équilibres d'adsorption qui décrivent le comportement du couple (adsorbant/adsorbat) sont appelés couramment isothermes d'adsorption car ils sont réalisés expérimentalement à une température fixée (Antonini *in* Moletta, 2006).

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante (Barka, 2008) (*Equation 04*):

$$q = f(c) \dots\dots\dots(4)$$

Où q et C représentent respectivement les concentrations de l'adsorbat en phase adsorbée et dans la phase fluide (Gaz ou liquide) environnante (Kader, 2008).

D-6. Les lois de l'adsorption

D-6-1. Les isothermes d'équilibre en système mono-soluté

Les lois gouvernant l'adsorption des corps dissous dérivent de la relation de Gibbs (*équation 5*) :

$$T = - (C/RT) (d\sigma/dC) \dots\dots\dots(5)$$

T étant le nombre de molécules fixées par unité de surface, C la concentration moyenne de soluté, $d\sigma$ la variation de tension superficielle du solvant en fonction de la concentration de soluté., R : Constante des gaz parfaits et T : la température du fluide

L'interaction à température constante, de la relation différentielle de Gibbs conduit aux lois ou aux modèles isothermiques résumés dans le *tableau 12* :

Tableau 12 : Représentation des modèles d'isothermes les plus utilisés dans la littérature.

<i>Modèle</i>	<i>Equation linéaire</i>	<i>Références</i>
<i>Modèle à deux paramètres</i>		
<i>freundlich</i>	$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + (\ln(C_e)/n)$	Ken-Sen et al., 2001 in Dada et al., 2012.
<i>Langmuir</i>	1 $C_e/Q_e = (1/K_L * Q_m) + (C_e/Q_m)$	Hamdaoui et Naffrechoux, 2007 in Al mardini, 2008.
	2 $1/Q_e = (1/K_L * Q_m) * (1/C_e) + 1/Q_m$	Hamdaoui et Naffrechoux, 2007 in Al mardini, 2008.
	3 $Q_e = Q_m - (1/K_L) * (Q_e/C_e)$	Al mardini, 2008.
	4 $Q_e/C_e = K_L * Q_m - K_L * Q_e$	Al mardini, 2008.
<i>Temkin</i>	$Q_e = Q_m * \ln(K_T) + Q_m * \ln(C_e)$	Ken-Sen et al., 2001 in Dada et al., 2012.
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - D * [R * T * \ln(1 + 1/C_e)]^2$	Shawabkeh et al., 2003 ; Toshiguki et al., 2003 in Dada et al., 2012.
<i>Modèle à trois paramètres</i>		
<i>Koble-Corrigan</i>	$1/Q_e = (1/A * C_e^m) + (B/A)$	Liu et al., 2012

D-6-2. La cinétique d'adsorption

Les lois précédentes se rapportent aux états d'équilibre c'est-à-dire à la limite qui ne peut être dépassée pour la concentration du soluté adsorbé si on laisse tout le temps aux processus de se dérouler jusqu'à leur fin. Mais il y a un autre aspect celui de la vitesse de déroulement des processus avant que ne soit arrivé leur terme, c'est-à-dire la cinétique d'adsorption.

La cinétique d'adsorption permet d'évaluer la vitesse de transfert globale du micropolluant de la phase liquide vers la phase solide (Ricaurte Ortega, 2009).

On peut y distinguer deux étapes, celle de l'adsorption qui est la première étape suivi d'une phase d'équilibre (palier d'équilibre).

La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption qt (mg/g) en fonction du temps. La capacité d'adsorption au temps t est calculée selon l'équation suivante (équation 6):

$$q_t = (C_o - C_t)V/m \dots\dots\dots(6)$$

C_o et C_t (mol. L^{-1}) représentent les concentrations de l'adsorbant, respectivement à l'état initial et à l'instant t (min) ; V est le volume de la solution (litre), et m représente la masse de l'adsorbant (g).

Les deux étapes citées ci-dessus gouvernant la cinétique d'adsorption sont schématisées grâce à de multiples modèles mathématiques. Les modèles les plus cités dans la littérature ainsi que les équations dans le *tableau 13*:

Tableau 13: Les modèles cinétiques les plus utilisées dans la littérature.

Modèle	Equation	Références
Premier ordre	$\ln(Q_e/Q_t) = k_1 * t$	Pandey et al., 2010
Pseudo 1er ordre (équation de Lagergren)	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{1p} * t$	(Lagergren, 1898 in Al mardini, 2008).
Second ordre	$(1/Q_t) = (1/Q_e) + k_2 * t$	Pandey et al., 2010.
Pseudo second ordre	1 $t/Q_t = (1/k_{2p} * Q_e^2) + (t/Q_e)$	Kumar, 2006.
	2 $1/Q_t = (1/k_{2p} * Q_e^2) * (1/t) + (1/Q_e)$	Kumar, 2006.
	3 $Q_t = Q_e - (1/k_{2p} * Q_e) * (Q_t/t)$	Kumar, 2006.
	4 $Q_t/t = K_{2p} * Q_e^2 - k_{2p} * Q_e * Q_t$	Kumar, 2006.

D-7. Aspects énergétiques de l'adsorption

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine

distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par l'équation (7) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(7)$$

ΔG : (kJ.mol⁻¹)

ΔS : (kJ. mol⁻¹).

ΔH : (J.mol⁻¹ .K⁻¹).

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. Ces termes enthalpique et entropique varient en fonction de la nature de l'espèce chimique fixée sur le solide (Gherbi, 2008) (Voir : *Tableau 35 – Les paramètres thermodynamiques Paramètres thermodynamiques de biosorption – Annexe 03*).

La faisabilité de la réaction est définie par ΔG (kJ.mol⁻¹) qui correspond à la variation de l'enthalpie libre ou autrement dit la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif (Errais, 2011).

Les paramètres thermodynamiques : (ΔH°), (ΔS°) et (ΔG°) sont calculés à l'aide de l'équation d'Eyring (Laidler et Meiser, 1999 *in* Errais, 2011) :

$$\ln K_d = (\Delta S_a^\circ / R) - (\Delta H_a^\circ / RT) \dots\dots\dots(8)$$

L'équation 9 est issue de l'association de l'équation 8 avec celle de Vant'Hoff :

$$\Delta G = -RT \ln K \dots\dots\dots(9)$$

Le coefficient de distribution de sorption K_d est défini comme étant le rapport entre la quantité du métal fixée (mg.g⁻¹) et la quantité de ce dernier qui reste en solution (mg/l) (Khan et al., 1995 *in* Errais, 2011).

Le tracé de la droite $\ln K = f(1/T)$ permet de déterminer les valeurs de ΔH° (pente de la droite) et de ΔS° (ordonnée à l'origine).

Chapitre II

Matériels et méthodes

A- Echantillons de chitine et chitosane

A-1. Chitine extraite à partir des carapaces de crevettes

A-1-1. Source des carapaces

Les déchets de crevettes (céphalothorax + carapace de l'abdomen), qui vont servir de matière première pour l'isolation de la chitine, ont été collectés dans une poissonnerie « *La Presqu'île* » (Figure 14) qui se trouve à Sidi Yahia (Wilaya d'Alger). Ces crevettes sont généralement pêchées dans la zone de la Madrague.



Figure 14: Poissonnerie « La presqu'île » (Sidi Yahia, Wilaya d'Alger).

Ces déchets appartiennent à l'espèce *Parapenaeus longirostris* (Figure 15), très abondante sur nos côtes, elle est appelée communément crevette blanche (Algérie).



Figure 15 : Crevette blanche : *Parapenaeus longirostris*

A-1-2. Prétraitement des carapaces

Les déchets de carapaces ainsi récupérés ont été emmenés en laboratoire et ont subi un prétraitement qui est nécessaire pour les opérations chimiques d'extraction de la molécule de chitine (chitine α). Après séchage des déchets à l'aide d'un lyophilisateur, ces derniers ont été broyés à l'aide d'un broyeur à couteaux puis tamisés pour séparer les différentes tailles des particules.

A-1-2-1. Lyophilisation

La lyophilisation est reconnue comme étant la méthode de séchage la plus efficace au monde, car elle permet d'éliminer, par procédé physique appelé sublimation, presque la totalité de l'eau (sauf l'eau intracellulaire) contenue dans le biote sans abîmer ses caractéristiques physico-chimiques.

Les carapaces de crevette, déjà congelées, sont mises dans des sachets (petit format) et placées dans les étages du lyophilisateur (*Figure 16*). Une fois la cloche posée, une pompe sous vide va aspirer la totalité de l'air et de ce fait un vide très puissant va se créer, transformant ainsi la glace contenue dans les carapaces à une forme gazeuse.



Figure 16: lyophilisateur de laboratoire

A-1-2-2. Broyage

Après avoir récupéré soigneusement les carapaces sèches du lyophilisateur, ces dernières ont été transformées en poudre à l'aide d'un broyeur à couteau très puissant (Modèle KENWOOD). La vitesse et le temps ont été contrôlés lors de l'opération de broyage dans le but d'avoir une granulométrie très fine.

A-1-2-3. Tamisage

Le tamisage est un procédé qui permet d'avoir des échantillons séparés à différentes fractions granulométriques.

La poudre obtenue par broyage est ainsi traitée à l'aide d'une colonne vibrante munie de tamis (*Figure 17*) dont les dimensions de maillage sont de type AFNOR. Les tamis utilisés dans cette étude ont le maillage suivant: 1000, 800, 630, 500, 400, 315, 200, 100 μm en plus du récipient récupérateur du refus final.

L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une colonne vibrante ou tamiseuse de type RETSH (As 200 Basic) pendant une durée de temps de 30 minutes.

Après tamisage les refus de chaque tamis sont soigneusement récupérés et conservés dans des bocaux en verre.



Figure 17: Tamis en INOX de la colonne vibrante (norme AFNOR).

A-2.Chitine commerciale

Dans cette étude une chitine produite (chitine α) à partir des carapaces de crabe (*Figure 18*) a été utilisée pour la réalisation des essais en batch d'adsorption et mise à l'analyse par FTIR afin d'effectuer une comparaison avec la chitine produite au niveau du laboratoire.



Figure18: Poudre de chitine commerciale issue de carapaces de crabe.

A-3. Etapes d'extraction et d'isolation de la chitine

Dans le but d'obtenir une chitine avec un maximum de pureté il est nécessaire de la séparer de quelques constituants majeurs de la carapace de crevette qui sont les minéraux (dont le carbonate de calcium CaCO_3 qui est le minéral majeur), les protéines et les pigments. Pour cela trois étapes doivent être effectuées au laboratoire :

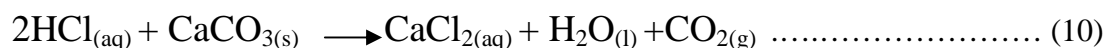
- Une déminéralisation,
- Une déprotéinisation
- Une décoloration ou dépigmentation.

Dans ce travail la fraction granulométrique de $315 \mu\text{m}$ a été choisie pour l'isolation de la chitine. Cette fraction est la plus importante en matière de quantité.

A-3-1. La déminéralisation

Cette étape consiste à éliminer au maximum les sels minéraux constituant la carapace de crevette et pouvant être en association avec la chitine.

Le carbonate de calcium est le principal composé minéral de la carapace, il réagit avec le HCl pour former du chlorure de calcium, de l'eau et du gaz carbonique comme décrit dans *la réaction 10* :



Donc deux molécules de Cl éliminent une seule molécule de CaCO_3 en la transformant en chlorure de calcium CaCl_2 . Donc l'apport en acide doit être supérieur ou égal stoechiométriquement à la quantité de minéraux présents afin d'avoir une réaction complète (Shahidi et Synowiecki, 1991 *in* Marquis-Duval, 2008). Néanmoins, les minéraux sont souvent difficiles à éliminer et l'utilisation d'un plus grand volume de solution acide ou d'une solution plus concentrée est souvent utilisée.

Dans la littérature plusieurs méthodes d'optimisation de la déminéralisation ont été effectuées en faisant varier les paramètres influençant ce processus : Granulométrie, température, temps de contact et le ratio liquide/ solide (*Tableau 14*) :

Tableau 14 : Conditions de déminéralisation utilisées par plusieurs auteurs (Yarbeh Tetteh, 1991).

<u>Concentration</u> (N :Nomalité)	<u>Ratio :</u> <u>Poids/volume</u> (g/ml)	<u>Température</u> (C°)	<u>Temps</u> (heure)	<u>Référence</u>
2.00	1/50	25	48	Shimahara and Takiguchi, 1988 in Yarbeh Tetteh, 1991).
1,63	1/15	25	2	Kamasastri and Prabhu, 1961 in Yarbeh Tetteh, 1991.
2.00	1/25	25	5	Sannan <i>et al.</i> , 1976 in Yarbeh Tetteh, 1991).
2.00	1/25	25	2	Sannan <i>et al.</i> , 1976 in Yarbeh Tetteh, 1991.
1,14	1/4	20	1,5	Brzeski, 1982 in Yarbeh Tetteh, 1991.
1.00	-	25	12	Mima <i>et al.</i> , 1982 in Yarbeh Tetteh, 1991.
2,00	1/10	25	5	Hackman, 1954 in Yarbeh Tetteh, 1991.
1,25	-	25	1	Madhavan and Ramachandran, 1974 in Yarbeh Tetteh, 1991.
4,5	-	-	20	Whistler and Be Miller, 1962 in Yarbeh Tetteh, 1991.

Dans ce présent travail, la déminéralisation ou solubilisation des minéraux contenus dans la carapace, a été réalisée par traitement de la poudre avec du HCl selon les conditions expérimentales présentées dans le *tableau 15*:

Tableau 15 : Récapitulation des conditions expérimentales de la déminéralisation.

<i>Granulométrie</i> (μm)	<i>Concentration</i> <i>HCl</i> (<i>N</i>)	<i>Rapport :</i> <i>Solide/Liquide</i> (<i>g/ml</i>)	<i>Température</i> ($^{\circ}\text{C}$)	<i>Temps de</i> <i>contact (h)</i>
315	1	1/10	-	1

Le mélange poudre plus acide chlorhydrique HCl à 1N a été traité à l'aide d'un minéralisateur pendant une durée de temps d'une heure. Ce dernier est un dispositif regroupant :

Un ballon : Qui contient le mélange du solide (poudre) et du liquide (acide chlorhydrique).

Un chauffe ballon : Qui permet de chauffer et en même temps de contrôler la température de la réaction.

Un réfrigérant : Celui-ci évite toute perte de la phase liquide par évaporation en maintenant une condensation permanente pendant toute la durée de la réaction.

Les sels formés sont séparés de la poudre par simple filtration suivie de plusieurs lavages avec de l'eau distillée tiède jusqu'à l'obtention de la neutralisation. Cette dernière est importante, car l'acide résiduel dans la matrice sèche sera concentré et pourra endommager la chitine.

La poudre ainsi récupérée est mise au séchage à l'étuve à une température de 105°C pendant une durée de temps de 48 heures.

A-3-2. La déprotéinisation

La déprotéinisation consiste à solubiliser les protéines qui sont associées avec la molécule de chitine dans une solution aqueuse. Elle peut être effectuée de façon douce ou sévère :

- Les méthodes douces

Ces méthodes utilisent des enzymes spécialisées qui dégradent les protéines en peptides solubles dans l'eau. Ces méthodes sont peu coûteuses, mais ne permettent pas l'élimination complète des protéines.

- Les méthodes sévères

Ces méthodes sont basées sur des procédés chimiques : l'emploi d'un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄.

Comme la déminéralisation, la déprotéinisation a été optimisée par différents auteurs en variant les paramètres : Temps, température et le ratio : solide/liquide.

Dans ce travail la déprotéinisation a été réalisée avec une solution de NaOH dans un bain thermostaté suivant les conditions représentées dans le *tableau 16* :

Tableau 16: Récapitulation des conditions expérimentales de la déprotéinisation

<i>Granulométrie</i> (μm)	<i>Concentration</i> (N)	<i>Rapport :</i> <i>solide/liquide</i> (g/ml)	<i>Température</i> (C°)	<i>Temps de</i> <i>contact (h)</i>
315	2,5	1/10	70	6

La poudre est séparée des protéines hydrolysées dans le milieu par une simple opération de filtration sur tamis suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée

jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La poudre sera séchée à l'étuve à une température de 70°C pendant 48 heures.

A-3-3. Post-traitement de la chitine : Décoloration

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acides et alcalins (No et *al.*, 1989 *in* Marquis Duval, 2008). Le pigment dans les carapaces de crustacés forme un complexe avec la chitine. Fox, 1973 a détecté un dérivé de β -carotène solidement relié à la chitine de l'exosquelette des crabes rouges.

Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO_4 , NaOCl , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou H_2O_2). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes.

Dans ce travail, les traces de pigments, responsables de la coloration rose orange de la carapace de la crevette, ont été éliminées en utilisant un milieu oxydant : Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans un bain thermostaté et ceci suivant les conditions présentées dans le *tableau 17* :

Tableau 17 : Récapitulation des conditions expérimentales de la décoloration.

Granulométrie (μm)	Concentration (N) H_2O_2	Rapport : Solide/Liquide (g/ml)	Température (C°)	Temps de contact (h)
315	2,5	1/10	30	3

La poudre est séparée des pigments hydrolysés dans le milieu par une simple opération de filtration suivie d'un lavage avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La poudre sera séchée à l'étuve à une température de 70°C pendant 24h. Le produit final est d'une couleur légèrement brunatre (*Figure 19*).



Figure 19 : Poudre de chitine des carapaces de crevettes produite au laboratoire

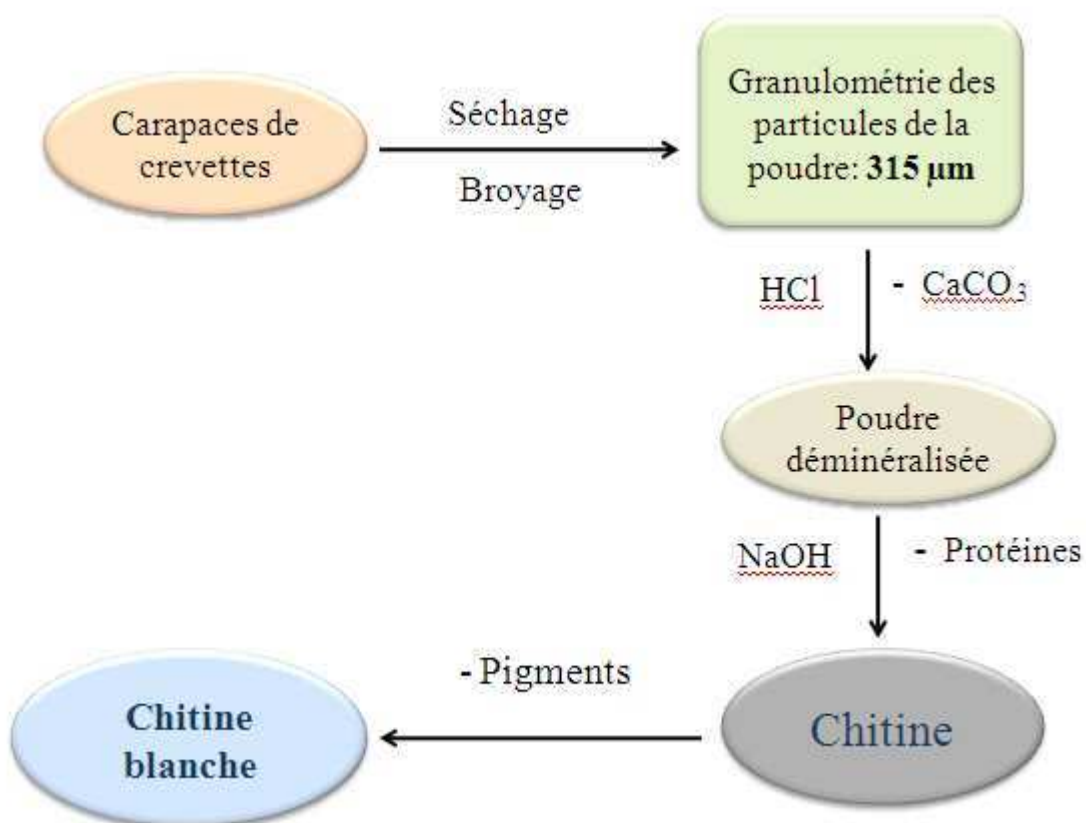


Figure 20: Schéma illustrant les étapes de production de chitine.

A-4. Production du chitosane (Processus de désacétylation)

En partant de la chitine, une opération de désacétylation conduit à l'obtention de la molécule du chitosane avec un degré de désacétylation (DD) qui est fonction du protocole suivi et des conditions de production.

L'étape de désacétylation reste toujours une étape délicate à réaliser ; elle nécessite de substituer suffisamment les groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut entraîner une réduction excessive de longueur de chaîne du polymère.

En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur l'élévation de température, il est donc possible d'obtenir différents chitosanes à partir d'une même chitine (Suyatma, 2006).

La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (40-50 %) à une température ≥ 100 °C, pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine (No et Meyers, 1995 *in* Suyatma, 2006).

Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation :

- La température.
- La durée de contact.
- La concentration du milieu alcalin.
- Les traitements préalables pour l'obtention de la chitine.
- L'atmosphère.
- Densité de la chitine.
- La taille des particules.

Compte tenu de ces paramètres cités ci-dessus, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans quelques acides dilués (acides acétique, lactique, citrique,...).

Après l'obtention de la chitine à partir des étapes précédentes, sa transformation en chitosane s'est faite en utilisant l'autoclave, ce dispositif permet d'avoir de fortes température et pression.

A-4-1. Production par autoclave.

Une masse de chitine de 5g a été mélangée dans une solution de soude (NaOH) d'une concentration de 40%. Le rapport poids/volume (p/v) est toujours le même : 1/10.

L'échantillon ainsi préparé est mis dans l'autoclave (SANO Clav : pression maximale : 4 bars/ Température maximale :120°C) à une pression de 0,4 bar et une température égale à 100°C pendant un temps de contact de 3 heures.

A la fin de cette étape, le chitosane ainsi produit est lavé avec plusieurs bains jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le pH du filtrat a été contrôlé à l'aide d'un pH mètre de paillasse.

La poudre du chitosane est mise au séchage à l'étuve pendant 24 heures à une température égale à 70°C.

B- Caractérisation des poudres de carapaces

B-1. Caractérisation physico-chimique et chimique

B-1-1. Teneur en humidité

La détermination de la teneur en eau s'effectue en chauffant 2 g d'échantillon de carapaces broyées en duplicata dans une étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Chaque échantillon est placé dans un creuset en porcelaine préalablement pesé. Les échantillons sont refroidis dans un dessiccateur pendant 1 heure avant d'être pesés sur une balance avec une précision de 0,1 m

$$\% \text{ Humidité} = ((M_o - M) / M_o) \times 100 \dots\dots\dots (11)$$

M_o : masse de carapaces humide.

M : masse de carapace sèche.

B-1-2. Teneur en cendres

La teneur en cendres est déterminée en calcinant en duplicata 2 g d'échantillon séché pendant huit heures à 500°C. Chaque échantillon est placé dans un creuset en porcelaine préalablement pesé.

Les échantillons calcinés sont refroidis dans un dessiccateur pendant 1 heure de temps avant d'être pesés sur une balance avec une précision de 0,1 mg. La teneur en cendres est évaluée selon la formule suivante :

$$\% \text{ Cendres} = (P_{\text{calciné}}/P_{\text{sec}}) \times 100 \dots\dots\dots (12)$$

$P_{\text{calciné}}$: Poids de l'échantillon calciné (g).

P_{sec} : Poids de l'échantillon sec (g).

B-1-3. Teneurs en lipides totaux

L'extraction des lipides totaux repose sur les propriétés d'un système binaire de solvants à solubiliser les lipides, les glucides et les protéines à partir d'un homogénat de tissu ou d'aliments. Généralement ce mélange de solvant est composé de chloroforme et de méthanol avec des proportions (V/V) de (2/1). Ce mélange est appelé « mélange de Folch »

Dans ce travail, la teneur en lipides totaux a été déterminée en appliquant la méthode de Folch modifiée (Eymard, 2003 *in*) en duplicata. Environ 5 g d'échantillon est ajoutés à 100 ml d'une solution de (chloroforme / méthanol) (2/1). L'ensemble est laissé sous agitation pendant une nuit à température de la pièce, filtré sur papier filtre plissé et lavé avec le mélange (chloroforme : méthanol). Le filtrat est mélangé à 22 ml d'une solution contenant 0,58% de NaCl dans une ampoule à décanter et laissé reposer durant au moins 6 heures. L'ajout d'une solution saline entraîne la séparation par décantation d'une phase inférieure chloroformique (renfermant l'ensemble des phospholipides et les lipides neutres), et d'une phase méthanol-eau supérieure contenant les protéines (*Figure 21*). La phase chloroformique est prélevée, filtrée sur sulfate de sodium anhydre et évaporée sous vide à 35°C. L'huile recueillie est pesée sur une balance et la teneur en lipide est déterminée avec la formule suivante :

$$\% \text{ Lipides} = (P_L/P_{\text{éch}}) \times 100 \quad \dots\dots\dots (13)$$

P_L : Poids des lipides extraits

$P_{\text{éch}}$: Poids de l'échantillon

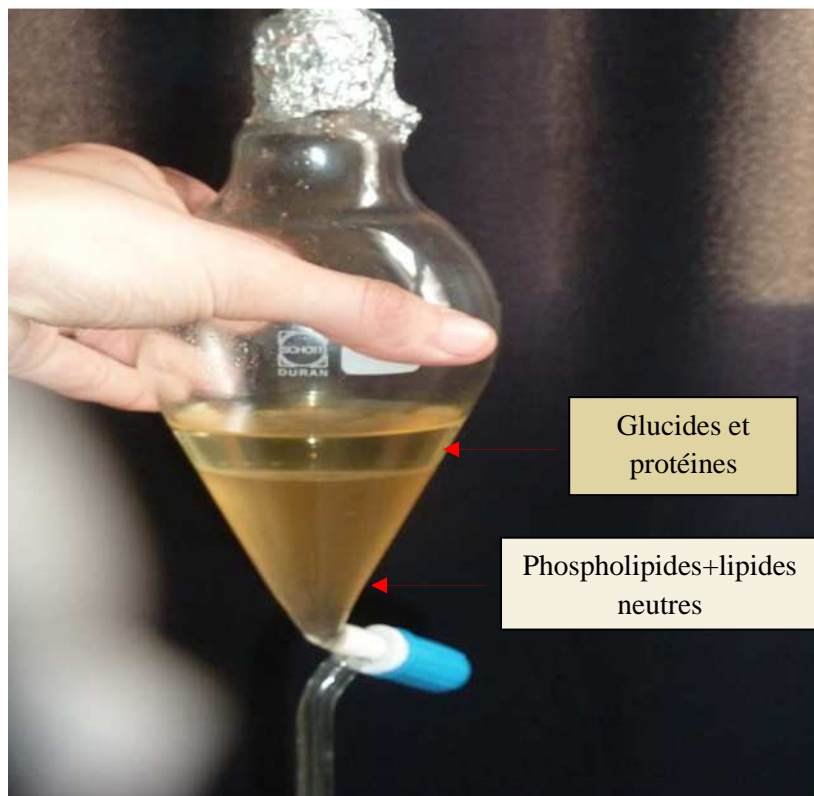


Figure 21: Séparation des phases de chloroforme et de méthanol

B-2. Méthodes d'analyses

B-2-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ (Faerber, 2004).

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB (Microscope Electronique à Balayage) permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

Les principales caractéristiques de la microscopie électronique à balayage sont regroupées dans le *tableau 18* :

Tableau 18: Caractéristiques de la Microscopie Electronique à Balayage (Faerber, 2004).

	<i>MEB</i>
<i>informations principales</i>	-Morphologie -Effet de relief -Profondeur de champs -Grandissement de 10× à 500.000× -Imagerie de la répartition de l'inhomogénéité de composition sans identification de l'élément.
<i>Informations absentes</i>	Pas d'informations structurales autres que les formes cristallines « macroscopiques ».
<i>Résolution latérale</i>	1,2nm ultime jusqu'à 10 à 50nm en pratique. Dépendant de l'énergie du courant et du type de MEB (Source optique , détection).

B-2-2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR) permet d'identifier la présence de groupements chimiques spécifiques. Les liaisons entre atomes vibrent selon une fréquence spécifique qui dépend de la masse des atomes engagés et de la rigidité relative de la liaison (Salomons et Fryhle, 2000). Ces liaisons absorbent des ondes infrarouges d'énergie spécifique selon la fréquence de leur vibration.

L'analyse spectroscopique infrarouge permet d'identifier les plages de fréquence d'absorption des infrarouges d'un échantillon et de déterminer par la suite les groupes chimiques conséquents.

Les analyses spectroscopiques furent utilisées dans cette étude pour l'identification des deux molécules produites lors des différentes expérimentations : chitine et chitosane tout en mettant en évidence leurs groupements chimiques spécifiques un composé.

Environ 1 mg des différents échantillons anhydres est ajouté à 100 mg de KBr. Les mélanges sont pressés à 3000 bars pour donner de fines pastilles translucides prêtes à l'analyse.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type SHIMADZU dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} sur des pastilles KBr à 2% contenant de la chitine, du chitosane et de la chitine commerciale.

B-2-3. Analyse cristallographique des échantillons chitineux

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée dans l'étude de la cristallinité des différents matériaux. Les cristaux sont bombardés par un rayon-X monochromatique. La déviation structurée de ce rayon-X sur les cristaux permet de déterminer le taux de cristallinité, le type de cristaux et d'estimer leur taille moyenne.

L'analyse de la cristallinité des échantillons chitineux de la chitine extraite, chitosane et chitine commerciale a été réalisée.

B-2-4. Analyse de la texture poreuse

B-2-4-1. Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique implique de laisser entrer un gaz adsorbant extrêmement pur (azote) dans un échantillon de solide divisé de poids connu qui a été au préalable séché, pesé et débarrassé de gaz adsorbés et de vapeurs

ramassées dans l'atmosphère ceci par chauffage et mise sous vide. Le gaz est admis par quantité croissante dans un système de tuyauterie de distribution.

L'appareil utilisé dans cette étude est de type ASAP 2010 de la société américaine Micromeritics. L'appareil est constitué d'un assemblage de plusieurs composants ayant chacun une fonction spécifique, c'est:

- Un système de distribution par tuyauterie permet l'interconnexion des échantillons, comporte un générateur de vide, un système de pression et les sources de gaz adsorbats.
- Un système de vide (vide primaire et secondaire)
- Un capteur de pression numérique à affichage numérique
- Un système de chauffage pour aider au dégazage de l'échantillon
- Des contrôleurs de températures
- Une unité temps pression
- L'ensemble est piloté par ordinateur comportant un logiciel de traitement et de gestion de données.

L'adsorption de l'azote de pureté N60 (99,9999%) est effectuée à la température de l'azote liquide (77K). Une masse connue d'échantillon est placée dans une cellule et raccordé à l'appareil. L'échantillon est dégazé pendant 12 heures au moyen d'une pompe à l'huile et à diffusion. On réalise un vide de l'ordre de 10^{-6} mmHg. Une fois l'échantillon est dégazé, on amène la température de la cellule à 77K au moyen d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Le gaz est introduit dans l'échantillon par programmation automatique.

C. Adsorption de quelques métaux lourds sur la chitine

C-1. Les essais en batch

C-1-1. Description

Les essais en batch (en conditions statiques) sont généralement utilisés pour étudier le comportement des polluants (inorganiques et organiques) dans les adsorbants afin de déterminer les facteurs qui contrôlent les équilibres de leur fixation (Harter, 1983; Christensen, 1984; Elliott *et al.*, 1986; Agbenin et Olojo, 2004; Hlavackova, 2005; Markiewicz-Patkowska *et al.*, 2005 in FiFi, 2010).

Selon les objectifs poursuivis, deux types de méthodes peuvent être envisagés dans les études en conditions statiques la plus utilisée et celle appliquée dans cette étude consiste à agiter complètement les particules solides adsorbantes dans la phase liquide. L'hypothèse émise est celle d'un système particulaire complètement dispersé où toutes les surfaces des particules de l'adsorbant sont disponibles à l'interaction polluant-solution (Blanchard, 2000 *in* FiFi, 2010). Cette méthode est couramment utilisée dans les études d'interactions d'un contaminant avec un matériau naturel.

Les principaux avantages de l'approche en mode statique, c'est-à-dire en batch, sont la simplicité et la rapidité de la mise en œuvre de ces expérimentations, mais l'hydraulique du système est très loin des conditions réelles. Cependant la phase solide est dispersée par agitation dans la solution ce qui peut entraîner une abrasion des surfaces et une modification des propriétés surfaciques. (Bueno, 1999 *in* Delmas-Gradas, 2000).

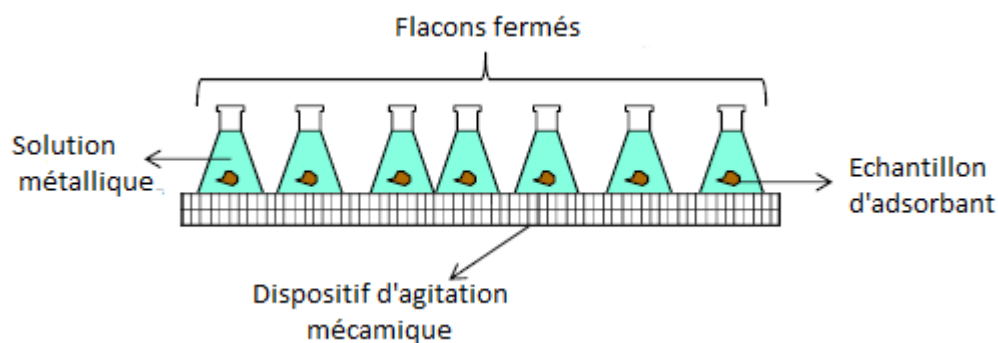


Figure 22: Dispositif expérimental des essais en batch.

Agitation mécanique

Lors des études en batch plusieurs certains paramètres sont à expérimenter tels que :

- La température du système qui est souvent suivie et considérée constante.
- Les conditions d'agitation (type horizontal et intensité maximale) afin d'assurer une homogénéisation correcte des particules solides dans les solutions.
- Le temps de contact et le ratio Liquide/Solide.
- La composition du liquide et la granulométrie du solide.
- La séparation Liquide/Solide (Filtration, Centrifugation).

C-1-2. Solutions métalliques

Quatre solutions micro-polluantes principales dites « mères » ont été préparées à partir de la dissolution d'une certaine quantité de sels métalliques :

- Nitrates de plomb ($Pb(NO_3)_2$).
- Nitrates de cadmium ($Cd(NO_3)_2$).
- Nitrates de zinc ($Zn(NO_3)_2$).
- Nitrates de nickel ($Ni(NO_3)_2$).

Des quantités de ces sels minéraux (*Tableau 19*) sont mélangées à un litre d'eau bi-distillée qui est connue pour sa grande pureté et sa désinisation presque parfaite.

Tableau 19: Quantité de sels métalliques utilisés selon la pureté du produit

<i>Elément</i>	<i>Pb(NO₃)₂</i>	<i>Cd(NO₃)₂</i>	<i>Zn(NO₃)₂</i>	<i>Cu(NO₃)₂</i>	<i>Ni(NO₃)₂</i>
<i>Pureté (%)</i>	99	99	98	99	99
<i>Quantité à dissoudre (g)</i>	1,0101	1,0101	2,0408	1,0101	1,0101
<i>Volume de la solution (l)</i>	1	1	1	1	1

- Solution « filles » :

Les solutions filles qui vont servir pour l'étalonnage sont préparées suivant le principe de la dilution :

$$C_m V_m = C_f V_f \dots\dots\dots (14)$$

Avec :

C_m : Concentration de la solution mère (1g/l) = (1000mg/L).

V_m : Volume à prendre à partir de la solution mère (ml).

C_f : Concentration de la solution fille (mg/L).

V_f : Volume finale de la solution fille (50ml).

C-1-3. Mode opératoire

Une série d'Erlenmeyer en verre de 100ml sont utilisés durant tous les essais en batch, et dans lesquels est introduite une masse de chitine à laquelle est ajoutée une solution artificiellement micro-polluée de concentration initiale C_0 connue. Afin

d'éviter toute éventuelle contamination ou évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation, les Erlenmeyer sont fermés avec du papier film alimentaire ou aluminium, ensuite placés à l'intérieur du dispositif à multiposte muni d'un agitateur (Modèle Memmert SV 1422) (*Figure 23*) à oscillation horizontale, fixé à 164 coups par minutes (cps/min) et dont le bain thermostaté doit être préalablement rempli avec de l'eau distillée pour éviter tout effet de corrosion et programmé à l'avance à la température précise de l'expérience.

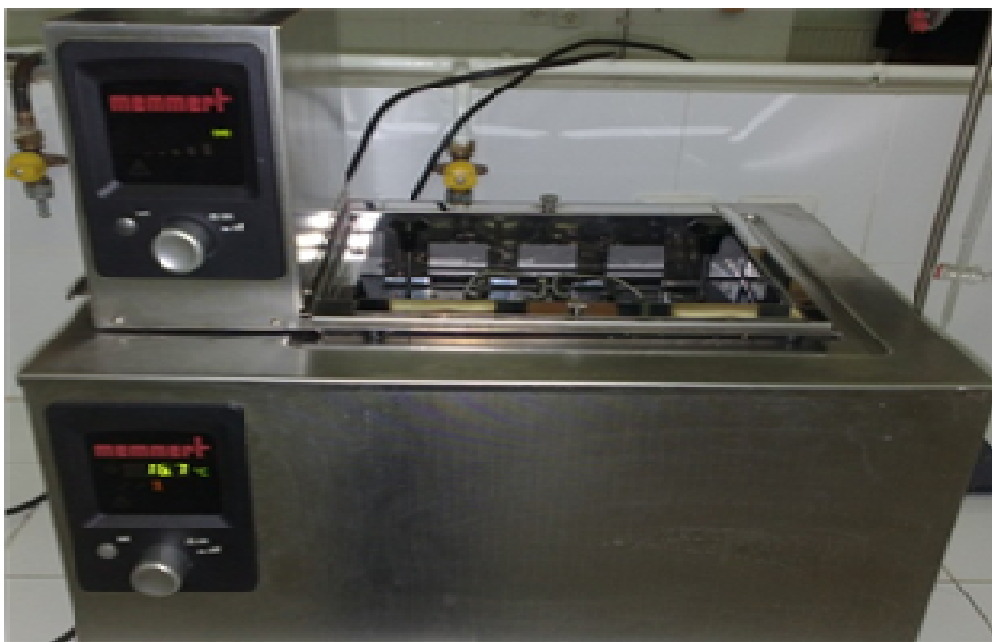


Figure 23: Bain thermostaté muni d'un agitateur mécanique (type Memmert)

Après un temps d'agitation bien précis, le contenu des Erlenmeyer est filtré à l'aide du papier filtre plissé (Macherey-Nagel) et récupéré dans des flacons en polyéthylène et en verre préalablement Conditionnés. 03 gouttes d'acide nitrique (68 à 70%) ont été ajoutées aux filtrats afin d'assurer une fixation des métaux lourds résiduels de ces échantillons.

Ces filtrats sont destinés à l'analyse par Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), dont les résultats sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre (Ce). Les mesures ont été réalisées au niveau de l'université de Blida

Tout matériel utilisé durant toutes les expériences en batch a être préalablement conditionné dans la but d'éliminer toute éventuelle contamination aux métaux lourds. Ce conditionnement se fait avec un lavage au détergent et à l'eau du robinet, rinçage à l'eau distillée, rinçage à l'acide chloridrique (HCl) à 1N puis à l'eau distillée et séchage à l'étuve à 60°C pendant 24 heures.

C-2. Protocoles expérimentaux

C-2-1. Effet de la variation du temps de contact (Etude cinétique)

Le but de la cinétique d'adsorption est de déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (Pb, Zn, Ni et Cd) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps précis d'agitation.

Dans chaque Erlenmeyer appartenant à une série de 16, le ratio liquide/solide (L/S) pour chacun est de 1/2 c'est-à-dire 50ml de solution micropolluante /100mg de chitine (adsorbant). Les concentrations initiales en micropolluants sont d'une valeur de (100mg/l), et chaque étalon est prélevé à un intervalle de temps différent afin de suivre la cinétique des réactions sur une période totale de 06 heures.

Les différents temps d'essais sont : 10min, 20min, 30min, 40min, 50min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h, 4h30, 5h, 5h30, et 6h.

La température utilisée pour cette expérience est de 20°C, et le pH des solutions doit être mesuré. Les essais sont répétés pour les quatre solutions métalliques utilisées.

C-2-2. Isothermes d'équilibre d'adsorption

En étudiant l'influence de la variation de la température sur l'adsorption des métaux lourds (Pb, Zn, Ni et Cd) sur la chitine on obtient les isothermes d'adsorption de ces derniers sur ce biopolymère. L'expérience doit être conduite durant un temps de contact au bout duquel l'équilibre est supposé déjà atteint.

Pour 10 étalons le ratio liquide solide (L/S) est de 1 et les concentrations initiales en micropolluants C_0 varient dans la gamme suivante : 30 ; 50 ; 75 ; 100 ;

150 ; 200 ; 250 ; 300 ; 350 ; 400 (ppm ou (mg/l)) Les températures choisies pour effectuer cette expériences sont : 20°C ; 30°C et 40°C. Les essais en batch sont répétés pour les quatre solutions de métaux étudiés.

C-2-3. Effet de la variation de la masse de chitine

Pour 10 étalons, les concentrations initiales en micropolluants ne changent pas (100 mg/l), tandis que la masse de chitine (m) utilisée pour chaque échantillon varie dans la gamme suivante : 50 ; 100 ; 150 ; 200 ; 250 ; 300 ; 350 ; 400 ; 450 et 500 mg.

Après un temps bien précis d'agitation, les solutions contenant des masses de chitine supérieures à 300mg sont à filtrer deux fois sur filtre plissé, car une seule filtration ne suffit pas pour rendre les solutions totalement exemptes de chitine, dont leur couleur vire vers le brun sous l'effet des grandes quantités du biosorbant. Les essais sont répétés pour les quatre solutions métalliques utilisées.

C-2-4. Effet de la variation du pH des solutions métalliques utilisées.

Le pH joue un rôle important dans sur l'adsorption des métaux et sur leur cinétique car il détermine la spéciation chimique des ions métalliques en solution. L'expérience concernant l'influence du pH sur l'adsorption des ions métalliques sur la chitine a été réalisée pour 07 étalons dont le ratio liquide/solide pour chacun est de $\frac{1}{2}$ et les concentrations initiales en micropolluants sont toutes identiques (100mg/l).

La valeur du pH attribuée à chaque échantillons varie selon la gamme suivante : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. Au-delà de la valeur de 8 les métaux précipitent ce qui compétitive le phénomène d'adsorption et fausse par après les résultats attendus.

Le pH des étalons est ajusté au début d'expérience par titrage avec des solutions d'hydroxyde de Sodium (NaOH) à 0,1N et 1N afin de les basisifier ou avec des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1N et 1N afin de les acidifier. Les valeurs du pH ont été obtenues grâce aux mesures du pH-mètre de paillasse de type

HANNA (*Figure 24*) qui a été préalablement calibré. La température choisie pour cette expérience est de 20°C.

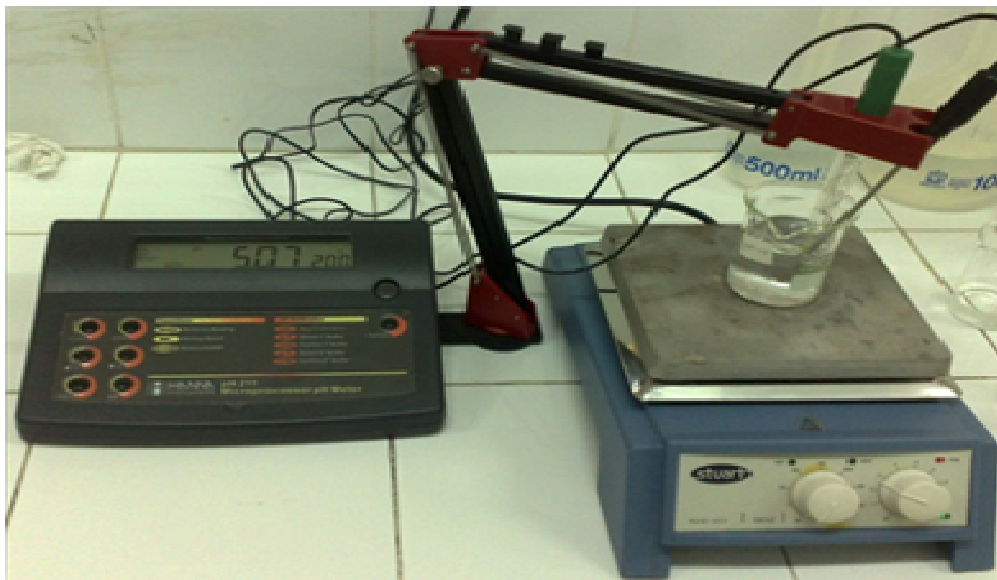


Figure 24: pH-mètre de type HANNA

C-3. Technique de mesure de la concentration résiduelle

C-3-1. La spectroscopie d’Absorption Atomique (SAA)

La spectroscopie d’absorption atomique (SAA) fait partie des techniques analytiques les plus utilisées dans le domaine de la biosorption (Voir : *Tableau 34 - Les diverses techniques analytiques utilisées dans la biosorption – Annexe 03*). Cette technique permet de mesurer la concentration des éléments; elle repose sur l’absorption par les éléments à l’état atomique d’un rayonnement issu d’une lampe à cathode creuse ou à décharge. Compte tenu de la nature discrète des niveaux d’énergie des atomes, la source lumineuse doit contenir l’élément à analyser ; ainsi son spectre d’émission correspond exactement au spectre d’absorption de l’élément à analyser. Autrement dit, les photons issus de la lampe remplissent les conditions de résonance pour les atomes « cible » donc induisent des transitions électroniques ce qui provoque l’absorption.

C-3-1-1. Principe de la technique

Le principe de la spectroscopie d'absorption atomique repose sur les étapes suivantes décrites par Galez, 2011 (Galez, 2011) :

Le faisceau lumineux tombe issu de sa source (lampe) tombe sur une flamme ou un four en graphite dans lequel se trouvent les atomes « cible ». Malgré la température élevée, la très grande majorité de ceux-ci sont restés à l'état fondamental. Sous l'effet du rayonnement et puisque la condition de résonance est remplie, des atomes passent de l'état fondamental à un état excité ; une partie du rayonnement est ainsi absorbé.

Le monochromateur sert à sélectionner une bande de longueur d'onde ou d'énergie au centre de laquelle se trouve la raie avec laquelle on veut travailler. Sa présence est indispensable puisque l'on peut être amené à changer de raie caractéristique pour un même élément ou à analyser un autre élément ; bien sûr, il faut, dans ce dernier cas, changer la source lumineuse. Compte tenu des longueurs d'onde et des énergies mises en jeu (voir Tableau 1), les éléments principaux des monochromateurs sont des réseaux (Galez, 2011).

Enfin un détecteur, le plus souvent un tube photomultiplicateur, mesure l'intensité transmise. Le principe de l'analyse quantitative est exactement le même que pour la spectrométrie UV/visible ou la spectrométrie infrarouge. On mesure l'intensité transmise avec échantillon, I , sans échantillon (solvant seul), I_0 et on définit les grandeurs suivantes :

La transmittance : $T = I/I_0 \dots \dots \dots (15)$

Le pourcentage d'absorption : $\%A = 100 - \%T \dots \dots \dots (16)$

L'absorbance : $A = \log(I_0/I) \dots \dots \dots (17)$

L'absorbance est la grandeur la plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert :

$$A = K \times I \times C \dots\dots\dots (18)$$

k est le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition donnée, I est la longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la flamme ou du four en graphite) et C la concentration en espèce absorbante.

C-4. Validation des modèles de l'adsorption

C-4-1. Validation des modèles de cinétique d'adsorption.

L'applicabilité d'un modèle de cinétique pour décrire le processus d'adsorption a été déterminée selon le coefficient de corrélation R^2 , mais aussi par deux erreurs non-linéaires : la NSD (Normalized Standard Deviation) et l'ARE (Average Relative Error). Ces dernières ont été calculées (Equation 19 et 20) (Hossain et al., 2012) :

$$NSD = 100 \sqrt{\frac{1}{(N-1)} \sum_{i=1}^N [(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}}) / q_e^{\text{exp}}]_i^2} \dots\dots\dots (19)$$

$$ARE = 100/N \sum_{i=1}^N [(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}}) / q_e^{\text{exp}}]_i \dots\dots\dots (20)$$

q_e^{exp} et q_e^{cal} : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ; N : nombre de mesures effectuées.

Les valeurs faibles de ces erreurs indiquent le modèle mathématique qui décrit le mieux le phénomène étudié (Hossain et al., 2012).

C-4-2. Validation des modèles d'isotherme d'adsorption

En plus du coefficient de corrélation qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption, la MPSD (Marquardt's percent standard deviation) et l'HYBRID (Hybrid error function) ont été calculées comme suit (Ho et McKay, 1998 *in* Wasewar, 2009) :

$$\text{MPSD} = 100 \sqrt{\frac{1}{(N-P_m)} \sum_{i=1}^N [(q_{ei}^{\text{exp}} - q_{ei}^{\text{cal}}) / q_{ei}^{\text{exp}}]^2} \dots\dots\dots (21)$$

$$\text{HYBRID} = 100 / (N - P_m) \sum_{i=1}^N [(q_{ei}^{\text{exp}} - q_{ei}^{\text{cal}})^2 / q_{ei}^{\text{exp}}] \dots\dots\dots (22)$$

q_{ei}^{exp} et q_{ei}^{cal} : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ; N : Le nombre de mesures effectuées ; P_m : Le nombre de paramètres du modèle de régression.

De la même manière, plus ces erreurs sont petites, plus l'estimation des Q_e est précise.

Chapitre III

Résultats et discussions

A-Echantillons de chitine et chitosane

A-1. Caractérisation physico-chimique et chimique

A-1-1. Teneur en humidité

Les valeurs obtenues lors de la mesure du taux d'humidité des carapaces de crevettes sont représentées dans le *tableau 20* :

Tableau 20 : Taux d'humidité dans les poudres humides des carapaces de crevettes.

	Echantillon (1)	Echantillon (2)
<i>Taux d'humidité (%)</i>	65,04	64,03

A-1-2. Teneur en cendres

Dans le *tableau 21* sont mentionnés les résultats obtenus pour le taux en cendres contenues dans deux échantillons identiques de poudres sèches de carapaces de crevettes. Nous constatons que la teneur en produits inorganiques demeure élevée comparant avec d'autres matières organiques telles que le bois (1,5 %) ou les écorces (5%). Ces valeurs concordent avec celles estimées par la compagnie *Organic Ocean* (in Marquis-Duval, 2008) variant entre 33 et 40%.

D'une manière générale, les cendres contiennent principalement du calcium, du potassium et du magnésium et, dans une moindre mesure, du sodium, du fer, de l'aluminium et de la silice.

Tableau 21 : Taux en cendres présentes dans les poudres sèches de carapaces de crevettes.

	Echantillon (1)	Echantillon (2)
<i>Taux de cendres (%)</i>	33,76	33,95

A-1-3. Teneur en lipides totaux

L'analyse des poudres de carapaces de crevettes sèches concernant la teneur des lipides totaux a donné les valeurs représentées dans le *tableau 22*:

Tableau 22 : Pourcentage des lipides totaux présents dans les poudres sèches de carapaces.

	Echantillon (1)	Echantillon (2)
<i>Taux des lipides totaux(%)</i>	1,66	1,53

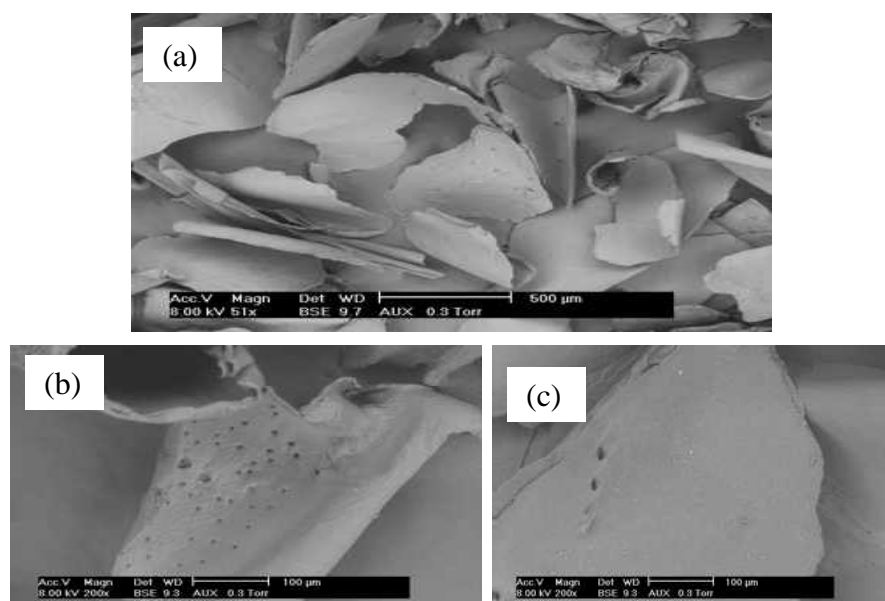
Comme pour la teneur en cendres, les résultats du pourcentage des lipides totaux composants la carapace sèche des crevettes, se retrouvent dans la gamme obtenue par OrganicOcean, 2004 (OrganicOcean, 2004 *in* Marquis-Duval, 2008) : 0,3-3%.

A-2. Méthodes d'analyses

A-2-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

A-2-1-1.Chitine extraite

Les structures microscopiques de la poudre de chitine extraite ont été observées à l'aide du microscope électronique à balayage. Les images ainsi obtenues sont représentées sur les *figures 25 et 26* :



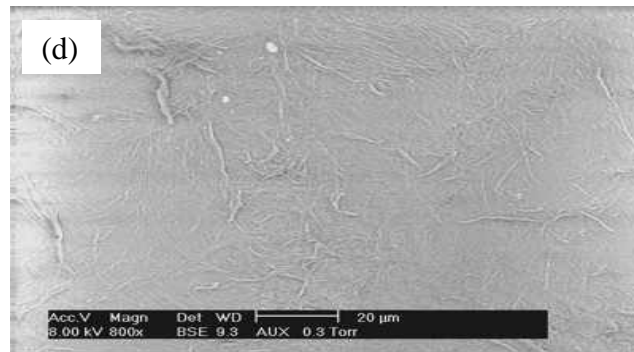


Figure 25: Images MEB de la chitine extraite à grossissement moyen.

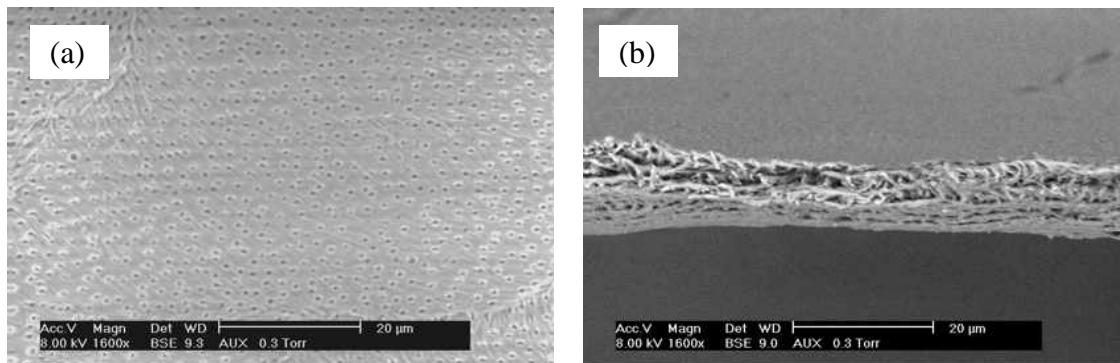


Figure 26 : Images MEB de la chitine extraite à fort grossissement.

Les trois premières images MEB de la poudre de chitine représentées ci-dessus (*Figure 25*) (grossissement moyen : $\times 51$ et $\times 200$) montrent une structure en feuille très fine renfermant des petites ouvertures sous formes de pores. Ces deux structures caractéristiques sont représentées en détails dans les deux images à fort grossissement ($\times 800$ et $\times 1600$) (*Figure 26*) :

- La porosité à la surface des feuilles est très importante (*Figure 26-Image (a)*)
- L'analyse détaillée de la feuille (*Figure 26-Image (b)*) montre une structure micro-fibrillaire constituée par des fibres très enchevêtrés.

D'après Bouligand, 1972 ; Giraud-Guille, 1984 (*in* Le Roux, 2012), ayant travaillé sur la structure de l'exosquelette de crustacés ; les microfibrilles chitino-protéiques s'organisent en plans. Ces plans se superposent, chacun étant tourné d'un degré de rotation constant par rapport à l'axe normal. On obtient donc une structure hélicoïdale. L'observation des plans superposés de chitine-protéines permet de distinguer

des perforations perpendiculaires qui constituent des pores. Cette organisation particulière est appelée « motifs de Bouligand » ou « nid d'abeilles » (*Figure 27*) :

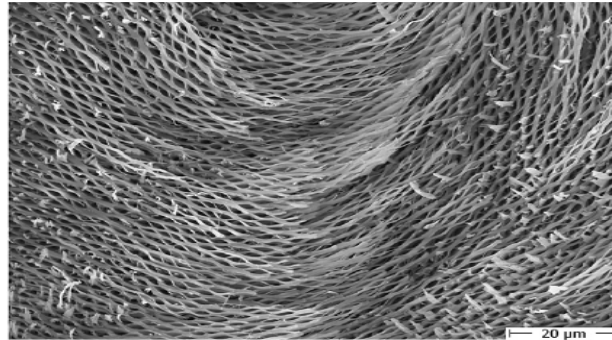


Figure 27: Image MEB de la structure en « nid d'abeilles » de la cuticule du homard (Raabe et *al.*, 2007).

En comparant la micrographie de MEB (b) de la *figure 26* avec celle de la littérature (*Figure 27*), nous remarquons que la structure en « nid d'abeille » n'est pas très claire ou bien légèrement abîmée, ceci peut être dû aux attaques par les acides et les bases lors du traitement d'extraction qui a probablement entraîné la rupture des liaisons chimiques qui maintenaient la stabilité des microfibrilles et des plans.

Une analyse élémentaire de l'échantillon chitineux par la sonde EDX (*Figure 28*), montre qu'il est constitué de 77,30% de carbone, de 15,99% d'oxygène et de 6,71 d'azote. Ces trois éléments chimiques apparaissent dans la composition de la molécule de chitine.

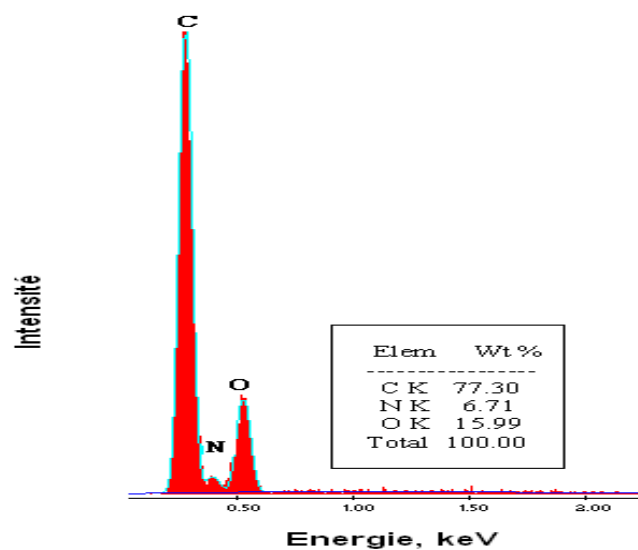


Figure 28: Analyse élémentaire par la sonde EDX la chitine extraite.

A-2-1-2. Chitine commerciale

Par ailleurs, nous observons sur les images : (a), (b), (c), (d) de la *figure 29* la morphologie microscopique de la poudre de la chitine commerciale isolée à partir de la carapace de crabe. Le principal objectif de cette analyse est de comparer les deux structures extraite et commerciale.

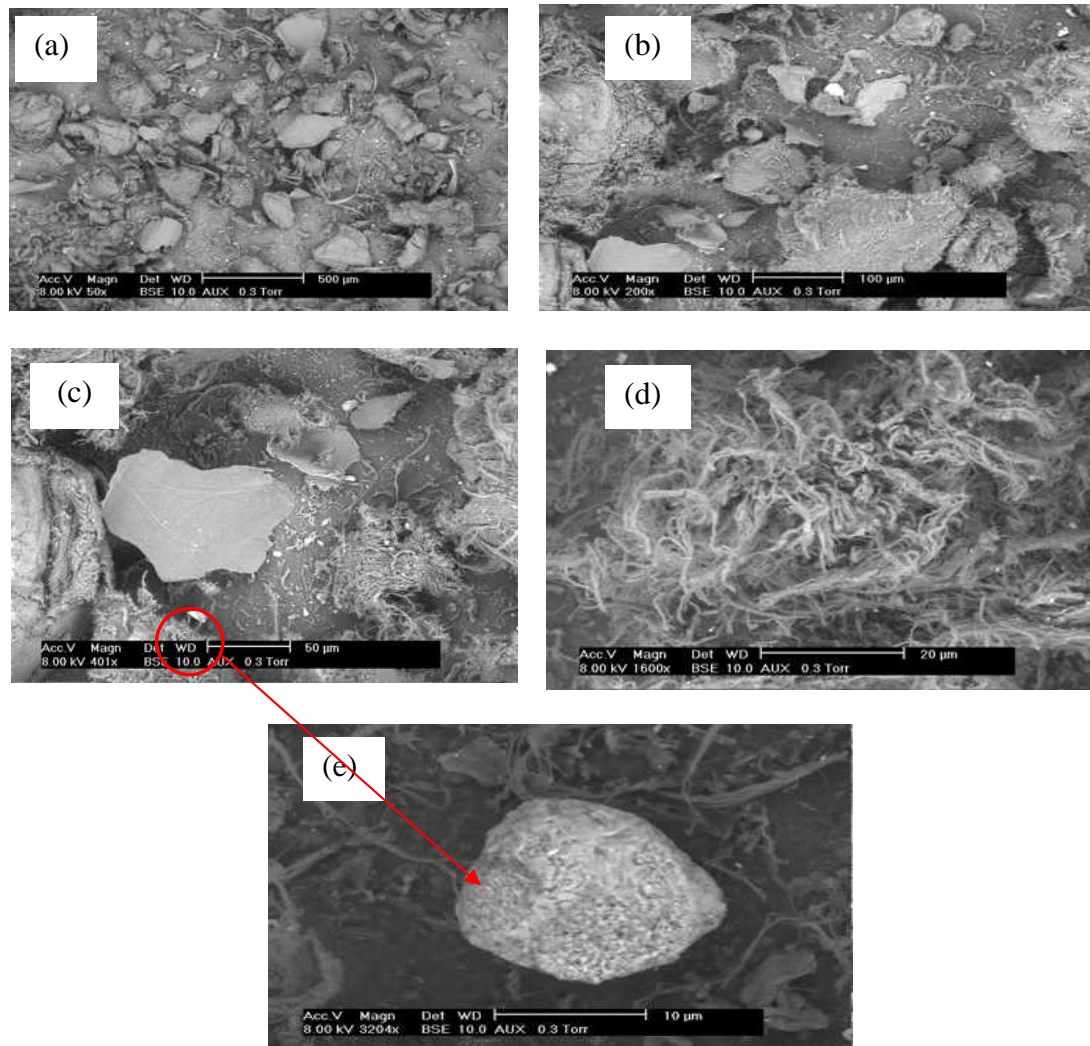


Figure 29: Images MEB de la chitine commerciale.

Les images de grossissement : $\times 50$, $\times 200$, $\times 401$ de la *figure 29* montrent une structure chitineuse sous forme de feuilles avec la présence de micro-fibrilles. Un grossissement de ces derniers ($\times 1600$) laisse apparaître des micro-fibres qui sont extrêmement démêlés constituant ainsi une microstructure très enchevêtrée.

Yen et Mau (Yen et Mau, 2004 *in* Prabu, 2012) ont trouvé que la chitine purifiée de crabe décolorée avec de l'éthanol montrait une structure micro-fibrillaire similaire. Chan, Chen et Yuan, 2001 (Chan ; Chen ; Yuan, 2001 *in* Prabu, 2012) ont eux aussi observé les images MEB d'une chitine isolée de la paroi de champignons montrant une structure cristalline micro-fibrillaire.

Pour ces observations électroniques (*images (b) et (c) de la figure 29*), l'apparition de tâches blanchâtres est signe d'impuretés ne rentrant pas dans la composition chimique de la molécule de chitine. L'image (*e*) de la *figure 29* (grossissement : $\times 3204$) est une représentation des tâches blanchâtres observées sur les images MEB de la chitine commerciale. Cette image montre un grain d'une taille de quelques microns ayant une forme minérale cristallisée et qui peut être probablement de la calcite (CaCO_3).

En effet, l'analyse élémentaire de ce grain par la sonde EDX (*Figure 30*) montre qu'il est constitué de plusieurs éléments chimiques avec des concentrations différentes. Toute fois, l'élément calcium est majoritaire avec 34,58% suivi de l'oxygène 30,67%, le carbone 28,60% puis viennent les autres espèces chimiques avec des pourcentages négligeables.

A la lumière de ces résultats d'observation MEB, nous pouvons conclure que la décalcification de cette chitine commerciale n'est pas totale car le produit n'est pas pur, il renferme toujours une quantité non négligeable de constituants minéraux.

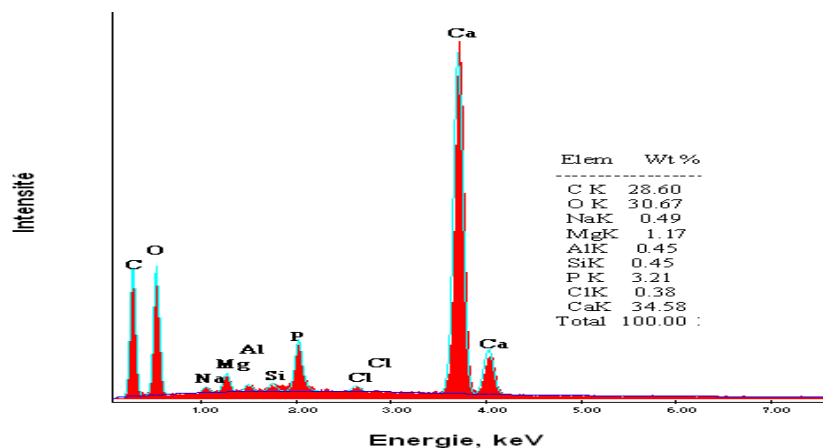


Figure 30: Analyse élémentaire par la sonde EDX de l'impureté de la chitine commerciale.

A-2-1-3. Le chitosane produit

Les images MEB (a), (b), (c), (d) et (e) de la *figure 31*, caractérisent la morphologie et la nanomorphologie du chitosane

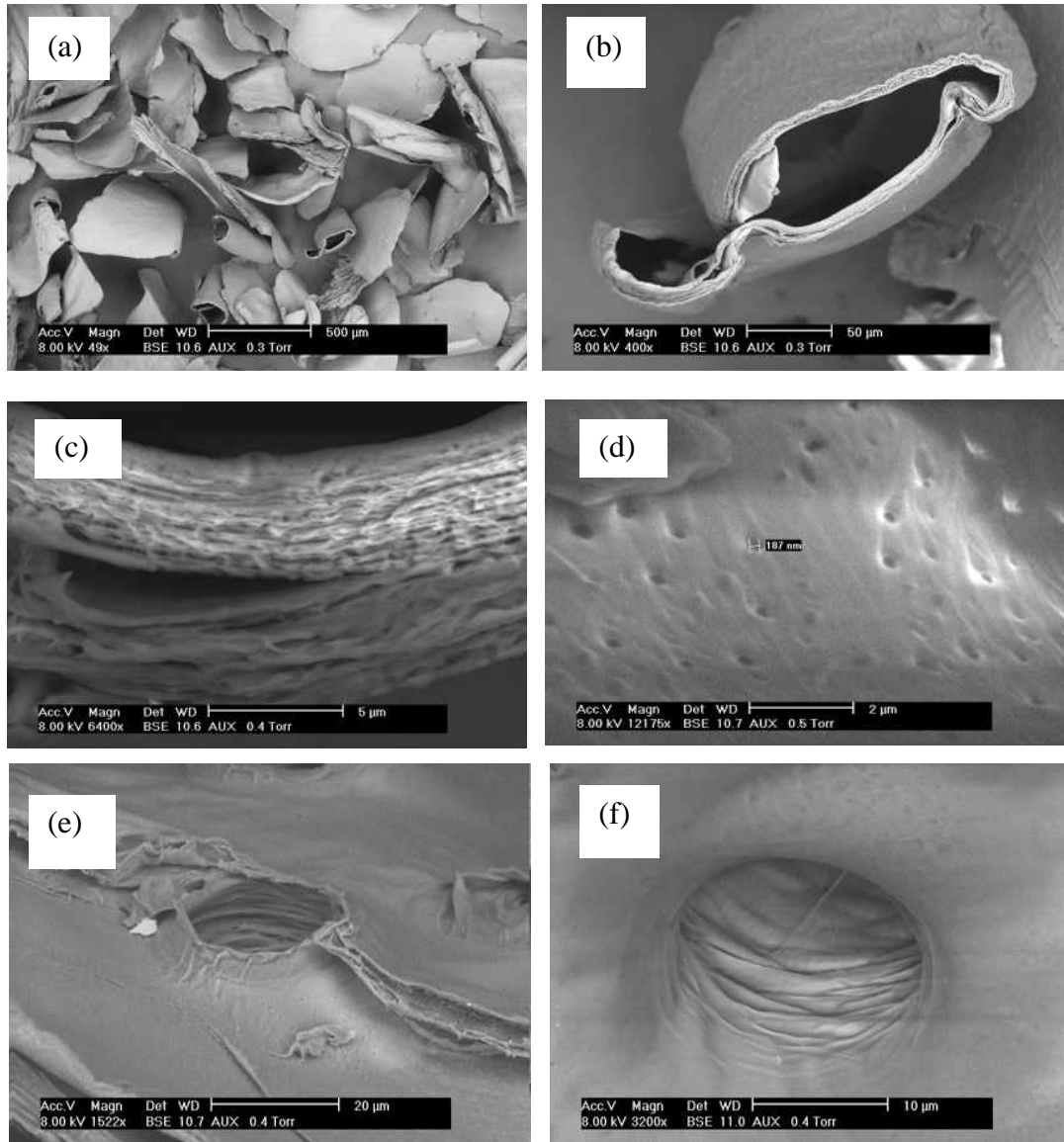


Figure 31: Images MEB du chitosane.

Les images au microscope électronique à balayage de la poudre du chitosane montrent que celui-ci a une structure presque similaire à celle de la chitine ; structure sous forme de microfibrilles et présence de micro-pores. Un grossissement ($\times 6400$) des feuilles montre que ces dernières sont composées d'un bon nombre de microfibrilles moins distinctes et moins enchevêtrés que celles de la chitine. Des images plus détaillées des micropores montrent que ces derniers ont un diamètre $< 10 \mu\text{m}$.

Yen *et al.*, 2009 ont observé des résultats similaires pour des chitosanes de crabe avec des durées de déacétylation de : 60 minutes, 90 minutes et 120 minutes. Ces derniers avaient des structures poreuses et microfibrillaires qui ressemblaient nettement à celle de leur chitine source.

Par ailleurs sont présentés sur la *figure 32* les résultats des analyses élémentaires (qualitatives et quantitatives) par la sonde EDX du chitosane. Nous remarquons la présence des même éléments chimiques constituant la molécule de chitine mais avec des proportions différentes : Carbone (68,94%), azote (12,98%) et oxygène (18,08%).

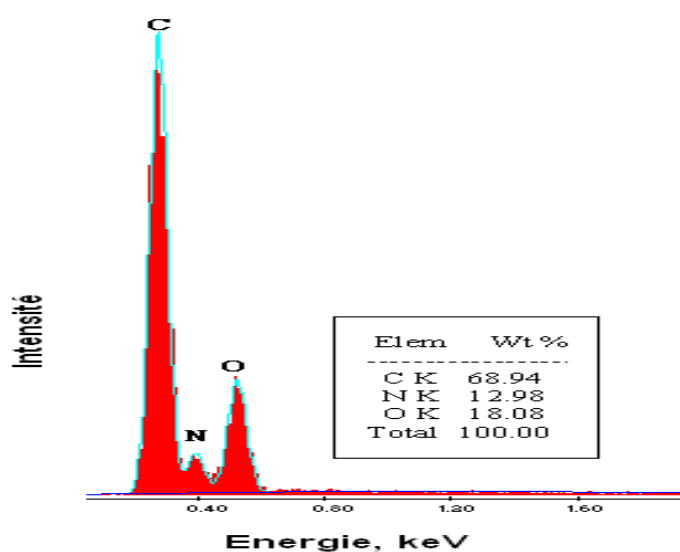


Figure 32: Analyse élémentaire par la sonde EDX du chitosane produit.

A-2-2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IR constitue une méthode de choix non seulement de la fonctionnalité de la chitine mais aussi de sa conversion en chitosane. Au cours de ce passage, il y a apparition et disparition de certaines bandes caractéristiques.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type SHIMADZU dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} sur des pastilles KBr à 1% contenant de la chitine, du chitosane et de la chitine commerciale.

A-2-2-1. La chitine extraite et la chitine commerciale

Les figures : 33 et 34, qui suivent représentent respectivement : le spectre IR de la chitine extraite à partir des carapaces de crevettes et le spectre IR de la chitine commerciale issue des carapaces de crabe :

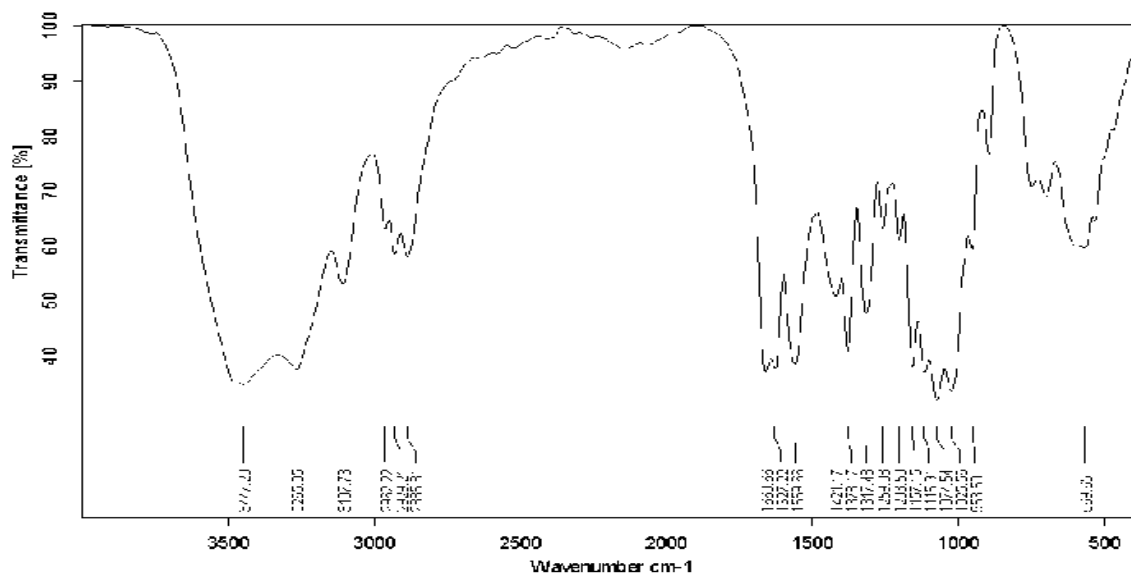


Figure 33: Spectre IR de la chitine extraite

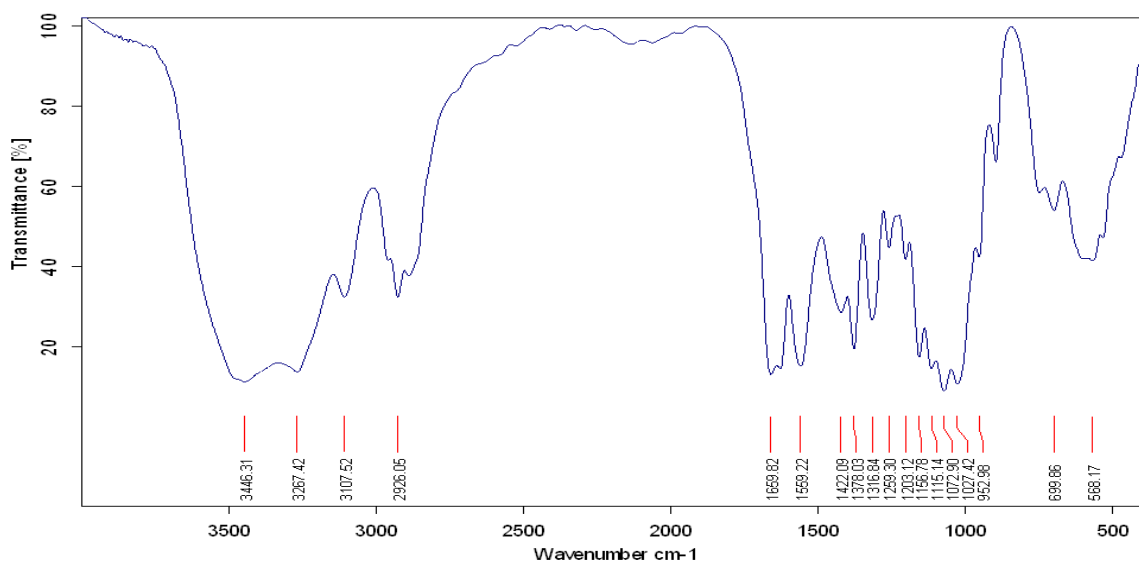


Figure 34: Spectre IR de la chitine commerciale.

Les principales bandes d'absorbances rencontrées au niveau du spectre IR de la chitine commerciale ont les longueurs d'ondes suivantes (*Tableau 23*) : 1559 cm^{-1} , 1422 cm^{-1} , 1659 cm^{-1} , 3926 cm^{-1} et 3446 cm^{-1} , ces dernières représentent respectivement les modes de vibrations suivants : δ N-H du groupe N-acétyl, δ CH₂

et déformation de CH_3 , $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{COCH}_3)$ et $\nu(\text{O}-\text{H})$. De plus, le spectre de la chitine extraite des carapaces de crevette montre presque les mêmes longueurs d'ondes en addition de : 1627 cm^{-1} et 2885 cm^{-1} , qui caractérisent respectivement les vibrations : $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupe *N*-acétyle et $\nu(\text{C}-\text{H})$. Ces résultats de la FTIR montrent que tous les groupements chimiques constituant la molécule de chitine sont présents.

Tableau 23: Les longueurs d'ondes et leurs attributions pour les principales bandes obtenues pour la chitine commerciale et la chitine extraite.

Modes de vibration	Longueur d'ondes (cm^{-1})	
	Chitine commerciale	Chitine de crevette extraite
$\delta(\text{N}-\text{H}$ du groupe <i>N</i> -acétyle)	1559	1559
δCH_2 et déformation de CH_3	1422	1421
$\nu(\text{C}=\text{O}$ du groupe <i>N</i> -acétyle)	-	1627
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1659	1660
$\nu(\text{C}-\text{H})$	-	2885
$\nu(\text{COCH}_3)$	3926	2929
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3446	3447

ν : Etirement (Stretching)/ δ : Fléchissement (Bending).

A-2-2-2. Le chitosane produit et le chitosane standard

Les figures : 35 et 36, qui suivent représentent respectivement les spectres IR du chitosane standard (extrait de la littérature : Puvvada et al., 2012) et du chitosane préparé à partir de la chitine extraite des carapaces de crevettes :

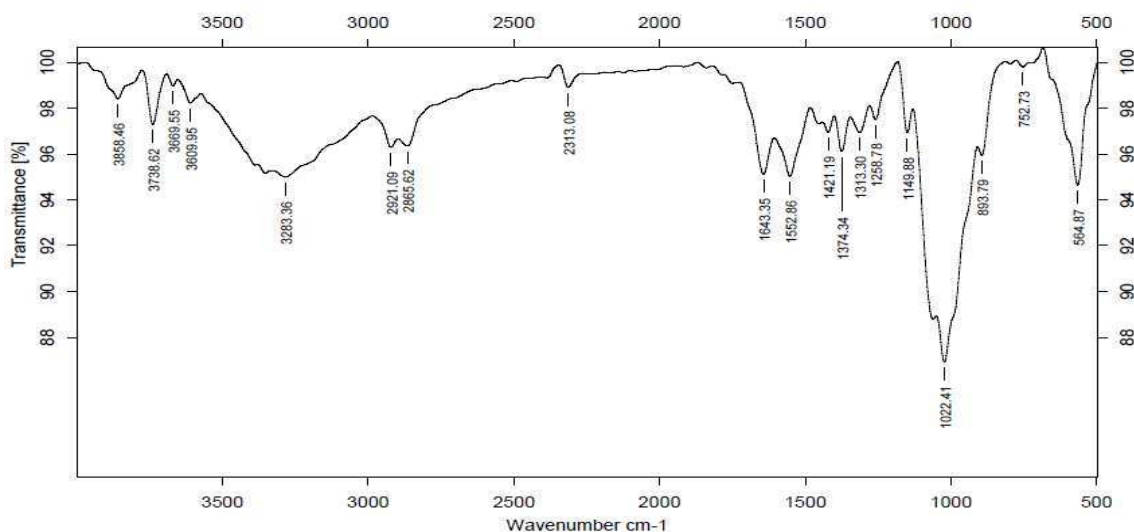


Figure 35: Spectre IR du chitosane standard (Puvvada et al., 2012).

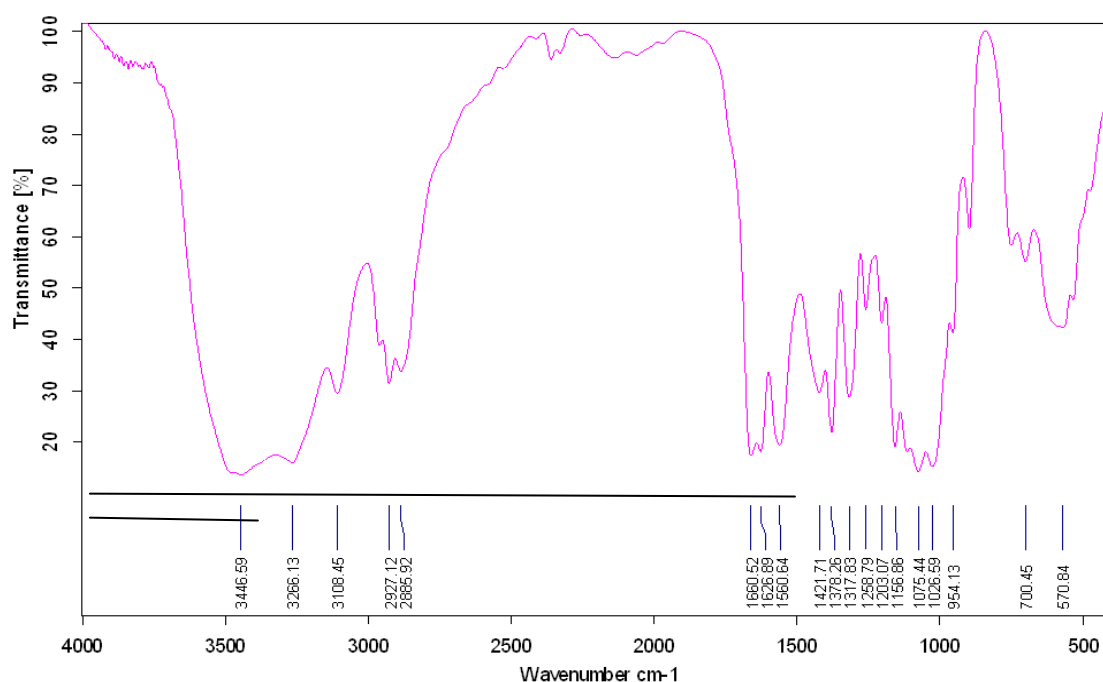


Figure 36: Spectre IR du chitosane produit.

Les pics d'absorbance les plus importants observés au niveau du spectre IR du chitosane standard et du chitosane produit traduisent les principaux groupements chimiques entrant dans la composition de la molécule de chitosane. Les détails de ces pics ainsi que les modes de vibration qu'ils représentent sont regroupés dans le *tableau 24* :

Tableau 24: Récapitulation des longueurs d'ondes et leurs attributions pour les principales bandes obtenues pour le chitosane standard et le chitosane préparé.

Modes de vibration	Longueur d'ondes (cm ⁻¹)	
	Chitosane standard	Chitosane préparé
$\nu(\text{C-O})$	1026	1026
$\delta(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$ (déformation)	1418	1421
Amide I (C=O)	1583	1560
Amide II (NH ₂)	1661	1660
$\nu(\text{CH})$	2888	2885
$\nu(\text{CH}_2)$ asymétrique, $\nu(\text{CH}_3)$ symétrique.	2930	2927
$\nu(\text{NH})$	3266	3266

Ces résultats de la FTIR de la chitine et du chitosane concordent bien avec ceux enregistrés par Bautista et *al.*, (Bautista et *al.*, 2001), Burrows et *al.*, 2007 (Burrows et *al.*, 2007), Lavall et *al.*, (Lavall et *al.*, 2007).

Cette analyse par spectroscopie IR nous a permis de mettre en évidence l'existence de liaisons caractéristiques : O-H, ν O-H, ν NH, ν C-H, C-O-C, δ N-H, ν C=O, ν C-OH, ν C-O-C dont certaines d'entre elles sont indispensables pour la fixation des espèces métalliques.

Pour les spectres IR décrits précédemment, nous remarquons que pour les couples : (Chitine commerciale vs chitine extraite) et (Chitosane standard vs chitosane produit) il y a certains pics d'absorbance qui ne se ressemblent pas, ceci peut être expliqué par la présence de résidus tels que les protéines et les pigments organiques qui sont restés en association avec la chitine lors du processus d'isolation, et qui peuvent influencer la position et l'intensité des pics. Comme pour les protéines, ces dernières possèdent des groupements fonctionnels (amines, N-acétyles, et carboxyles) similaires à ceux de la chitine et du chitosane (Prabu et Natarajan, 2012).

A-2-2-2-1. Détermination du degré de désacétylation

La spectroscopie IR est une méthode très intéressante qui nous permet de déterminer le taux de conversion de la chitine en chitosane. Grâce à l'intensité de deux bandes d'absorption à 3450cm^{-1} et 1655cm^{-1} , on peut calculer le degré de désacétylation à l'aide de l'équation donnée par Baxter, 1992 (Baxter, 1992) :

$$DD=100-[\frac{A_{1655}}{A_{3450}}/1,33]\times 100 \dots\dots\dots(23)$$

Où :

DD : Degré de Désacétylation.

A_{1655} : absorbance à 1655cm^{-1}

A_{3450} : absorbance à 3450cm^{-1}

A partir des valeurs des deux absorbances, le degré de conversion de la chitine en chitosane selon la réaction (23) est de l'ordre de **92,36%**. A partir de cette valeur obtenue, nous pouvons conclure que le chitosane préparé est caractérisé par un degré de pureté très élevé.

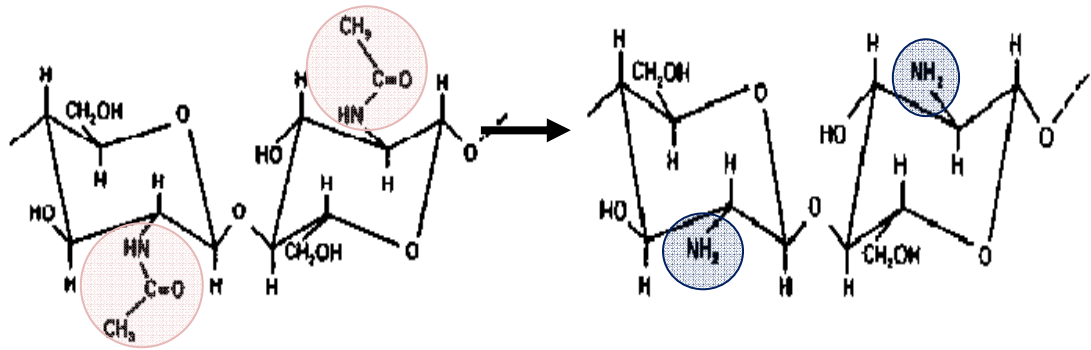


Figure 37 : Désacétylation de la chitine.

A-2-3. Analyse cristallographique des échantillons chitineux

Les résultats concernant l'analyse cristallographique des molécules : de chitine extraite, de chitine commerciale et du chitosane sont regroupés dans des diffractogrammes qui sont représentés respectivement sur les figures : 38, 39 et 40.

Nous constatons que la chitine diffracte les RX et donne l'objet à plusieurs raies caractéristiques de la chitine cristalline pure. Globalement, les diffractogrammes des trois échantillons sont caractérisés par 05 raies à 9°, 12,5°, 19°, 21° et 26° correspondantes aux distances interréticulaires 20, 110, 120, 101 et 130. Ces résultats sont conformes aux travaux de Zhang et *al.*, (Zhang et *al.*, 2005).

Sur le diffractogramme de la chitine commerciale, quelques raies en plus ont été observées à des angles de Bragg supérieurs à 30° caractéristiques des impuretés observées par les images MEB.

Nous notons également qu'il n'y a pas une grande différence entre le diffractogramme du chitosane et celui de la chitine. La seule différence réside dans l'intensité des raies observées à 19° et à 9° qui caractérise le degré de cristallinité du chitosane.

Selon Gardner et Blackwell, 1975 (Gardner et Blackwell, 1975), le degré de cristallinité ou indice de cristallinité de la chitine et du biopolymère du chitosane est donné par la relation (24) :

$$(\%) \text{ IC} = ((I_2 - I_1) / I_2) \times 100 \quad \dots\dots\dots(24)$$

Où : IC : Indice de cristallinité

I_2 : Intensité de la raie à 19°

I_1 : Intensité de la raie à 9°

Tableau 25 : Indice de cristallinité de la chitine et du chitosane

	<i>Chitine</i>	<i>Chitosane</i>
<i>Indice de cristallinité (IC)</i>	57,87	48 , 27

Nous remarquons que le degré de cristallinité de la chitine est plus important que celui du chitosane cela est due probablement aux effet de l'attaque alcaline qui a provoqué le passage d'une phase cristalline à une phase amorphe (Lima et Airoidi, 2004).

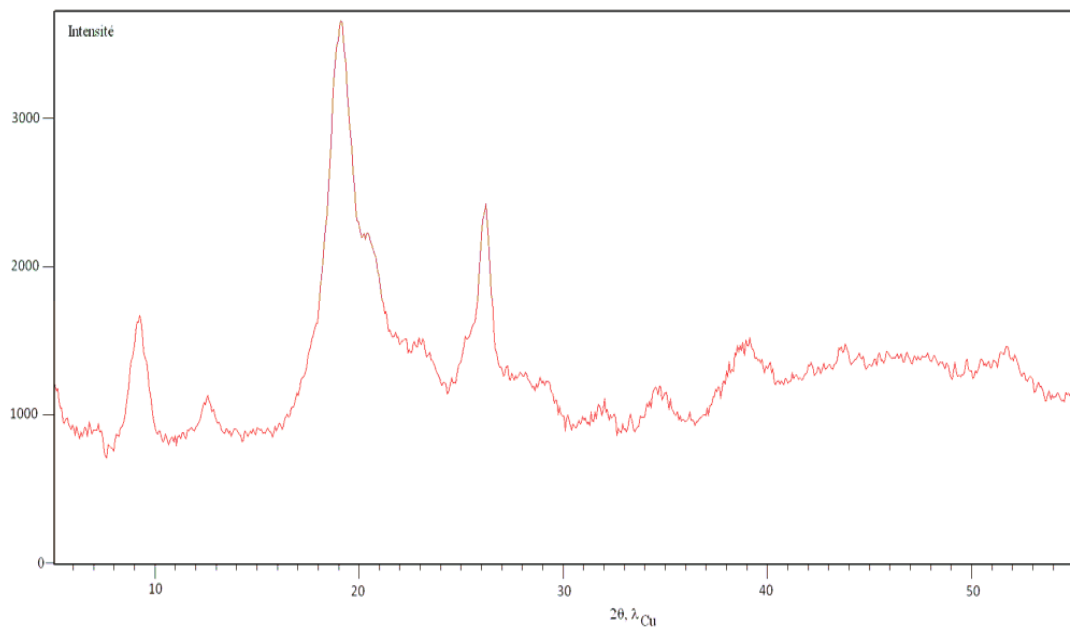


Figure 38: Diffractogramme de la chitine extraite

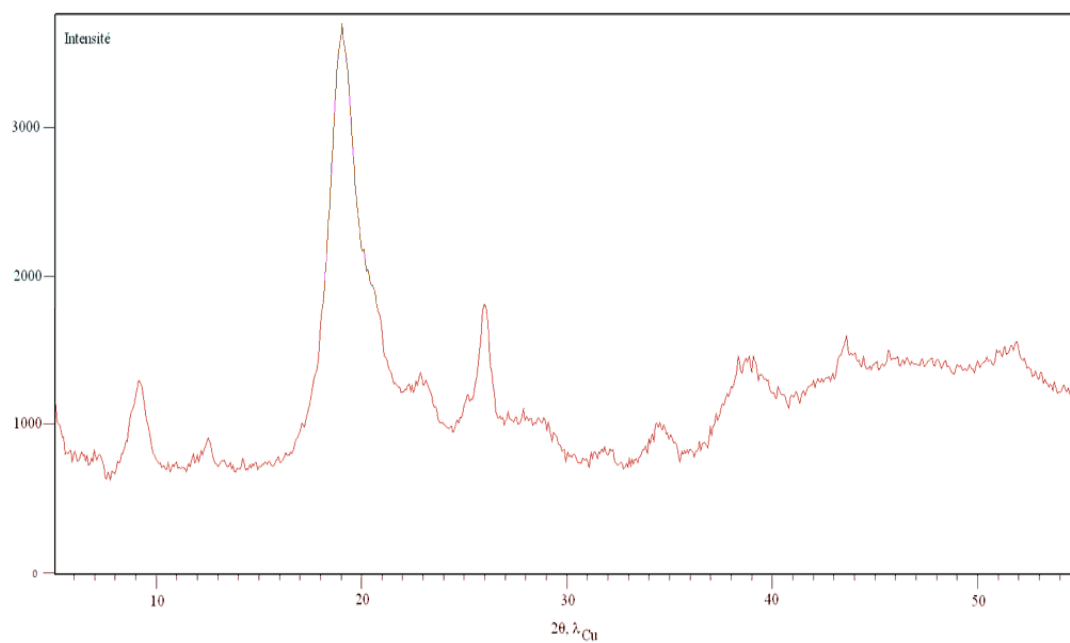


Figure 39: Diffractogramme de la chitine commerciale

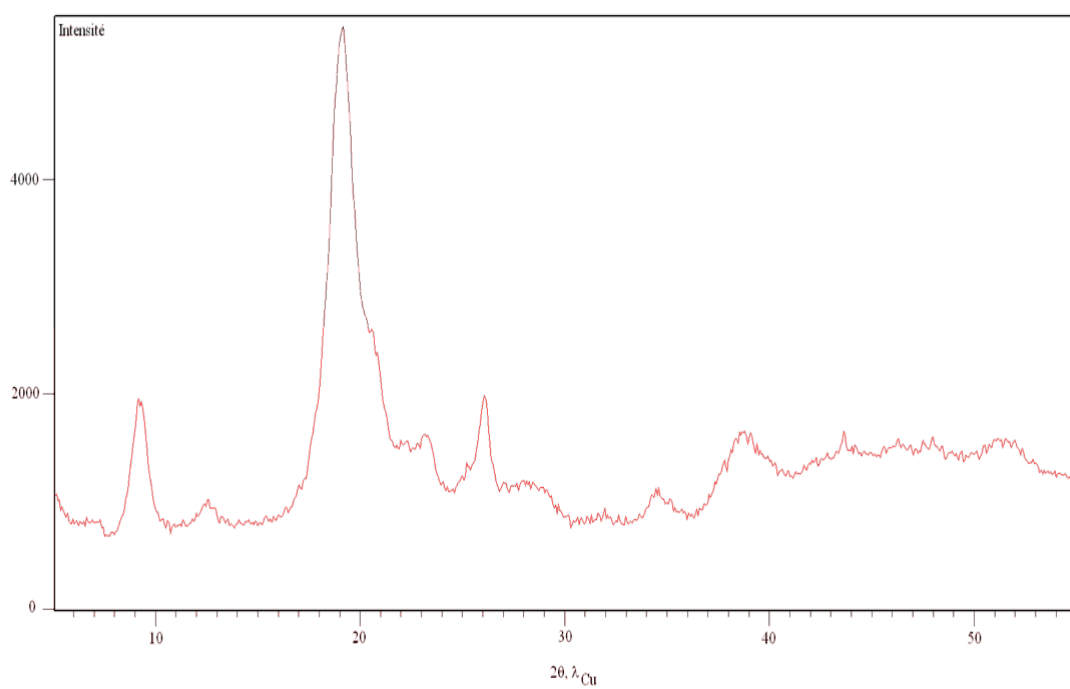


Figure 40: Diffractogramme du chitosane

A-2-4. Analyse de la texture poreuse

A-2-4-1. Surface spécifique

Les résultats des mesures de la surface spécifique (S_{BET}), du volume poreux total (V_p) et du diamètre poreux moyen des trois échantillons chitineux sont représentés dans le *tableau 26* :

Tableau 26: Propriétés texturales des échantillons chitineux.

<i>Biopolymère</i>	<i>S(BET) N2 à 77K</i> <i>m²/g</i>	<i>V_p</i> <i>cm³/g</i>	<i>Diamètre poreux moyen</i> <i>(Å)</i>
Chitine extraite	6,89	0,0028	31,14
Chitine commerciale	9,82	0,0034	33,18
Chitosane	5,28	0,0026	29,81

D'après ces résultats nous constatons que les biopolymères chitineux sont caractérisés par de faibles surfaces spécifiques avec un caractère microporeux.

B- Adsorption de quelques métaux lourds sur la chitine

B-1. Protocoles expérimentaux

Cette étape qui traite l'adsorption ou la fixation des métaux lourds : Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) sur la chitine (poudre de chitine commerciale) a été réalisée en effectuant une panoplie d'expérimentations à l'échelle du laboratoire de Chimie. Ces dernières consistent en une étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption, ainsi qu'en une mise en évidence du rôle que pourraient jouer certains facteurs sur l'adsorption des métaux lourds choisis sur la chitine. Parmi ces paramètres on peut citer : La température, la variation de la masse du biosorbant et le pH du milieu.

B-1-1. Effet de la variation du temps de contact (étude cinétique)

Afin de déterminer le temps d'équilibre, et de fournir des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide, une série de cinétiques de fixation des métaux lourds :

Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) sur la chitine à une température de 20°C a été délicatement réalisée avec une concentration initiale en micropolluant de 100 (mg/l).

Les résultats des expériences, sont représentés graphiquement dans la *figure 41* (Voir : *Tableau 36 - Annexe 04*) Les courbes ainsi obtenues pour chaque métal ont des allures presque semblables et qui peuvent être découpées en trois étapes :

La première étape (I), est plutôt rapide en moins d'une heure (50 minutes) de fortes proportions de métaux ont été retenues. Ceci est interprété par le fait que les micropolluants se diffusent à travers le film hydrodynamique enrobant la particule du solide (Albadarin et al., 2012) et s'adsorbent aisément sur les sites actifs les plus accessibles localisés donc sur la surface externe de la particule (Gilchrist *et al.*, 1993 ; Gao *et al.*, 1998 ; Singh *et al.*, 2001 in El Arfaoui Benaomar, 2010).

Au cours de la deuxième étape (II), l'adsorption des métaux se poursuit mais très lentement. Cette limitation de la vitesse dans la seconde étape est souvent attribuée, dans les adsorbants microporeux, comme le cas de la chitine, à la diffusion moléculaire du micropolluant métallique vers des sites de fixation les moins accessibles se trouvant dans les micropores ou dans les espaces interfoliaires.

A l'issue de ces deux étapes (I et II), vient se présenter la troisième étape (III), qui consiste en une absence d'évolution des quantités retenues en métaux et l'apparition d'un palier sur la cinétique indiquant que l'équilibre d'adsorption est atteint.

Dans ce travail, le temps d'équilibre pour la chitine en ce qui concerne les quatre métaux : plomb, le cadmium, le zinc et le nickel a été déterminé et estimé à 210 minutes, car au-delà de ce temps de contact le pourcentage d'élimination n'est pas très important (Voir : *Tableau 37- Annexe 04*).

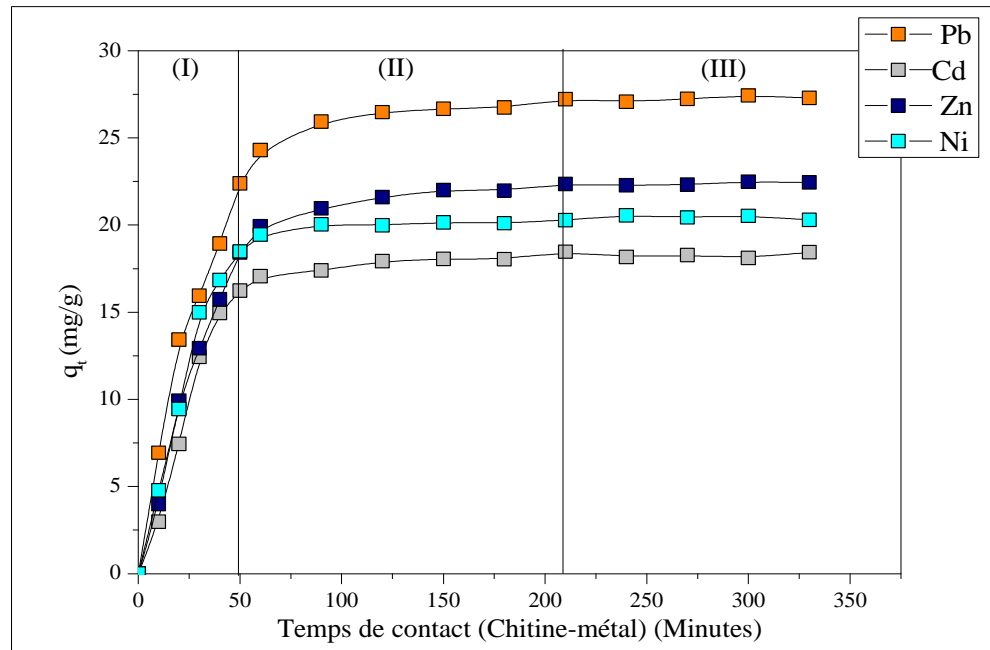


Figure 41: Courbes de cinétique d'adsorption du plomb Pb(II), du zinc Zn(II), du cadmium Cd(II) et du Nickel Ni(II) sur la poudre de chitine de crabe.

Le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre (210 minutes) est qualifié de plus ou moins rapide est ceci est essentiellement du à la nature biologique de l'adsorbant utilisé qui est la chitine et aussi à sa structure microporeuse et feuilletée.

Vu que l'allure des courbes cinétiques ainsi que le temps d'équilibre sont les mêmes pour les quatre métaux, on peut conclure dans ce cas que la cinétique d'adsorption n'est pas dépendante de la masse molaire des métaux. En revanche, la quantité adsorbée dépend de la nature du métal (sa masse molaire) (*Tableau 27*); l'adsorption est plus importante d'autant plus que la masse molaire est grande, juste une exception est faite pour le cadmium.

De ce fait, différentes capacités d'élimination des métaux étudiés par la chitine sont notées ; le plomb est fortement fixé par rapport aux autres métaux avec un pourcentage de (54,86%) suivi du zinc avec (44,98%), puis le nickel avec (41,12%) et enfin le cadmium avec (36,94%) (*Voir :Tableau 37 – Annexe 04*).

Tableau 27: Masse molaire atomique du plomb ; zinc, cadmium et nickel.

<i>Métal</i>	<i>Symbole chimique</i>	<i>Masse molaire atomique (g.mol⁻¹)</i>
<i>Plomb</i>	Pb	207,2
<i>Cadmium</i>	Cd	112,4
<i>Zinc</i>	Zn	65,4
<i>Nickel</i>	Ni	58,7

B-1-1-1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

En se référant aux modèles de la cinétique décrits dans le chapitre I : Revue bibliographique, deux grands modèles mathématiques ont été sélectionnés pour décrire cette cinétique d'adsorption ;

- Le modèle du pseudo-premier ordre.
- Le modèle du pseudo second ordre avec ses différents types (1, 2, 3 et 4).

Les équations de ces modèles ont permis le calcul à la fois des constantes de vitesse (k_1) (pseudo premier ordre) et (k_2) (pseudo second ordre), et de la quantité maximale du métal fixée (Q_e) sur la chitine à l'instant t pour chaque espèce métallique.

Le *Tableau 28* résume les paramètres des modèles de cinétique pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre obtenus en systèmes monométalliques :

Tableau 28: Constantes de vitesse et quantités maximales d'adsorption obtenues à l'aide des modèles de cinétique Pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Modèle mathématique		Métal	Q_e (mg. g ⁻¹)	K_1 (mg. g ⁻¹ .min)(pseudo premier ordre) K_2 (mg.g ⁻¹ .min)(pseudo second ordre)
Pseudo premier ordre		Pb	9,23	0,01
		Cd	7,76	0,014
		Zn	8,68	0,013
		Ni	3,56	0,007
Pseudo second ordre	Type1	Pb	29,41	0,003
		Cd	20	0,001
		Zn	25	0,0019
		Ni	21,73	0,0016
	Type2	Pb	34,48	0,00077
		Cd	33,89	0,00032
		Zn	37,03	0,00036
		Ni	28,57	0,0007
	Type3	Pb	31,25	0,00117
		Cd	20,14	0,00216
		Zn	25,76	0,00127
		Ni	22,88	0,00204
	Type4	Pb	33,32	0,00093
		Cd	27,33	0,00065
		Zn	29,59	0,00074
		Ni	26,28	0,00106

Afin de déterminer le modèle adéquat pour la représentation du phénomène d'adsorption étudié, les pourcentages de déviation de l'erreur : NSD (Normalized Standard Deviation) et ARE (Average Relative Error) ainsi que le coefficient de corrélation (R^2) ont été soigneusement calculés.

Pour des valeurs faibles des NSD et des ARE et des valeurs importantes du coefficient de corrélation, le modèle utilisé est considéré comme convenable et fiable pour la description du processus de biosorption étudié.

Tableau 29: Les coefficients de corrélation (R^2) et les pourcentages de déviation de l'erreur (NSP, ARE) calculés pour les modèles de la cinétique d'adsorption (Pseudo premier ordre et pseudo second ordre 1, 2, 3 et 4) à 20°C.

<u>Modèle mathématique</u>		<u>Métal</u>	<u>R^2</u>	<u>NSP</u>	<u>ARE</u>
Pseudo premier ordre		Pb	0,613	79,876	76,812
		Cd	0,823	69,189	66,417
		Zn	0,616	72,505	69,727
		Ni	0,274	93,403	90,138
Pseudo second ordre	<i>Type1</i>	Pb	0,997	12,491	6,752
		Cd	0,988	31,428	14,260
		Zn	0,992	22,055	9,6121
		Ni	0,995	23,318	10,636
	<i>Type2</i>	Pb	0,974	9,152	7,996
		Cd	0,91	30,104	26,181
		Zn	0,935	22,0252	19,322
		Ni	0,934	16,826	14,919
	<i>Type3</i>	Pb	0,866	22,045	10,681
		Cd	0,431	94,013	34,112
		Zn	0,677	65,235	22,929
		Ni	0,6	46,290	20,599
	<i>Type4</i>	Pb	0,866	56,497	39,760
		Cd	0,431	92,449	68,469
		Zn	0,677	61,244	45,919
		Ni	0,6	78,294	58,523

Selon les résultats synthétisés dans le *tableau 29*, nous remarquons que :

Les modèles du pseudo second ordre type 1 et type 2 détiennent les coefficients de corrélation R^2 les plus importants :

Pseudo second ordre type 1: $R^2 > 0,98$

Pseudo second ordre type 2: $R^2 > 0,91$

Or pour les modèles du pseudo second ordre (type 3 ,4) et le pseudo premier ordre ont des coefficients de corrélations R^2 qui sont respectivement supérieurs à 0,43 et 0,27.

Les pourcentages de déviation NSP et ARE du pseudo second ordre type 1 et 2 sont les plus faibles :

Pseudo second ordre type 1: NSP < 31,428 / ARE < 14,260.

Pseudo second ordre type 2: NSP < 30,104 / ARE < 26,181.

En faisant une comparaison des résultats de calcul des R^2 , NSP et ARE des modèles du pseudo second ordre type 1 et 2, on déduit que le modèle du pseudo second ordre type 1 est le plus adéquat pour la description de la cinétique d'adsorption. La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que la fixation des ions Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) sur la chitine est en majeure partie imputable à la chimisorption (Joseph, 2009). Notons aussi que la constante de vitesse k_2 est d'autant plus élevée que la masse molaire du métal est grande (excepté pour le cadmium). Lors de l'adsorption seul le Cd s'adsorbe moins que les métaux possédant des masses molaires plus faibles (Zn et Ni).

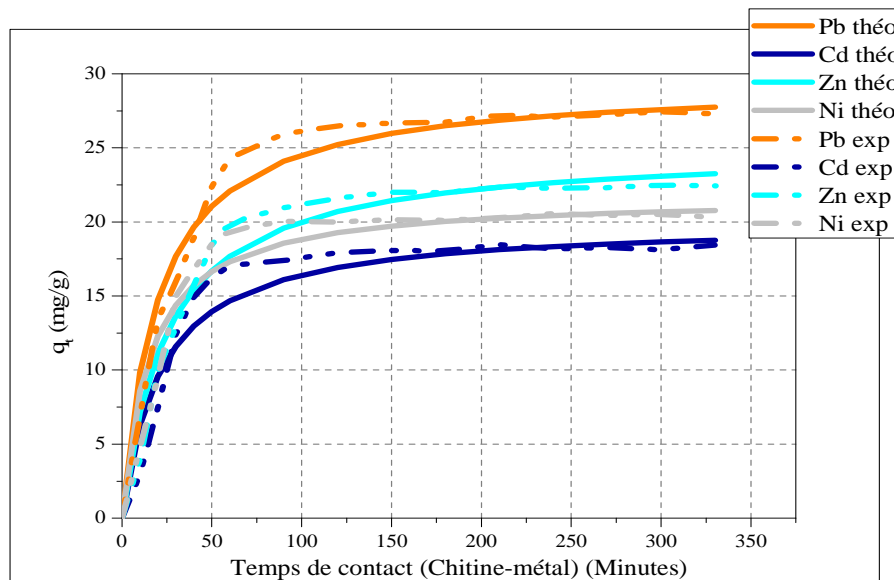


Figure 42: Représentation graphique des résultats expérimentaux de la cinétique ainsi que le modèle du pseudo second ordre type 1 pour le plomb Pb(II), le cadmium Cd(II), le zinc Zn(II) et le nickel Ni(II).

D'après la *figure 42*, le rapprochement des valeurs des points expérimentaux et des points calculés à partir du modèle du pseudo second ordre type 1 indique encore une fois l'applicabilité de ce modèle mathématique à décrire le phénomène d'adsorption étudié dans ce travail.

B-1-2. Les isothermes d'équilibre d'adsorption

L'analyse et la désignation du processus d'adsorption étudié nécessite la connaissance de l'équilibre d'adsorption. Ce dernier représente une information capitale pour la compréhension du phénomène d'adsorption. L'équilibre d'adsorption fournit des données physico-chimiques fondamentales pour l'évaluation de l'applicabilité du processus d'adsorption (Vadivelana, Kumar 2005 *in* keleşoğlu, 2007).

L'étude des isothermes d'adsorption des quatre métaux lourds (Pb, Cd, Zn et Ni) a été réalisée pour trois températures : 20°C, 30°C et 40°C pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre est atteint. Les courbes obtenues sont représentées dans les figures 43 et 44 et 45 :

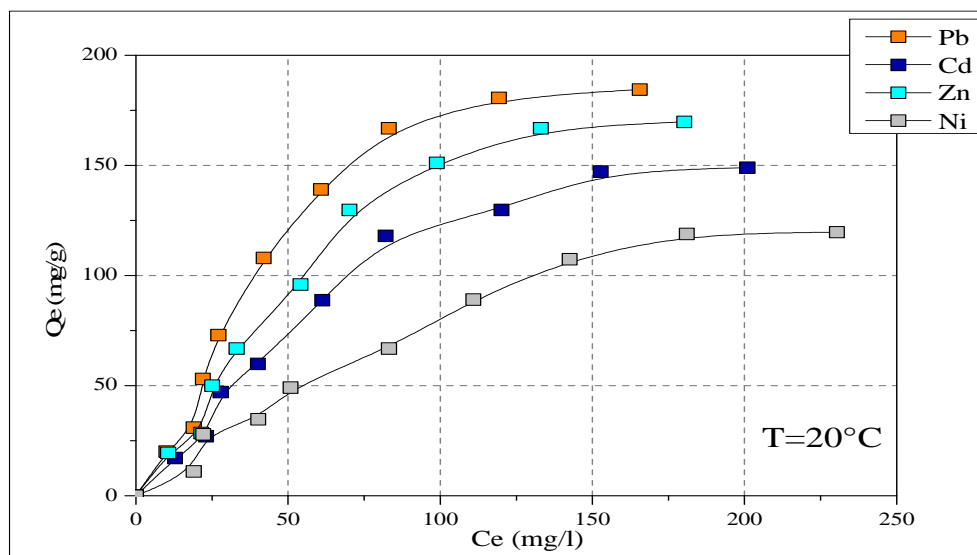


Figure 43: Isothermes d'adsorption à l'équilibre du plomb Pb(II), du cadmium Cd(II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni(II) à 20°C.

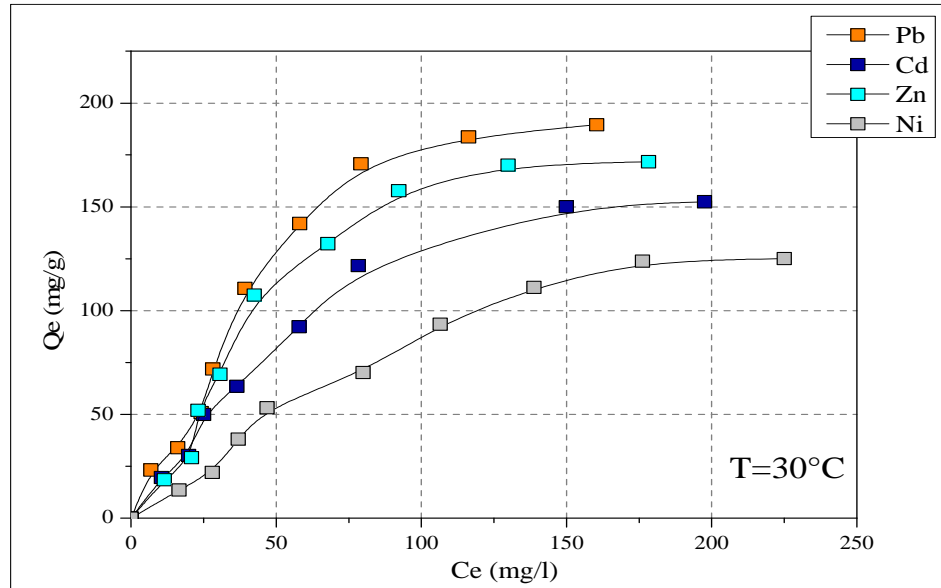


Figure 44: Isothermes d'adsorption à l'équilibre du plomb pb(II), du cadmium Cd(II), du zinc zn(II) et du nickel Ni(II) à 30°C.

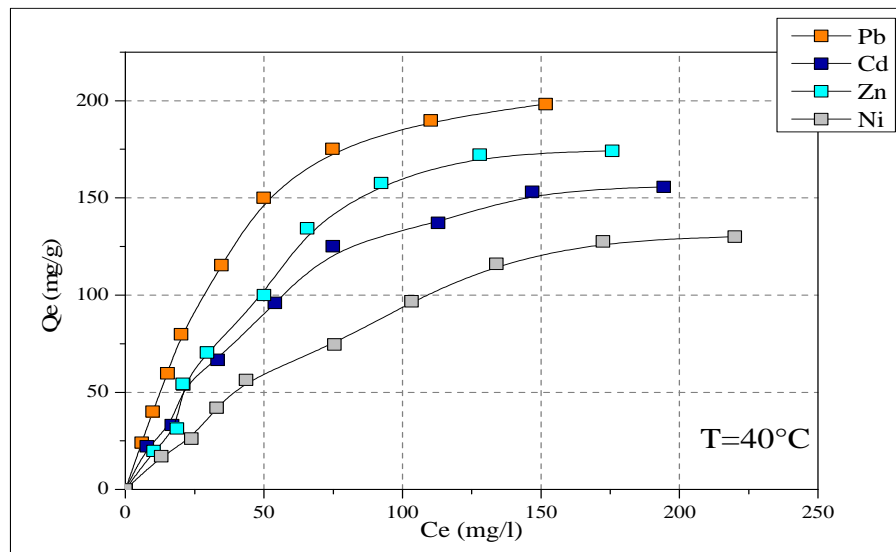


Figure 45: Isothermes d'adsorption à l'équilibre du plomb Pb(II), du cadmium Cd(II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni(II) à 40°C.

Ces courbes d'isothermes d'équilibre se ressemblent pour les trois températures et ont des allures proches de celles appartenant à la classification et à la description de Giles et *al.*, (1974).

Les isothermes du Cadmium et du nickel (20°C, 30°C et 40°C) s'apparentent à celles du type *L* (Forme de Langmuir). Les courbes sont caractérisées par des quantités adsorbées (Q_e) du métal sur la chitine qui sont plus ou moins faibles concernant les concentrations minimales, suivies d'une augmentation pas très importante pour les concentrations les plus fortes.

Par contre en allant vers les courbes obtenues pour le plomb et le zinc (20°C, 30°C et 40°C) leurs formes et leurs pentes montrent une allure très proche des isothermes de type *H* (cas particulier de la forme *L*) c'est-à-dire une pente importante due à la forte sorption pour les faibles concentrations, ceci traduit donc l'existence d'une forte affinité du métal pour la chitine.

B-1-2-1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette partie concerne la modélisation des résultats expérimentaux obtenus à partir des équilibres « métal – chitine » en systèmes monométalliques. Rappelons que ces essais ont été réalisés par la mise en contact d'une gamme de concentrations métalliques (Pb, Cd, Zn, Ni) avec l'échantillon de chitine suivant un ratio (L/S) de (1/10) (5 g de poudre de chitine sèche dans 50 ml de solution). Le phénomène de biosorption ainsi étudié a été modélisé à l'aide des huit modèles mathématiques suivants :

Modèles à deux paramètres :

- Freundlich.
- Langmuir type 1.
- Langmuir type 2.
- Langmuir type 3.
- Langmuir type 4.
- Temkin.
- Dubinin-Radushkevich.

Modèle à trois paramètres :

- Koble-Corrigan.

En plus du coefficient de corrélation (R^2), le MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) ainsi que le HYBRID (Hybrid Error Function) sont d'excellents indicateurs de la bonne description du modèle pour la biosorption.

Les valeurs faibles des MPSD et des HYBRID indiquent que le modèle est fiable pour la représentation du phénomène. Ces erreurs ou ces pourcentages de déviations ont été calculés convenablement pour les modèles mathématiques cités dans le paragraphe ci-dessus (Voir : *Tableau 38 – Annexe 05*).

La synthèse des résultats des erreurs retenus pour chaque modèle des isothermes d'équilibre d'adsorption et aux trois températures (20°C, 30°C et 40°C) sont représentés dans le *tableau 30* :

Tableau 30: Synthèse des résultats obtenus des R^2 , MPSD et HYBRYD pour chaque modèle et aux températures 20°C, 30°C et 40°C.

<i>Modèle</i>	R^2	<i>MPSD</i>	<i>HYBRID</i>
<i>Freundlich</i>	> 0,88	< 30,47	< 846,16
<i>Langmuir (type1)</i>	> 0,37	< 43,75	< 2053,11
<i>Langmuir (type2)</i>	> 0,80	< 68,09	< 7589,42
<i>Langmuir (type3)</i>	> 0,10	< 270,59	< 10990,25
<i>Langmuir (type4)</i>	> 0,10	< 35,04	< 1453,13
<i>Temkin</i>	> 0,92	< 30,86	< 435,93
<i>Dubinin Radushkevich</i>	> 0,57	< 64,26	< 2552,78
<i>Koble-Corrigan</i>	>0,93	<52,55	<1686,55

En se référant aux valeurs reportées dans le *tableau 30*, le modèle de Temkin semble être celui qui décrit correctement les isothermes des différents métaux avec des coefficients de corrélations $R^2 > 0,929$ et des MPSD et HYBRID qui sont respectivement inférieurs à 30,863 et 435,169.

En analysant les quantités maximales adsorbées Q_m et les constantes de vitesses K_T calculées pour le modèle de Temkin, le plomb a les plus grandes valeurs du Q_m et du K_T retenues pour les trois température 20°C, 30°C et 40°C, suivi du zinc, du cadmium et du nickel (Voir : *Tableau 39– Annexe 05*).

B-1-3. Effet de la variation de la masse du biosorbant

Les histogrammes de la *figure 46* décrivent les résultats obtenus à la fin des expériences concernant l'influence de la masse de la chitine sur la rétention des métaux lourds étudiés : Plomb, cadmium, zinc et nickel (Voir *tableau 40-Annexe 06*).

Les paramètres opérationnels ont été gardés constants ($T=20^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 100$ (mg/l), $\text{pH}= 4-5$, temps = 6 heures). Les biomasses utilisées varient de 50 jusqu'à 500 mg et le volume de la solution micropolluante est de 50 ml ce qui donne des rapports (Liquide/Solide) (L/S) variant dans la gamme suivante : 1 ; 1/2 ; 1/3 ; 1/4 ; 1/5 ; 1/6 ; 1/7 ; 1/8 ; 1/9 et 1/10.

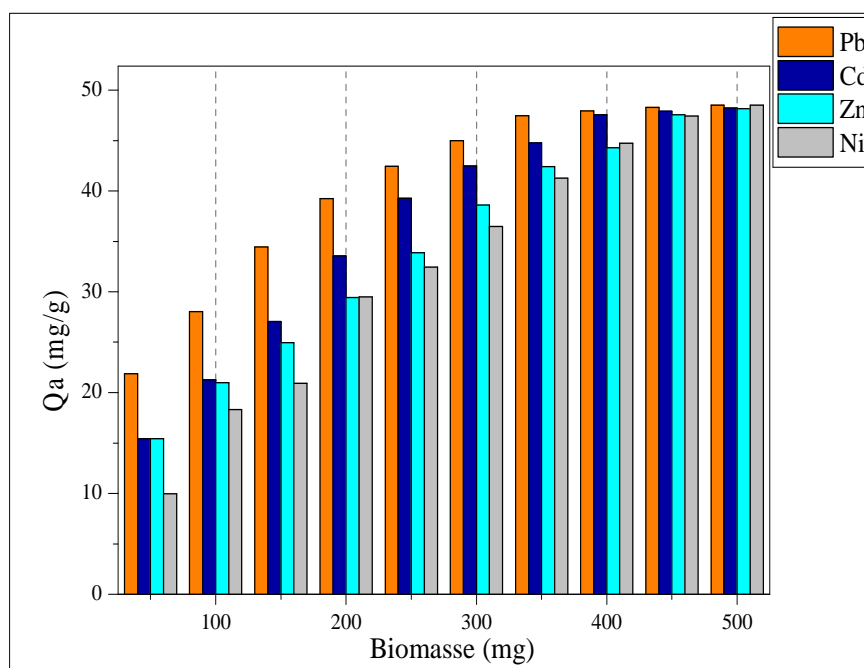


Figure 46: Rendements de fixation du plomb Pb(II), du cadmium Cd(II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni(II) en fonction de la variation de la masse de chitine.

Concentration de la solution 100 (mg/l).

D'après la *figure 46*, plus le rapport Liquide/Solide (L/S) est faible plus le rendement de fixation est meilleur et ceci est valable pour tous les métaux étudiés. L'adsorption sur la biomasse de chitine la plus importante est celle du plomb, suivi de celle du cadmium, du zinc et puis du nickel, cette tendance ne suit pas celle décrite

auparavant dans la cinétique et les isothermes ceci peut être du à une erreur commise lors des expérimentations ou alors suite à une minime variation du pH de la solution.

D'après Ces histogrammes, à partir des poids de biomasses égales à : 350mg ; 400mg; 450mg et 500mg, une adsorption proche de l'état de saturation est respectivement atteinte pour le plomb, le cadmium, le zinc et le nickel.

L'augmentation dans la masse de la chitine, qui permet d'obtenir de si bons rendements de fixation pour métaux lourds, est expliquée par le fait que plus le poids du biosorbant augmente plus il y a un accroissement du nombre de sites de fixation disponibles sur les chaînes du polysaccharide qui captent les cations métalliques de la solution.

B-1-4. Effet de la variation du pH initial des solutions métalliques utilisées.

Les résultats concernant l'adsorption des cations métalliques sur la chitine en fonction de la variation du pH initial de la solution sont représentés dans la *figure 47* (Voir : *Tableau 41 – Annexe 07*). Selon cette dernière, la fixation des ions métalliques est très dépendante du pH de la solution ; aux pH_i (pH initial) acides l'adsorption n'est pas importante, au fur et à mesure qu'on est passé à un milieu basique les cations métalliques tendent à être mieux captés par le biosorbant.

Cette constatation est confirmée par des résultats rencontrés dans la littérature : Selon quelques auteurs ayant travaillé sur la biosorption des métaux lourds sur la chitine comme, Benaïssa et Benguella, 2003 qui ont travaillé sur la fixation du cadmium, ont conclu que l'augmentation dans les valeurs du pH initial améliore les capacités d'adsorption de la chitine. Keleşoğlu, 2007, qui lui a testé la fixation du plomb, du cuivre, du cadmium et du nickel sur la chitine a constaté la même chose ; les capacités d'adsorption de la chitine sont au maximum lorsque le milieu est acide.

Des tendances similaires, en ce qui concerne l'adsorption sur les dérivés de la chitine ainsi que les carapaces contenant cette dernière, ont été aussi enregistrées chez les auteurs suivants : Wan et *al.*, 2010, en ce qui concerne la rétention du plomb (Pb^{2+}) sur le chitosane, Emara et *al.* 2011, pour la fixation du nickel (Ni^{2+}) sur deux dérivés du chitosane : le chito-cin et le chito-thio-cin, Pinto et *al.* , sur la biosorption

du cadmium sur les carapaces de crabe dont la composition est de 20% de chitine, 30% de protéine et 40% de CaCO_3 et enfin pour Lu et *al.*, 2007 en ce qui concerne la fixation du zinc (Zn^{2+}) sur la carapace du crabe *Cancer pagurus*.

En se référant à tout ce qui a été cité et discuté dans la littérature, l'influence du pH sur le mécanisme de sorption des métaux sur la surface de la chitine peut être expliquée comme suit :

Milieu acide : ($2 < \text{pH} < 6$) :

En observant les diagrammes de spéciation chimique des métaux Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) en fonction du pH (Voir : *Les figures* : 55 jusqu'à 58 – Annexe 02), nous remarquons que dans cette fourchette de pH choisie : ($2 < \text{pH} < 6$) les espèces chimiques dominantes sont cationiques : Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} . De ce fait une compétition va se mettre en place entre les ions H^+ , qui sont très abondants car le milieu est acide, et les espèces cationiques des métaux, et cela dans le but de l'occupation des sites actifs disponibles sur le biosorbant. De même les faibles valeurs du pH du milieu aboutissent à une protonation (Forte charge positive) de la surface de la chitine induisant ainsi une répulsion des ions métalliques, ayant une charge similaire (keleşoğlu, 2007).

Dans un milieu basique ($6 < \text{pH} < 8$) :

En se référant toujours aux diagrammes de spéciation chimique des métaux Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) en fonction du pH (Voir : *Les figures* : 55 jusqu'à 58 – Annexe 02) ; à partir d'un $\text{pH}=6$, nous remarquons que pour le plomb il y a formation de molécules chargées positivement : PbOH^+ , $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$. Ce même phénomène se produit pour les autres métaux mais à partir d'un pH égal à 8. La formation de ces molécules qui vont être fixées par la suite sur la chitine va affecter le taux de biosorption.

Dans un milieu où le pH est basique mais inférieur à celui qui permet la formation de molécules constituées de cation métallique et d'ion hydroxyle, la concentration en ions H^+ est faible, ceci favorise donc une déprotonation du biopolymère libérant ainsi les H^+ dans le milieu, ce processus va permettre aux

cations métalliques d'occuper les sites actifs accessibles et non protonés qui sont les groupes hydroxyles (spécialement dans la position C-3) (Guibal, 2004) et les groupes acétamides.

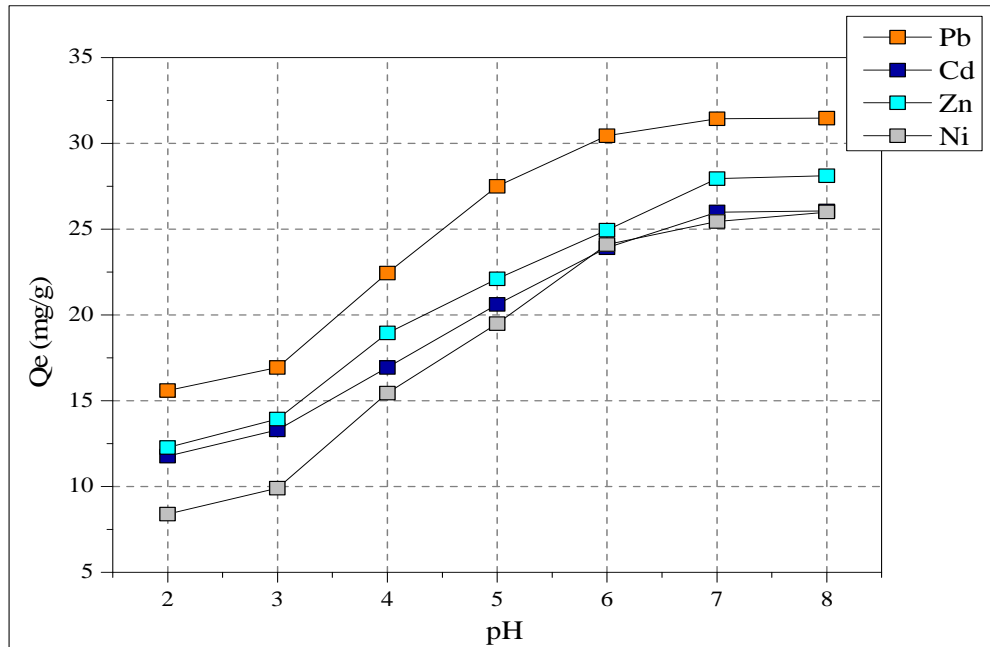


Figure 47: Quantités adsorbées à l'équilibre des métaux : plomb Pb(II), cadmium Cd(II), zinc Zn(II), et nickel Ni(II) en fonction du pH initial de la solution à une température de 20°C.

B-1-5. Etude de l'effet de la température

La figure 48 ci-dessous représente les isothermes d'adsorption des quatre métaux étudiés (Pb, Cd, Zn, et Ni) aux températures : 20°C, 30°C et 40°C. Les courbes pour les trois températures et pour chaque métal montrent la même allure, néanmoins l'effet de la température sur le taux d'adsorption reste plus ou moins remarquable ; l'augmentation de la température induit une légère amélioration de la capacité d'adsorption. A partir de cette dernière constatation, nous pouvons dire :

-Ce processus de biosorption peut être un phénomène endothermique, ceci doit être confirmé par la suite grâce aux calculs des paramètres thermodynamiques.

-La température ne représente pas un facteur primordial pour les éventuelles améliorations des capacités de sorption.

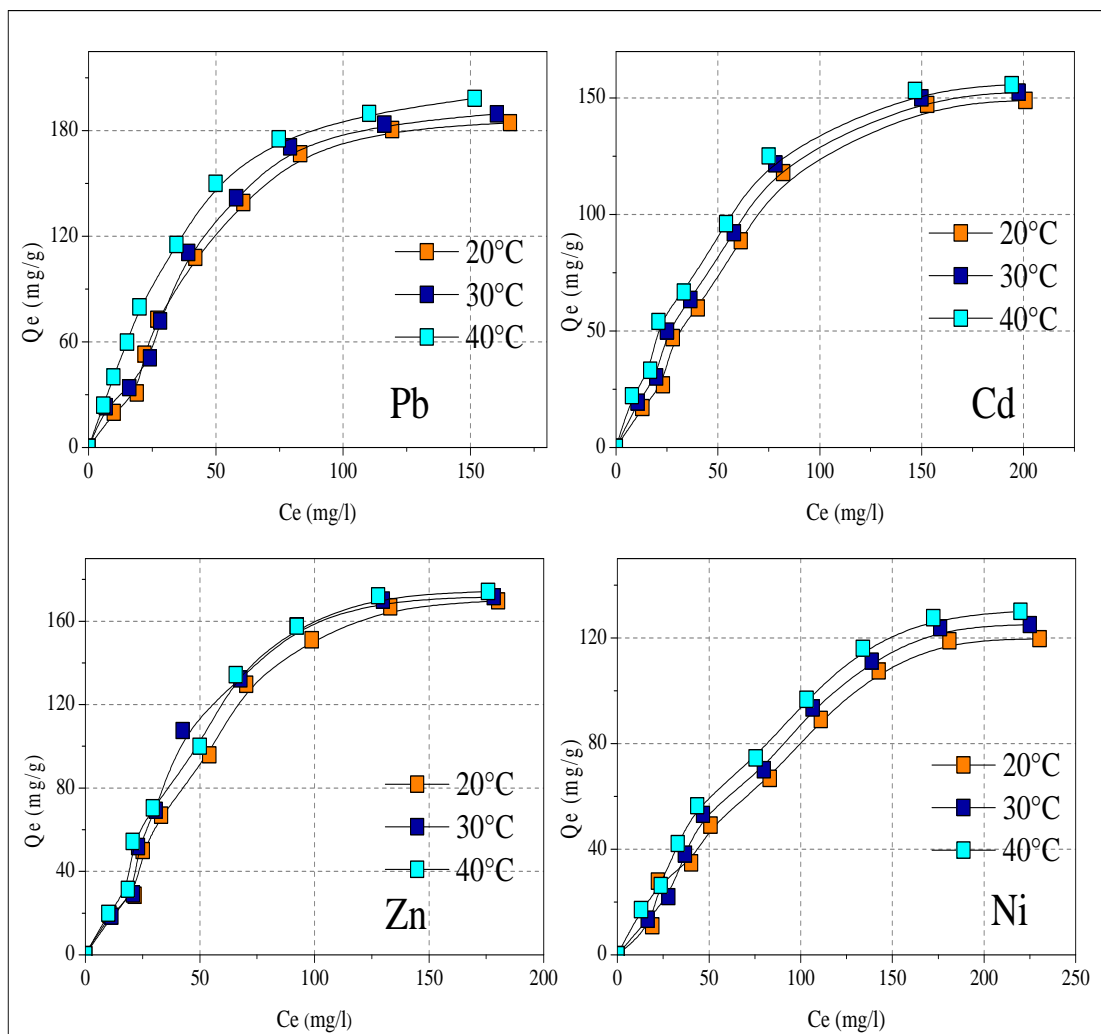


Figure 48: Isothermes d'adsorption du (Pb), du cadmium Cd (II), du zinc Zn(II) et du nickel Ni (II) à : 20°C, 30°C et 40°C.

Cette augmentation de la température qui a une influence positive sur le taux de rétention des métaux lourds sur la chitine, peut être expliquée soit par l'augmentation des sites actifs disponibles sur l'adsorbant ou soit par une diminution de l'épaisseur du film externe entourant le sorbant ce qui a pour conséquence une baisse de la résistance du transfert de la masse de l'adsorbant à travers la couche externe (Meena et al.,2005 in Xiong, 2010).

B-2. Aspects énergétiques de l'adsorption

Pour une température constante, l'isotherme d'adsorption décrit la dépendance de la concentration d'équilibre des complexes métalliques du (Pb, Cd, Zn et Ni) au niveau de la chitine (Q_e) par rapport à la concentration dans la solution (C_e). En considérant la relation entre l'énergie libre de Gibbs ΔG° et k_d , le coefficient de distribution de sorption ($k_d = Q_e/C_e$), ce phénomène de biosorption peut être caractérisé sur le plan thermodynamique. Cette caractérisation, par le biais des paramètres thermodynamiques, permet une qualification de la biosorption des métaux lourds (plomb, cadmium, zinc et nickel) sur la chitine.

Le calcul des paramètres thermodynamiques : K_d (coefficient de distribution de sorption) ; ΔH° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Variation de l'enthalpie de sorption) ; ΔS° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) (variation de l'entropie de sorption) a été effectué grâce aux équations présentées dans le chapitre (I) (revue bibliographique).

B-2-1. Variation de l'enthalpie libre d'adsorption ou énergie de Gibbs (ΔG°) :

La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG° ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), qui correspond à la variation de l'enthalpie libre ou autrement dit la variation d'énergie à pression constante.

Avec un $\Delta G^\circ < 0$, le système thermodynamique évolue vers un niveau énergétique plus bas et est caractérisé par une réaction spontanée. Dans le cas contraire ($\Delta G^\circ > 0$) le système converge vers des énergies plus importantes et la réaction est dite non spontanée.

En se basant sur les valeurs de ΔG° , il est possible de classer le type du processus de biosorption étudié ; (1) Echange ionique c'est-à-dire une réaction avec des interactions électrostatiques entre les sites d'adsorption et les espèces adsorbées, elle est aussi nommée sorption physique ($\Delta G^\circ > -20$ ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)). (2) Réaction de complexation ($\Delta G^\circ < -20$ ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)) (Atkins, 1990 ; Horsfall, 2006 in Kołodyńska, 2012).

La représentation graphique des valeurs (Voir : *Tableau 42 –Annexe 08*) ΔG° , obtenus pour les métaux lourds étudiés dans ce travail à savoir le plomb, le cadmium,

le zinc et le nickel et pour trois températures expérimentales: 20°C, 30°C et 40°C en fonction des concentrations initiales en polluants, est illustrée dans la *figure 49*:

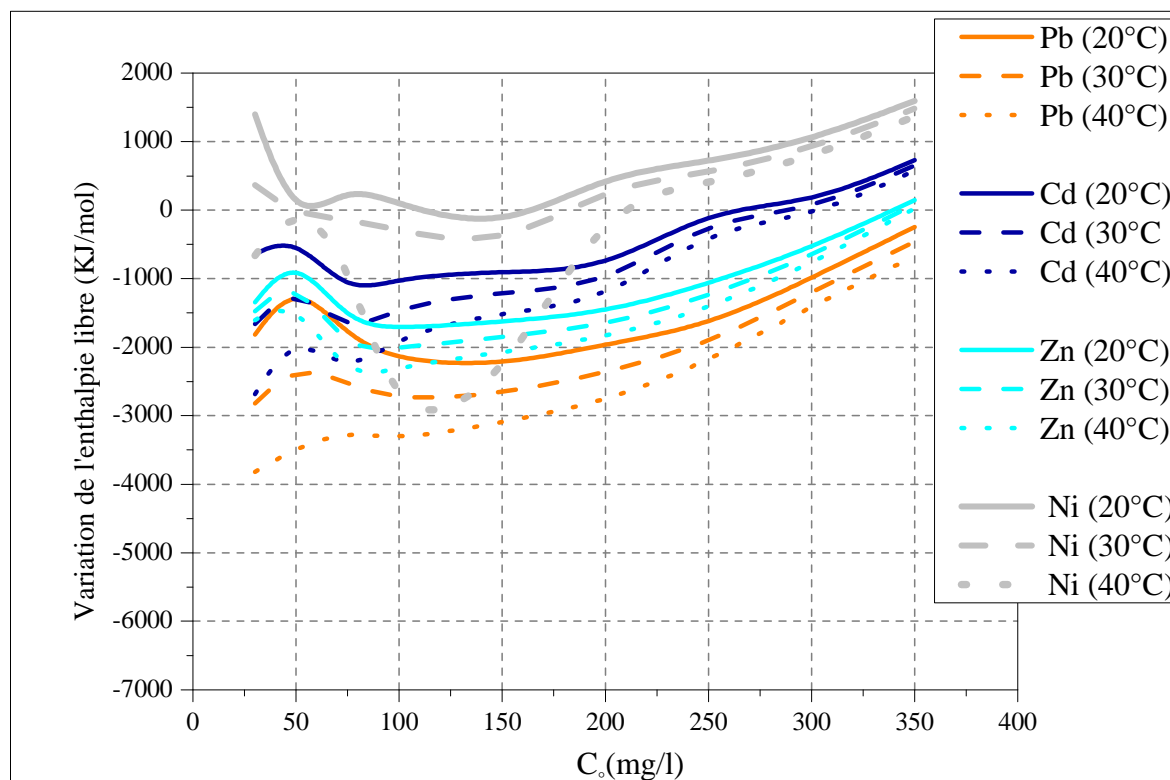


Figure 49 : Variation de l'enthalpie libre ΔG° (KJ.mol⁻¹) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) en micropolluants métalliques (Pb, Cd, Zn et Ni).

L'observation de ces schématisations graphiques nous amène aux constatations suivantes :

- L'augmentation dans les concentrations initiales en ions métalliques induit une augmentation de l'enthalpie libre ΔG° .
- L'augmentation de la température provoque la diminution des valeurs de l'enthalpie libre, ce qui veut dire qu'elle entraîne une amélioration de la spontanéité de la réaction donc cette dernière devient de plus en plus facile. En effet, pour les faibles températures, le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour des températures plus ou moins importantes, un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une très grande capacité d'adsorption.

-Les métaux les plus adsorbés par la chitine ($Pb > Zn > Cd > Ni$) ont les ΔG° les plus faibles (voir même négatifs) c'est-à-dire que plus le métal a de fortes potentialités de fixation sur la chitine plus la réaction montre un caractère spontané (adsorption facile).

Les valeurs obtenues des enthalpies libres pour chaque métal peuvent nous amener aux conclusions qui sont présentées dans le *tableau 31* :

Tableau 31 : Type et spontanéité de la réaction de biosorption pour les quatre métaux lourds : Pb, Cd, Zn et Ni sur la chitine.

<i>Métal</i>	<i>Type de réaction</i>	<i>Spontanéité de la réaction</i>
<u>Plomb</u>	Réaction de complexation (ions métalliques/biosorbant), pour toutes les températures et les Concentrations initiales en métal ($\Delta G^\circ < -20 \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$)).	Réaction spontanée et favorable pour toutes les températures et les Concentrations initiales en métal ($\Delta G^\circ < 0$).
<u>Cadmium</u>	Réaction de complexation (ions métalliques/biosorbant) Jusqu'à 200 (mg/l) pour 20°C, Jusqu'à 250 (mg/l) pour 30°C Jusqu'à 300(mg/l) pour 40°C	Réaction spontanée et favorable jusqu'à 300(mg/l) pour 30°C et 40°C et jusqu'à 200 (mg/l) pour 20°C
<u>Zinc</u>	Réaction de complexation (métal/biosorbant),	Réaction spontanée jusqu'à 300 (mg/l) pour les trois températures.

<u>Nickel</u>	Interactions électrostatiques (ions métalliques/biosorbant), sauf pour 50 (mg/l) (à 20°C), 50, 75 et 100 (mg/l) (à 30°C), 30, 75 et 100 (mg/l) (à 40°C), où la réaction se fait par formation de complexes (ion métallique/biosorbant)	Réaction en général non spontanée, elle représente une spontanéité pour 50 (mg/l) (à 20°C), 50, 75 et 100 (mg/l) (à 30°C), 30, 75 et 100 (mg/l) (à 40°C).
---------------	--	---

B-2-2. Variation de l'enthalpie standard ΔH°

La variation de l'enthalpie ΔH° , qui est définie comme étant la variation des énergies d'interactions entre les molécules à la surface adsorbante ou autrement dit la chaleur d'adsorption, représente le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Ramesh et *al.*, 2005 in Errais, 2011) qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

Les sorptions de type physique et chimique peuvent être classées selon l'ampleur de la variation de l'enthalpie ; les valeurs de la variation d'enthalpie mesurées, qui sont relativement faibles, sont consistantes avec de la physisorption (Poirier, 2006). Les fortes valeurs des ΔH° sont par contre consistantes avec de la chimisorption.

La représentation graphique des valeurs de ΔH° retenus pour les métaux lourds étudiés dans ce travail (Pb, Cd, Zn et Ni) (Voir : *Tableau 42*– Annexe 08) est illustrée dans la *figure 50*:

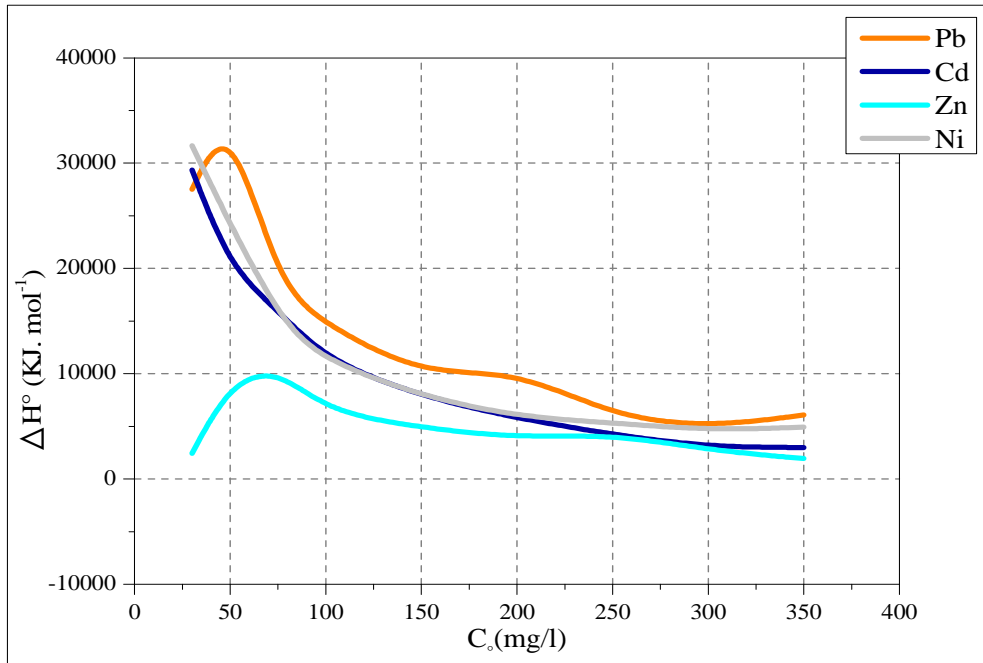


Figure 50: Variation de l'enthalpie ΔH° (kJ.mol $^{-1}$) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) en micropolluants métalliques (Pb, Cd, Zn et Ni).

Selon la *figure 50*, nous observons des diminutions importantes dans les valeurs de ΔH° pour des concentrations initiales C_0 allant de 5 (mg/l) jusqu'à 100 (mg/l) suivi d'une stabilité des ΔH° pour les fortes concentrations donnant une forme de plateau au niveau des graphes.

La baisse des enthalpies pour les faibles concentrations initiales est interprétée par le fait que les sites actifs de plus grande énergie sont occupés les premiers par les micropolluants (Serpaud et *al.*, 1994). La réaction se produisant ainsi entre le métal et le site actif énergétique implique une énorme consommation de chaleur ($\Delta H^\circ > 0$) ceci se traduit donc par les fortes valeurs de ΔH° .

Lors des fortes concentrations initiales, les sites actifs sont occupés très rapidement allant jusqu'à la saturation donnant ainsi naissance à une énergie de réaction globale très homogène au niveau de tous les sites de fixation du biosorbant.

Les valeurs retenues des enthalpies ΔH° pour chaque métal nous amènent aux conclusions suivantes :

- Toutes les réaction de biosorption des métaux lourds : Pb, Cd, Zn et Ni sont de nature endothermique puisque les ΔH° sont tous supérieurs à zéro
- Les grandes valeurs des enthalpies pour les quatre métaux lourds indiquent que les réactions de biosorption étudiées sont de type chimique (chimisorption).

B-2-3. Variation de l'entropie standard ΔS°

Par définition la variation de l'entropie ΔS° est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens de l'augmentation du désordre. De ce fait les valeurs positives et importantes de ΔS° sont signes d'une augmentation du désordre à l'interface solide/solution durant le processus d'adsorption. Les valeurs négatives quant à elles indiquent une bonne organisation des molécules toujours à la même interface.

La représentation graphique des valeurs de ΔS° , retenus pour les métaux lourds étudiés dans ce travail (Voir : *Tableau 42 – 08*) est illustrée dans la *figure 51* :

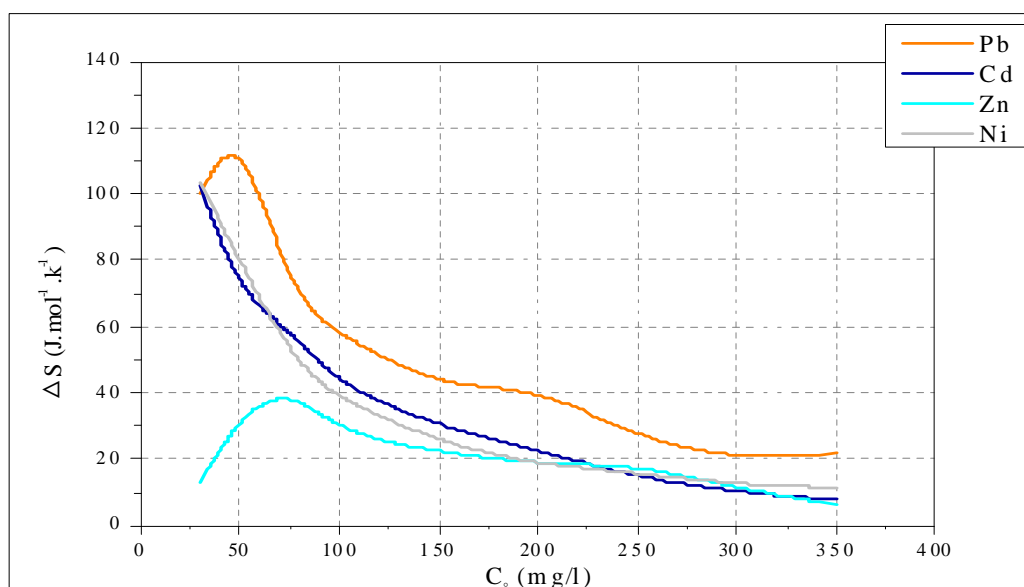


Figure 51: Variation de l'entropie ΔS° ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) en fonction des concentrations initiales C_0 (mg/l) en micropolluants métalliques Pb, Cd, Zn et Ni.

D'après ces graphes, nous remarquons que l'évolution des ΔS° en fonction des C_0 est presque identique à celle des ΔH° toujours en fonction des concentrations initiales.

Les valeurs des ΔS° diminuent de façon brusque aux C_0 entre 50 (mg/l) et 100 (mg/l). Puis il y a apparition d'un pallier aux fortes concentrations initiales marquant des valeurs plus ou moins stables des ΔS° .

Les baisses importantes des entropies aux faibles C_0 peut être interprétée par le fait que les molécules métalliques, qui ne sont pas très nombreuses en solution, donc elles ne se mettent pas en compétition pour l'occupation des sites actifs ayant plus d'énergie, et le désordre dans la solution est très faible (valeurs faibles des ΔS°).

Suite aux résultats de cette étude thermodynamique (ΔG° , ΔH° et ΔS°), une comparaison peut être réalisée avec d'autres travaux portant sur la biosorption à la surface de la chitine (*Tableau 32*) :

Tableau 32 : Comparaison des paramètres thermodynamiques de la biosorption de quelques métaux sur la chitine.

Références	Adsorbat	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° °(J.mol ⁻¹ .K)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)			
				15°C	25°C	35°C	45°C
Xiong, 2010	Cadmium Cd (II)	10,6	101	-18,5	-19,5	-20,5	-21,5
Karthikeyan et al., 2005	Fe(III)	2,16	22,06	-4,32	-4,52	-4,72	-4,97
	Pb(II)	9,52	77,04	25°C C ₀ =250(mg/l) -13,33		55°C C ₀ =250(mg/l) -14,55	
	Cd(II)	9,36	72,81	25°C C ₀ =250(mg/l) -11,29		55°C C ₀ =250(mg/l) -13,39	

	Ni(II)	9,19	75,414	<u>25°C</u> <u>C_o=250(mg/l)</u> -13,28	<u>55°C</u> <u>C_o=250(mg/l)</u> -15,56	
	Cu(II)	14,49	112,38	<u>25°C</u> <u>C_o=250(mg/l)</u> -18,75	<u>55°C</u> <u>C_o=250(mg/l)</u> -22,20	
Kim et <i>al.</i> , 2006	Pb(II)	6,70	0,087	<u>15°C</u> -18,32	<u>25°C</u> -19,28	<u>35°C</u> -20,05

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de la présente étude, est à l'origine, de valoriser les sous produits marins (carapaces de crevette) en vue de les utiliser dans la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Les deux molécules de chitine et de chitosane obtenues par cette voie ont subi une caractérisation approfondie suivi par une évaluation de la capacité de rétention d'une chitine produite industriellement vis-à-vis des quatre espèces métalliques : plomb, zinc, nickel et cadmium, en fonction de plusieurs paramètres tels que : la température, le pH, le temps de contact, et la masse du biosorbant.

L'étude de la caractérisation nous a permis de déduire les principales propriétés physicochimiques et structurales des deux biopolymères (chitine et chitosane) et delà de pouvoir expliquer leur pouvoir adsorbant ;

- La spectroscopie IR qui met en évidence l'existence de liaisons caractéristiques O-H, C-O, C-H, C-O-C, N-H, C=O, C-OH, C-O-C dont certaines d'entre elles sont indispensables pour la fixation des espèces métalliques.
- Le degré de cristallinité retenu pour la chitine et le chitosane .qui est relativement élevé est un bon indicateur des potentialités de sorption des biopolymères.

Les expériences en système statique (en batch) nous ont permis d'élucider la complexité des interactions existantes entre la chitine et les espèces métalliques. D'une part, par des études de cinétiques d'adsorption des ions métalliques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}), et d'autre part, par des études mettant en avant le rôle et l'effet de la concentration initiale du contaminant, du pH, de la masse du biosorbant et enfin de la température.

Les résultats concernant la cinétique révèlent que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'un temps de contact (chitine/ions métalliques) égale à 210 minutes, ce temps est qualifié de plus ou moins rapide en le comparant avec celui d'autres adsorbants. De même la modélisation mathématique de cette cinétique nous amène à conclure que le modèle du pseudo second ordre type 1 est le plus représentatif et le plus adéquat pour décrire cette cinétique. L'adéquation des résultats expérimentaux au

modèle précédent suggère que la l'adsorption des ions métalliques est de type chimique.

La modélisation des isothermes d'adsorption pour le plomb, le cadmium, le zinc et le nickel aux trois températures 20°C, 30°C et 40°C, a montré que c'est le modèle de Temkin serait le plus convenable pour la description des isothermes, avec des $R^2=0,92$ pour les quatre métaux. L'hypothèse reliée à ce modèle suggère une fixation des ions métalliques qui se fait en monocouche.

La quantité de la masse du biosorbant influe positivement sur la capacité d'adsorption c'est-à-dire que l'augmentation dans la masse de chitine améliore le taux de fixation des micropolluants. Cette constatation est expliquée par l'accroissement du nombre de sites actifs disponibles pour capter les ions métalliques.

L'augmentation du pH favorise la fixation des espèces métalliques ; ceci se traduit par le fait qu'aux faibles pH la concentration en protons H^+ est très importante conduisant ainsi à l'apparition d'une compétition entre les cations métalliques et les H^+ sur les sites actifs et une protonation de la surface du biopolymère. Un pH basique est synonyme d'une faible concentration en H^+ , ceci favorise donc l'adsorption des métaux.

Le taux d'adsorption évolue positivement avec la température du milieu, ce qui peut être interprété soit par l'augmentation des sites actifs ou par la diminution du film externe entourant le biosorbant diminuant ainsi la résistance du transfert. Cette corrélation positive entre la température et le taux de rétention nous révèle en quelque sorte le caractère endothermique du phénomène de biosorption étudié.

Le calcul ainsi que l'étude des paramètres thermodynamiques (enthalpie libre, enthalpie standard et entropie standard) pour les quatre métaux lourds nous dévoilent la spontanéité des réactions de biosorption sauf pour le nickel (qui montre un $\Delta G^\circ > 0$), ainsi que leur caractère endothermique (ΔH° positives) et la nature chimique des liaisons lors de l'adsorption (grandes valeurs des ΔH°).

Par ailleurs, les résultats du calcul des variations de l'enthalpie libre ΔG° pour les quatre métaux lourds témoignent de la nature du mécanisme de biosorption mis en jeu dans cette étude : Réaction de complexation entre ions métalliques et biosorbant.

Pour conclure nous pouvons dire que cette étude a atteint son but celui de la valorisation des déchets de crevettes issus d'une poissonnerie et ceci en isolant une molécule de grande valeur, la chitine, avec un degré de pureté acceptable, ainsi que l'estimation de son potentiel de purification des eaux contaminées par les métaux lourds.

La transformation de la chitine par déacétylation a permis d'obtenir l'un de ses dérivés majeur, le chitosane, qui est encore plus demandé sur le marché, avec un degré de déacétylation très élevé laissant penser à des applications plus raffinées dans le domaine pharmaceutique et biomédical.

Références bibliographiques

A

Abdel Aazek F.A ; El-Sherief, S.S ; Taha S.M ; Muhamad, E.G., 2006. Some biological studies of *parapenaeus longirostris* (lucas, 1846) (crustacea, decapoda) in the mediterranean coast of egypt. *Egyptian journal of aquatic research* , 32, 385-400.

Akkaya, G ; Uzun, I ; Güznel, F., 2007. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. *Dyes and Pigments*,73, 168-177.

Albadarin, A.B ; Mangwandia, C ; Al-Muhtaseb, A.H ; Walkera, G.M ; Allena, S.J ; Ahmad, M.N.M., 2012. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 179, 193– 202.

Al mardini, F., 2006. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles. *Master en Chimie et Microbiologie de l'Eau Université de poitiers*. P 245.

Archer, M. ; Russel, D., 2007. Crustacea processing waste management. *Seafish Research and Development, United Kingdom*, p23.

B

Bade, M.L ; Stinson, A ; Moneam, A.M.N., 1987.Chitin structure and chitinase activity: isolation of structurally intact chitins. *Gordon and Brcach, Science Publisher Inc*,17, 137-151.

Badreddine, I., 2008. Etude des surfaces cellulaires d'Aphanomyces euteiches, parasitemajeur de légumineuses. *Thèse de Doctorat Université de toulouse*. p113.

Barka, N., 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. *Thèse de doctorat Université Ibn Zohr faculté des sciences Agadir*. p149.

Barwin Vino, A ; Ramasamy, P ; Vairamani, S ; Shanmugam, A.,2011. Physicochemical characterization of biopolymers chitin and chitosan extracted from squid doryteuthis sibogae.

Bautista,J ; Jover, M ; Gutierrez, J. F ; Corpas, R ; Cremades, O ; Fontiveros, E ; Iglesias, F ; Vega, J., 2001. Preparation of crayfish chitin by in situ lactic acid production *Process Biochemistry*,37, 229 – 234.

Baxby, P; Gray, T.R.G., 1968., Chitin decomposition in soil: media for isolation of chitinoclastic micro-organisms from soil. *Trans. Br. mycol. Soc.* 51 (2), 287-292.

Benaissa, H ; Benguella, B., 2003. Sorption of cadmium from aqueous solutions by chemically pre-treated chitin. *Seventh International Water Technology Conference Cairo*

Benguella, B ; Yacouta-Nour, A., 2009. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie 12*, 762-771.

Benkabouche -Bekadja,I ; Mouffok, S ; Kherraz, A ; Boutiba, Z., 2009. Etude Préliminaire sur la Biologie et la Dynamique des Populations de la Crevette Profonde *Parapenaeus Longirostris* (LUCAS, 1846) de la Façade Maritime Oranaise. *European Journal of Scientific Research Vol 36 (1)*, 134-144.

Bhatnagar, A ; Sillanpää, M., 2009. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science,152*, 26–38.

Bliefert, R. ; Perraud, R., 2000. Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets, *Ed : de boeck* : p 477.

Bourgoin, X., 2007. Elaboration et caractérisation physicochimique de nanocomposites plomb/céramique pour batteries acides. *Thèse de Doctorat Université Henri Poincaré Nancy 1*. P 179.

Bouvet, M., 2004. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation des déchets. *Thèse de doctorat institut national polytechnique de Lorraine*. P 194

Burrows, F; Louime, C ; Abazinge, M ; Onokpise, O., 2007 Extraction and Evaluation of Chitosan from Crab Exoskeleton as a Seed Fungicide and Plant Growth, *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci*, 2 (2): 103-111.

Baxter, A., Dillon, M., Taylor, K.D.A. and Roberts, G.A.F. 1992. Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules. Vol. 14*, p. 166.

C

Crini, G ; Badot, P.M., 2007. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. *Presses universitaires de Franche-Comté*. P 352.

Crini, G ; Badot, P.M ; Morin-Crini, N., 2009. Traitement des eaux par du chitosane: Intérêts, méthodes et perspectives. *Techniques de l'Ingénieur: Eaux industrielles Environnement-sécurité*. P : 1-13.

D

Dada, A.O ; Olalekan, A.P ; Olatunya, A.M ; DADA, O., 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3(1), PP 38-45.

Das, N ; Vimala, R ; Karthika, P., 2008. Biosorption of heavy metals- An overview. *Indian Journal of biotechnology*, 7, 159-169.

Delmas-Gardas, C., 2000. Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. *Thèse de Doctorat Université de Pau et des pays de l'Adour*. P 191.

Dutta, P.K ; Dutta, J ; Tripathi, V.S., 2004. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of scientific and industrial research*,63, 20-31.

E

El Arfaoui Benaomar, A., 2010. Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires. *Thèse de Doctorat Université de Reims Champagne-Ardenne*. p188.

Ely, A., 2010. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. *Thèse de Doctorat Université de Limoges*.

Emaraa, A.A.A ; Tawabb, M.A ; El-ghamrya, M.A ; Elsabeeb, M-Z., 2011. Metal uptake by chitosan derivatives and structure studies of the polymer metal complexes. *Carbohydrate Polymers* ,83, 192–202.

Errais, E ., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques. *Thèse de doctorat Université de Strasbourg*. 210p.
p 138.

F

Faerber, J., 2004. Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique. *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg*. p53.

FAO., 2009. The state of world fisheries and aquaculture 2008. in: F.F.a.A. Department (Ed.), Rome.

FAO., 2010. Production par espèces - Répartition de la production de crustacés par espèces [[http://aquaculture.ifremer.fr/Statistiques-mondiales/Stats-crustaces/Production par espèce](http://aquaculture.ifremer.fr/Statistiques-mondiales/Stats-crustaces/Production%20par%20esp%C3%A8ce)].

Fifi, U., 2010. Impacts des eaux pluviales urbaines sur les eaux souterraines dans les pays en développement – Mécanismes de transfert des métaux lourds à travers un sol modèle de port-au-prince, haïti. *Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (France)*.p 259.

G

Gardner, K ; Blackwell, J., 1975. Refinement of the structure of b -chitin. *Biopolymers*,14, 1581–95.

Gherbi, N., 2008. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. *Thèse de Doctorat Faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle*.p250.

Gilbin, R., 2001. Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité. *Thèse de Doctorat Université de Genève*. p216.

Gombert, S; Galsomiès, L; Traubenberg, C; Leblond, S; Losno, R; Colin, J-L; Charré, B., 2005. Pollution atmosphérique par les métaux. *EDP, Sciences*, p.107.

Gomella, C ; Guerrée, H., 1978. Le traitement des eaux publiques industrielles et privées. *Editions Eyrolles*. p 259.

Gomez d'Ayala, G ; Malinconico; M ; Laurienzo, P., 2008. Marine Derived Polysaccharides for Biomedical Applications: Chemical Modification Approaches. *Molecules*, 13, 2069-2106.

Guibal, E., 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Separation and Purification Technology*, 38, 43–74.

H

Hang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R. and Zhang, X. 2005. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction”, *Carbohydrate Research*, 11, 1914-1917

Heu, M.S ; Kim, J.S ; Shahidi, F., 2003. Components and nutritional quality of shrimp processing by-products. *Food Chemistry*, 82, 235-242.

Hoenner, V.,2006. Evaluation de la pollution par les HAP et les métaux lourds en alsace. *Master Chimie et Biologie : aspects analytiques. Université de Strasbourg*.

Hossain, M. A ; Ngo, H. H ; Guo, W. S ; Nguyen, T. V., 2012. Biosorption of Cu(II) From Water by Banana Peel Based Biosorbent: Experiments and Models of Adsorption and Desorption. *Journal of Water Sustainability*, 2 (1), 87–104.

Hunt, S., 1970. Polyssaccharide-protein complexes in invertebrates. *Academic Press London and New York*. p329.

Huynh, T., 2009. Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique. *Thèse de doctorat Université Paris Est.* 145p.

I

INERIS., 2006. Eléments traces métalliques, guide méthodologiques, recommandation pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. *Rapport d'étude.*

INERIS., 2004. Devenir et comportement des métaux dans l'eau : Biodisponibilité et modèles BLM. *Rapport technique.* 85P.

INERIS., 2003. Le plomb et ses dérivés. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.*90P.

J

Jeuniaux, C ; Voss-Foucart ,M.F., 1991. Chitin biomass and production in the marine environment. *Biochemical Systematics and Ecology*,19, No 5, 347-356.

Joseph, O., 2009. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. *Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA).* p206.

K

Kader, L., 2008. Adsorption multi-composant dans les zéolithes : Caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente. *Thèse de doctorat Université de Nancy.* p261.

Kapiris, K., 2004. Feeding ecology of *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846)(Decapoda: Penaeidae)From the Ionian sea (Central and Eastern Mediterranean sea). *Scientia Marina*,68 (2), 247-256.

Karthikeyan, G ; Andal, N-M ; Anbalagan, K., 2005. Adsorption studies of iron(III) on chitin. *J. Chem. Sci.*,117, No. 6, 663–672.

Keleşoğlu, S .,2007. Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers. *Thèse de Master Izmir Institute of Technology.* p138.

Khanafari, A ; Marandi R ; Sanatei, Sh ., 2008. Recovery of chitin and chitosan from shrimp waste by chemical and microbial methods. *Environ. Health. Sci. Eng*,5, No. 1, 19-24.

Khmeleva, N.N ; Goloubev, A.p., 1986. La production chez les crustacés, rôle dans les écosystèmes et utilisations. *IFREM*.p 197

Kim, S.H ; Song, H ; Nisola, G.M ; Ahn, J ; Galera, M.M ; Lee, C.H ; Chung, W.J., 2006. Adsorption of Lead(II) Ions using Surface-Modified Chitins. *J.Ind. End.Chem., Vol. 12, No. 3.* 469-475.

Kołodzyńska, D., 2012. Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation. *Chemical Engineering Journal* ,179, 33– 43.

Kumar, K.V., 2006. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials, B137* 1538–1544.

L

Landolt, D., 1997. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Ed : *Presses polytechniques et universitaires romandes.* p552.

Latrouite, D ; Barabaroux, O ; Morizur, Y ; Patrois, J., 2008. Trésors de la mer : Les crustacés. Ed : *Quae* , Ed : *neva.* p103.

Lavall, R-L ; Odilio B.G. Assis ; Sérgio P. Campana-Filho., 2007. β -Chitin from the pens of *Loligo* sp.: Extraction and characterization. *Bioresource Technology*, 98, 2465–2472.

Le Gal, Y ; Van Wormhoudt., 1988. Aspects récents de la biologie des crustacés Actes de colloques -8-1988-IFREMER, pages 13 à 32. Bouligand Y. Problèmes de morphogénèse cuticulaire chez les crustacés. Laboratoires d’histophysique et de cytophysique de l’EPHE, centre de biologie cellulaire du CNRS.

Légaré Bilodeau, C ; Durbecq, T ; Thibodeau, M ; Tita, G., 2011. Identification de scénarios de valorisation des matières résiduelles critiques aux Îles-de-la-Madeleine. *Rapport de stage en gestion des matières résiduelles.*

Lima, I.S ; Airoidi, C. 2004. A thermodynamic investigation on chitosan–divalent cation interactions”, *Thermochimica Acta*,421, 133-139

Lin Teng Shee, F., 2007. Optimisation et rationalisation de la transformation du chitosane en oligomères par électrodialyse avec membranes bipolaires. *Thèse de Doctorat Université de Laval.*p 173.

Liu, L.E ; Liu, J ; L, H ; Zhang, H ; Liu, J ; Zhang, H., 2012. Equilibrium, kinetic , and thermodynamic studies of lead (II)biosorption on sesame leaf. *BioResources* 7(3), 3555-3572.

Lu, S ; Gibb, S.W ; Cochrane, E., 2007. Effective removal of zinc ions from aqueous solutions using crab carapace biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 208–217.

M

Ma, P.L., 2010., Formation et caractérisation physico-chimique des complexes adn/chitosane pour la thérapie génique. *Thèse de Doctorat Université de Montréal.* p184

Marquis-Duval, F.O., 2008. Isolation et valorisation des constituants de la carapace de la crevette nordique. *Thèse pour l'obtention du grade de maître des sciences (M. Se.), Université de Laval.* P 98.

Moattar, F ; Hayeripour, S., 2004. Application of Chitin and Zeolite adsorbents for treatment of low level radioactive liquid wastes. *International Journal of Environmental Science & Technology* ,1, No. 1, 45- 50.

Moletta, R., 2006. Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. *Tec & Doc . Lavoisier.* Odeurs dans l'industrie agroalimentaire-nature et traitement, P 549-632.

N,O

No, H.K; Park, N.Y; Lee, S.H., Meyers, S.P., 2002. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with différent molecular weights. *International Journal of Food Microbiology.* 74, 65-72.

Nouar, A., 1985. Contribution à l'étude de la crevette Peneide *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846) dans la région d'Alger : Ecologie, biologie et exploitation.

Öztürk, B., 2009. Investigations of the rose shrimp *Parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846) in the Northern Marmara Sea. *J. Black Sea/Mediterranean Environment* , 15, 123- 134.

P

Pandey, P. K ; Sharma, S. K ; Sambhi, S. S ., 2010. Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeoliteNaX. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (2), 395-40.

Park, D ; Yun, Y.S ; Park, J.M., 2010. The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.

Philippe Galez., 2011. Absorption atomique et émission de flamme. *Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3* .

Pinto, P.X ; Al-Abedb, S. R ; Reisman, D-J., 2011. Biosorption of heavy metals from mining influenced water onto chitin products. *Chemical Engineering Journal*,166, 1002–1009.

Poey, J ; Philibert, C., 2000. Toxicité des métaux. *Revue Française des Laboratoires N °* 323.

Poirier, M., 2000. Fractionnement et caractérisation de la chitine dans le système N,N-diméthylacétamide / chlorure de lithium. *Mémoire de maîtrise, université Laval*.

Poirier., 2003. Etude du stockage de l'hydrogène sur des nanostructures de carbone microporeuses. *Thèse de Doctorat Université du Québec à Trois-Rivières*. P 95.

Puvvada, Y.S ; Vankayalapati, S ; Sukhavasi, S., 2012. Extraction of chitin and chitosan from exoskeleton of shrimp for application in the pharmaceutical industry. *International Current Pharmaceutical Journal* , 1(9), 258-263.

R

Raabe, D ; Al-Sawalmih, A ; Yi, S.B ; Fabritius, H., 2007. Preferred crystallographic texture of α -chitin as a microscopic and macroscopic design principle of the exoskeleton of the lobster *Homarus americanus*. *Acta Biomaterialia*, 3, 882–895.

Randriamahatody, Z., 2011 . Valorisation biotechnologique des co-produits de crevette : utilisation de la protéolyse enzymatique pour des applications avicoles à Madagascar. *Thèse de Doctorat Université d'Antananarivo*. 187 P.

Raouf, A., 1998. Adsorption distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux. *Laboratoire central des ponts et chaussées LCP*.

Reungoat, J., 2007. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. *Thèse de Doctorat INSA de Toulouse* : p 239.

Ricaurte Ortega, D., 2009. Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz. *Thèse de Doctorat Université de Nantes*. p164.

Riccardo A. A. muzzarelli., 1982. Chitin and its derivatives: new trends of applied

Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*,31,603-632.

Rødde,R.-H ; Einbu, A ; Va'rum, K.M., 2008. A seasonal study of the chemical composition and chitin quality of shrimp shells obtained from northern shrimp (*Pandalus borealis*). *Carbohydrate Polymers* 71, 388–393.

S

Sammut, M., 2007. Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique. *Thèse de Doctorat Université Paul Cézanne Aix-Marseille*. P262.

Sari, A ; Tuzen, M ; Citak, D; Soylak, M., 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 283–291.

Serpaud, B ; Al.Shukry, R ; Casteignau, M ; Matejka, G., 1994. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 343-365.

Shahidi, F; Abuzaytoun ., 2005. Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.*, 49, 93-135.

Shanidi, F; Arachchi, J.K.V; Jeon, Y.J., 1999. Food applications of chitin and chitosans. *Food Science and Technology*, 10, 37-51.

Sirven, J.B., 2006. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (libs). *Thèse de Doctorat Université Bordeaux1*.p 252.

Suyatma, N.E., 2006., Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/pla, de la plastification et de la compatibilisation. *Thèse de Doctorat, université de Reims - Champagne Ardenne*. 142P.

T

Tamura, H ; Furuike, S.V. Nair; R. Jayakumar., 2010. Biomedical applications of chitin hydrogel membranes and scaffolds. *Carbohydrate Polymers*. 84 ,820–824.

Teng, W.L ; Khor, E ; Tan, T.K; Lim, L.Y; Tan, S.,C., 2001. Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. *Carbohydrate Research* 332, 305–316.

Tokura, S ; Tamura, H., 2007. Chitin and chitosan. *ELSEVIER ltd*, 464, 449-468.

Tröger, C; Niranjana, K ., 2010. Sustainable chitin extraction and chitosan modification for application in the food industry . *International conference on food innovation*.

Truong, T-O ; Hausler, R ; Monette, F ; Niquette, P., 2007. Valorisation des résidus industriels de pêches pour la transformation de chitosane par technique hydrothermo-chimique. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 20, n° 3, 253-262.

V,W

Visakh, P.M ; Thomas, S., 2010. Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. *Waste Biomass Valor*, 1, 121–134.

Wan, M.W; Kan, C.C ; D. Rogel, B ; P. Dalida, M.L., 2010. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers* ,80, 891–899.

Wasewar, K.L ; kumar, S ; Prasad, B. 2009., Adsorption of Tin Using Granular Activated Carbon. *Journal of environmental protection science*, (3), 41 – 52.

X,Y,Z

Xiong, C., 2010. Adsorption of cadmium by chitin. *J. Chem. Soc. Pak.*, 32, No 4.

Yarbeh Tetteh., 1991. Optimization studies on chitin extraction from crustacean solid wastes. *Master of Science, University, Montrial, Québec.* 114P.

Yen, M.T ; Yang, J.H ; Mau, J.L., 2009. Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. *Carbohydrate Polymers* 75, 15–21.

Zhou, D ; Zhang, L; Zhou ; Guoc S. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Water Research.* 38, 2643–2650.

Site Internet

www.Ifrance.com/Kiefer/ES.Htm

Annexes

La chitine et le chitosane

1- La recherche concernant la chitine et ses dérivés

Le nombre de publications sur le thème de la chitine et ses dérivés ne cesse de s'étendre depuis 1970. Cette année-là, le nombre de publication portant sur la chitine ou le chitosane était de 40, d'après la base Web of Science, alors qu'il atteint 5 260 en 2011. Avant 1960, le nombre d'études publiées par an sur ce thème était inférieur à 5. *La figure 52* illustre cette évolution. D'après les conclusions de ces publications, ces produits sont promis à un bel avenir. Leurs propriétés biologiques et rhéologiques sont encore sous-exploitées par rapport à leurs potentiels, par exemple comme films alimentaires. De nombreux laboratoires s'investissent dans la mise au point de nouvelles applications, notamment dans le domaine médical. De plus, il existe un engouement pour les produits d'origine naturelle et de surcroît d'origine marine.

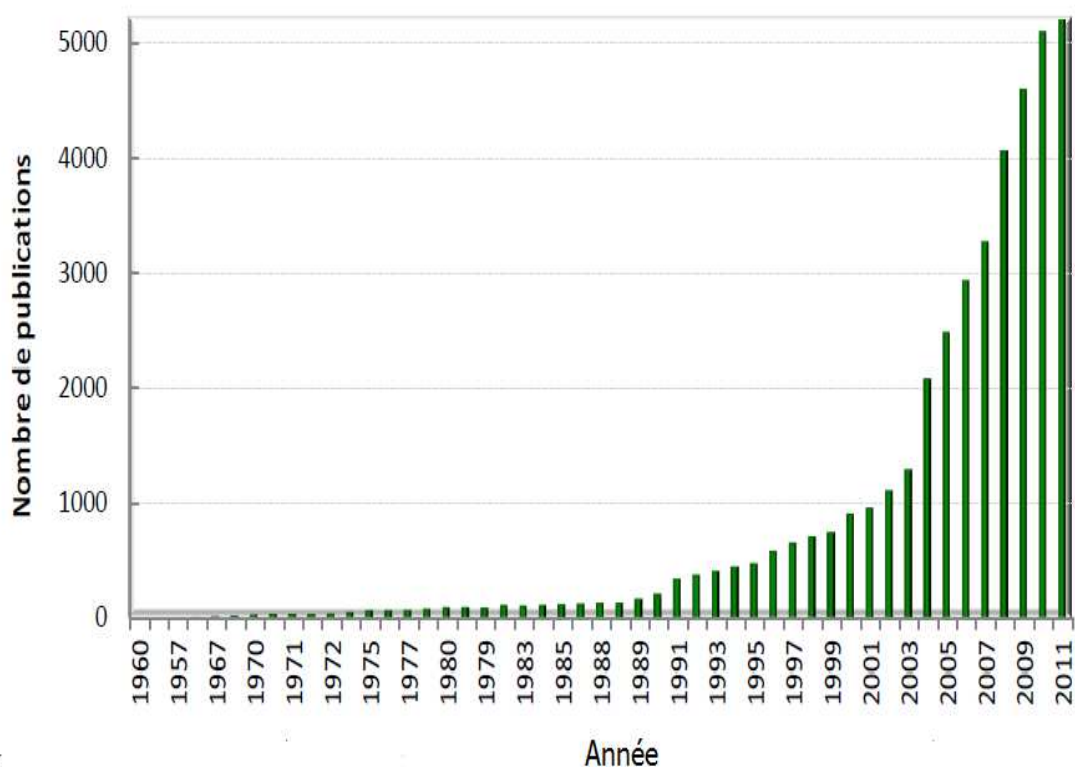


Figure 52 : Evolution du nombre de publication par année traitant de « chitine » ou « chitosane » sur Web of Science.

2- Les producteurs de chitine dans les écosystèmes marins

La synthèse de la chitine semble être une propriété primitive des cellules eucaryotes (Jeuniaux, 1971 *in* Jeuniaux, 1991). Complètement absente chez les bactéries et les algues bleues vertes, la chitine est produite par différents types d'eucaryotes unicellulaires comme les Diatomées (Smucker, 1990 *in* Jeuniaux, 1991), les moisissures et les Rhizopodes (Sachs, 1954 *in* Jeuniaux, 1991), les Foraminifères (Hedley, 1962 *in* Jeuniaux, 1991), les Cnidosporidés (Vavra, 1967 *in* Jeuniaux, 1991) et les Ciliés (Bussers et Jeuniaux, 1974 *in* Jeuniaux, 1991). Les moisissures et les levures sont aussi bien connues comme producteurs de chitine.

Le biopolymère de chitine est aussi élaboré par la plupart des Cœlentérés (particulièrement les hydrozoaires) mais pas par les coraux, les anémones, les méduses et les éponges. Il est produit par la plupart des groupes d'invertébrés triblastiques dont les Bryozoaires et les Brachiopodes sont d'un grand intérêt car ils sont souvent abondants dans les communautés benthiques marines. D'autres invertébrés producteurs de chitine sont tout simplement les mollusques, les polychètes les vers et les arthropodes (Jeuniaux, 1991).

3- La biodégradation de la chitine

La chitine est un polymère qui est chimiquement et biologiquement très stable, il ne se décompose pas dans l'eau mais dans des acides faibles.

De nombreuses bactéries sont capables de détruire cette molécule de poids moléculaire assez important ; environ 1% des bactéries marines vivant dans la phase liquide est capable de détruire la chitine, et, de plus, en anaérobiose un peu plus vite qu'en aérobie.

D'après plusieurs exemples dans la littérature, la vitesse de destruction bactérienne de la chitine est plus lente que d'autres substrats organiques tels que les glucides et les graisses (Drozdova, 1957 *in* Khmeleva et Goloubev, 1986).

4- Les principaux dérivés de la chitine

Les principaux dérivés de la chitine et les mécanismes pour les produire sont schématisés par la *figure 53*, par désacétylation, la chitine est convertie en chitosane, tandis que la dépolymérisation réduit la chitine en oligomères. Si le procédé est mené à son terme, le polymère est entièrement converti en résidus de Glu ou NacGlu. La dépolymérisation appliquée au chitosane produit des oligomères de chitosane puis des unités de glucosamine.

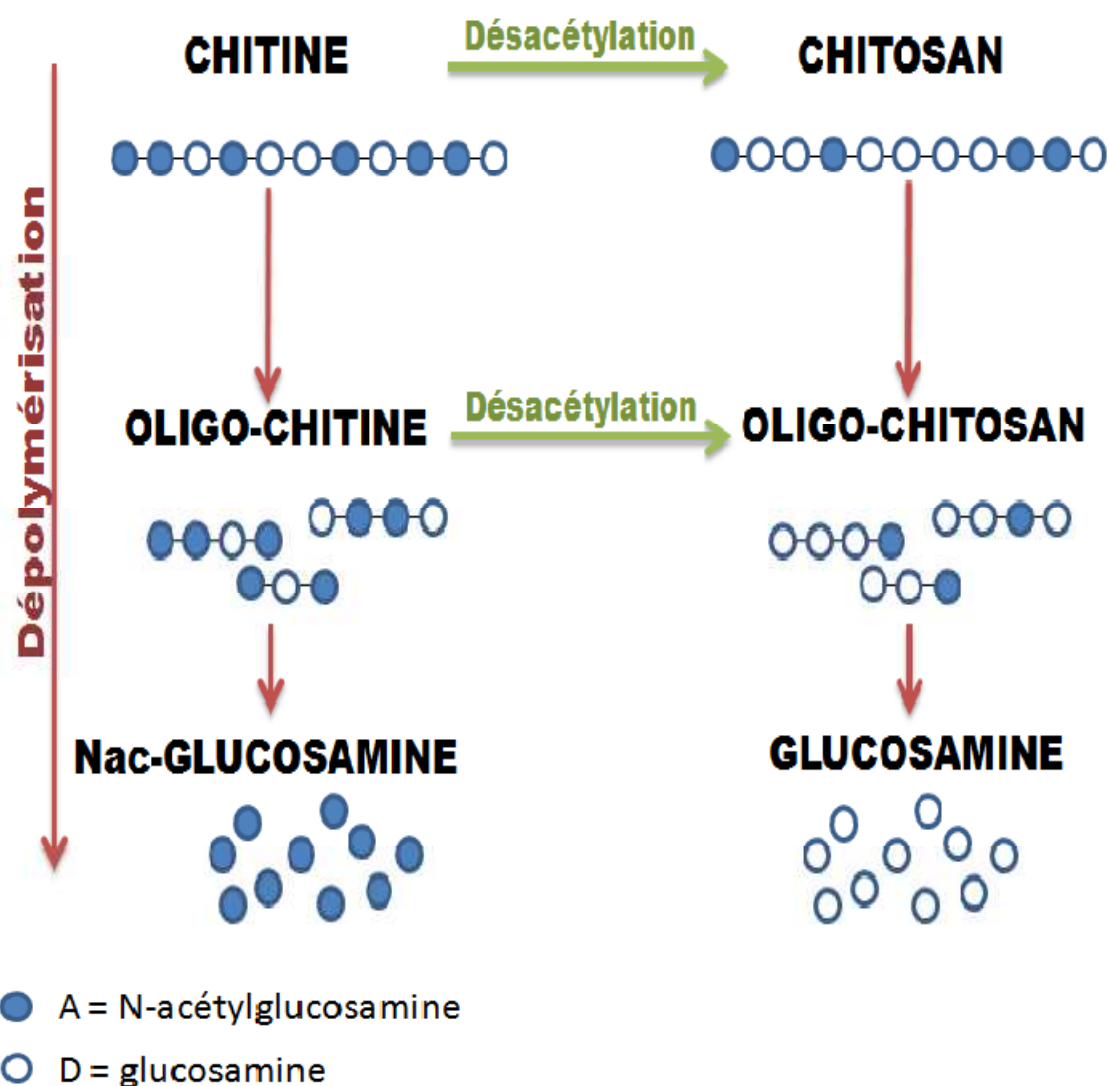


Figure 53: Chitine et dérivés de la chitine.

5- Degré de désacétylation du chitosane pour différentes applications

Le traitement alcalin conduit généralement à une désacétylation partielle. En effet, pour obtenir une désacétylation totale, il conviendrait de procéder à une série de traitements successifs (avec le risque de diminuer de manière dramatique le poids moléculaire du biopolymère) ou à opérer dans des conditions contrôlées (limitant les mécanismes d'oxydation) qui en limitent l'utilisation à la synthèse de chitosane pour des applications à forte valeur ajoutée (domaine biomédicale par exemple).

Pour des applications dans le domaine du traitement des eaux, l'utilisateur cherche du chitosane de moindre coût avec comme corollaire une désacétylation non totale (Crini et Badot, 2007).

2. Effets biochimiques des métaux lourds

A court et à long terme, les métaux sont connus pour leurs effets sur la santé humaine. Parmi les voies de pénétration dans l'organisme (inhalation de l'air, ingestion de nourriture ou d'eau, contact dermique), l'inhalation est le principal mode de contamination, les particules les plus fines chargées en métaux pouvant pénétrer plus profondément dans les voies respiratoires (Baulig et al, 2004 in Gombert et al, 2005). Par ingestion les métaux vont s'accumuler dans le corps humain (sang, foie, reins et os) où certains d'entre eux ne sont que très lentement éliminés.

Les métaux ont des effets aigus sur la physiologie, ce qui entraîne notamment des perturbations du système respiratoire, digestif et rénal, et provoque des troubles neurologiques graves ou des lésions sur la peau (Wright, 2002 ; Marlière, 2002 ; INRS, 2004 in Gombert, 2005) (*Tableau 33*) :

Tableau 33: Impacts du plomb, zinc, cadmium et nickel sur la santé humaine (Wright,2002 ; Marlière, 2002 ; INRS, 2004 ; Miquel, 2001 in Gombert et al, 2005).

<i>Eléments</i>	<i>Toxicité/forme la plus toxique</i>	<i>Effets</i>	
		<i>Chroniques</i> <i>exposition peu</i> <i>intense de longue</i> <i>durée</i>	<i>Aigus</i> <i>Exposition intense</i> <i>de longue durée</i>
<i>Plomb</i> <i>(Pb)</i>	Formes organiques	Potentiellement cancérigène, plombémie, convulsions, troubles neurologiques et du comportement	Troubles neurologiques (enfants plus sensibles), digestifs et rénaux.
<i>Zinc</i>	Toxicité rare sauf dans le cas d'une exposition exceptionnelle (sels		Irritations des muqueuses respiratoires, gastro-intestinales

<i>(Zn)</i>	solubles, chlorure, phosphure, et sulfate de zinc)		et cutanées, fatigues frissons
<i>Cadmium (Cd)</i>	Formes inorganiques (Chlorure et oxyde de cadmium)	Potentiellement cancérigène (poumon), lésions du rein, troubles respiratoires, et gastro-intestinaux.	Troubles digestifs, pulmonaires et rénaux
<i>Nickel (Ni)</i>	Toxicité assez rare Formes organiques (Nickel tétracarbonyle)	Cancérigène, asthme, rhinites chroniques	Troubles respiratoires, digestifs et cutanés

2-Les diagrammes de spéciation chimiques du plomb, cadmium, zinc et nickel en fonction du pH

➤ Le plomb

La *figure 55* représente la distribution des espèces chimiques du plomb en fonction du pH. Ce diagramme de spéciation chimique montre que dans le cas des $\text{pH} < 6$, les espèces de pb (II) chargées positivement sont les plus dominantes. Pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 14, il y a une coexistence de différentes espèces chimiques de plomb à savoir : $\text{Pb}(\text{OH}^+)$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$.

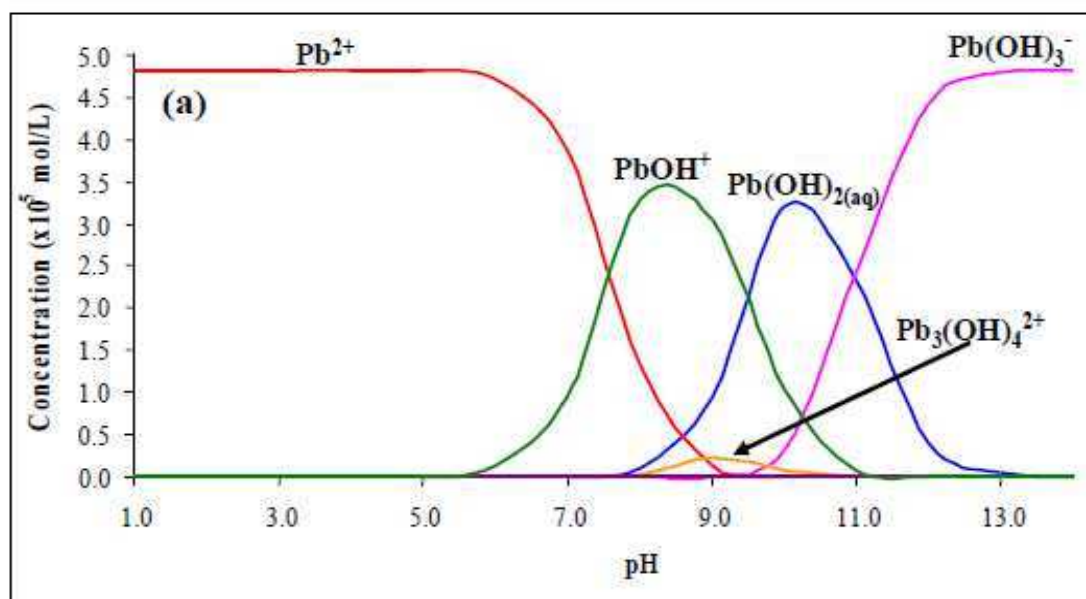


Figure 55 : Diagramme de spéciation chimique du plomb en fonction du pH.

($4.83 \times 10^{-5} \text{ mol Pb}^{2+}/\text{L} = 10.0 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{L}$)

➤ Cadmium

La figure 56 représente la distribution des espèces chimiques du cadmium en fonction du pH. D'après ce diagramme de spéciation les espèces chimiques Cd^{2+} sont les plus dominantes pour des pH < 7. Dans le cas des pH qui sont entre 8 et 14, plusieurs formes chimiques du Cd(II) sont présentes dans le milieu aqueux : Cd(OH)^+ , Cd(OH)_2 , Cd(OH)_3^- , Cd(OH)_4^{2-} .

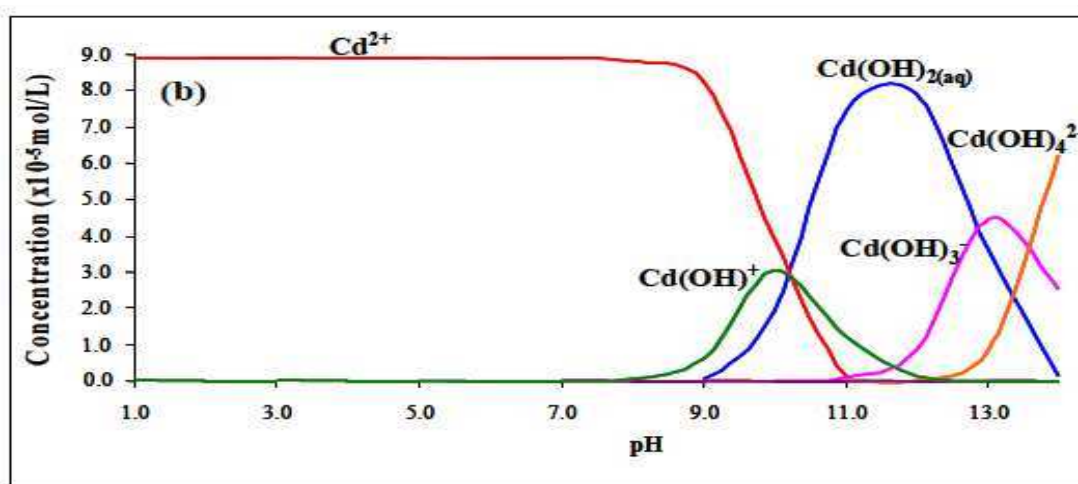


Figure 56 : Diagramme de spéciation chimique du cadmium en fonction du pH.

($8.90 \times 10^{-5} \text{ mol Cd}^{2+}/\text{L} = 10.0 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{L}$)

➤ Zinc

La *figure 57* représente la distribution des espèces chimiques du zinc en fonction du pH. D'après ce diagramme de spéciation les espèces chimiques Zn^{2+} sont les plus majoritaires pour des pH <7. Lorsque les valeurs du pH se trouvent entre 8 et 14, plusieurs formes chimiques du Zn(II) sont présentes dans le milieu aqueux avec différentes proportions: $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

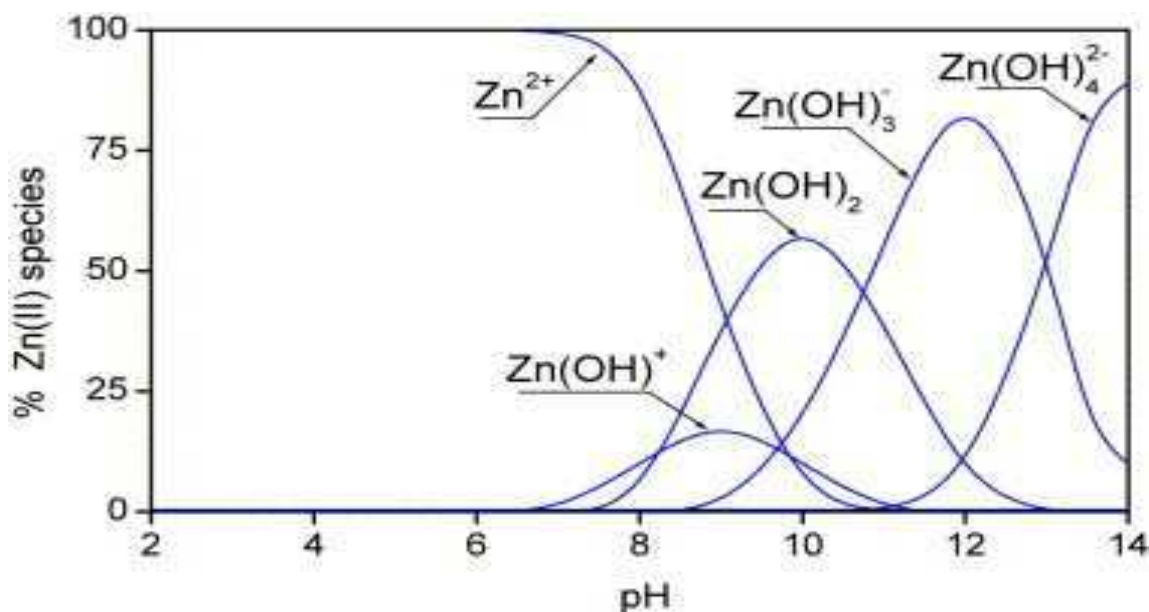


Figure 57 : Diagramme de spéciation chimique du zinc en fonction du pH.

➤ Nickel

Le diagramme de la spéciation chimique du nickel en fonction du pH est représenté dans la *figure 58*. D'après cette figure les espèces chimiques Ni^{2+} sont les plus dominantes pour des pH <8. Dans le cas des pH qui sont entre 8 et 14, plusieurs formes chimiques du Cd(II) sont présentes dans le milieu aqueux : $\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$.

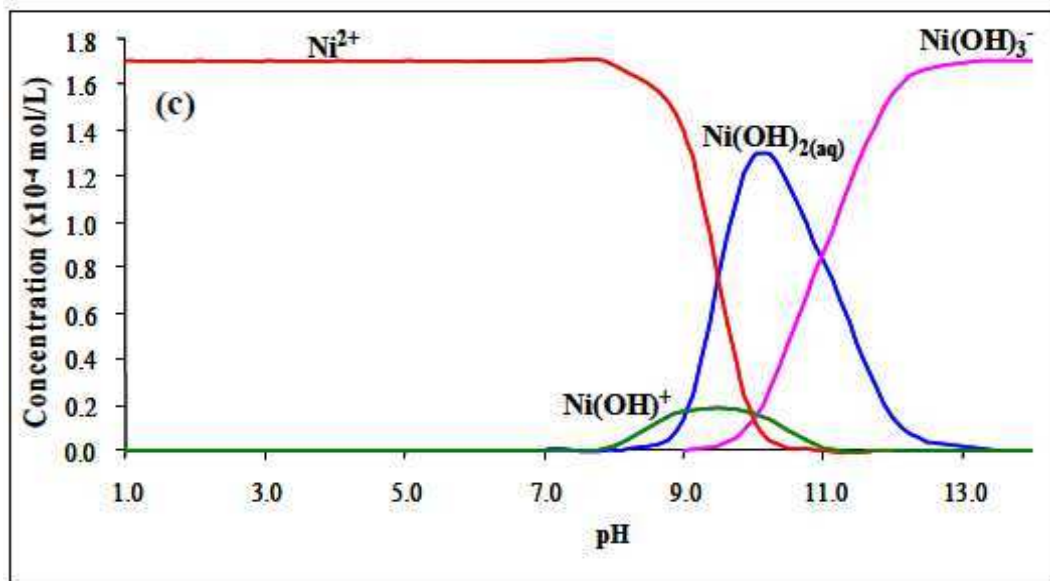


Figure 58 : Diagramme de spéciation chimique du nickel en fonction du pH.

Processus de biosorption

1- Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont Giles *et al.* (1974) (Giles *et al.*, 1974 in Al mardini, 2006) ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale.

Les revues de Hinz, 2001 (Hinz, 2001 in Al mardini, 2006) et, plus récemment, de Limousin *et al.* (2007) (Limousin *et al.*, 2007 in Al mardini, 2006) présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (*Figure 59*) :

- ✓ La forme H, dite de « haute affinité ».
- ✓ La forme L, dite de « Langmuir ».
- ✓ La forme C, dite de « partition constante ».
- ✓ La forme S, dite « sigmoïdale ».

La forme « H »

Est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme « L »

Correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Concave

La forme « S »

Présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « C »

Est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant.

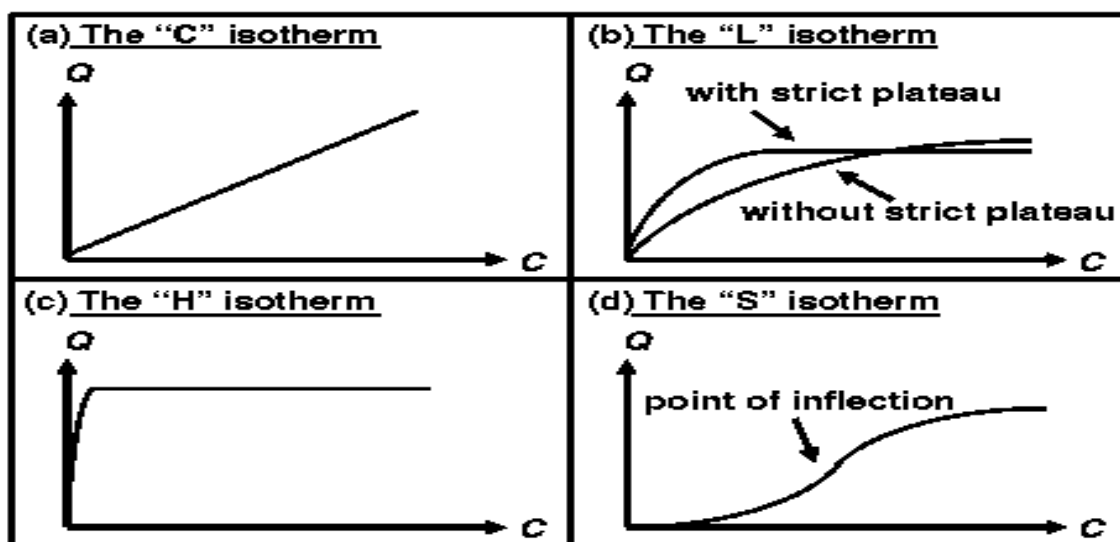


Figure 59: Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et *al.*, 1974, in Al mardini, 2006).

2-Les diverses techniques analytiques utilisées dans la biosorption

Le *tableau 34* qui suit résume la plupart des techniques analytiques employées lors d'un processus de biosorption :

Tableau 34 : Les techniques analytiques utilisées dans les recherches en biosorption (Park et *al.*, 2010).

<i>Technique analytique</i>	<i>Remarque</i>
Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	Détermine la concentration du métal dans la phase aqueuse.
Plasma à couplage inductif (ICP)	Détermine la concentration du métal dans la phase aqueuse.
UV-Vis spectrophotomètre	Détermine la concentration du métal ou du colorant dans la phase aqueuse en mesurant l'intensité de sa couleur.
Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Scanning Electron Microscope :SEM)	Visualisation de la morphologie de surface du biosorbant.
Microscope Electronique	Permet la visualisation de la morphologie

à Transmission (TEM)	interne de la biomasse en particulier les cellules.
Spectroscopie de l'Energie Dispersive des rayons X (EDS)	Permet d'effectuer l'analyse élémentaire ainsi que la caractérisation chimique des liaisons du métal sur le biosorbant.
Diffraction des Rayons X (XRD ou DRX)	Détermine la structure cristallographique et la composition chimique de la liaison du métal sur le biosorbant.
Spectroscopie de la Résonance Électronique Paramagnétique (Electron spin resonance spectroscopy (ESR)).	Détermine les sites actifs sur le biosorbant.
Résonance Nucléaire Magnétique (RNM)	Détermine les sites actifs sur le biosorbant.
Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier transformed infrared spectroscopy FTIR)	Détermine les sites actifs sur le biosorbant.
Titration Potentiométrique	Détermination qualitative et quantitative des sites actifs sur le biosorbant
Spectroscopie des photo-électrons des rayons X (X-ray absorption spectroscopy (XAS)).	Détermination l'état d'oxydation du métal lié au biosorbant ainsi que son environnement de coordination.
Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis (TGA))	Caractérise la stabilité thermique du biosorbant.
Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry (DSC)).	Caractérise la stabilité thermique du biosorbant

3- Paramètres thermodynamiques de biosorption

Tableau 35: Importance relative des termes enthalpique et entropique de l'énergie libre d'adsorption (Gherbi, 2008).

	<i>Espèces chimiques adsorbées</i>		
	Ions	Molécules non ionisées	
		Molécules polaires	Molécules non polaires
<u>Terme enthalpique</u>	+++++	+++,,++	+
<u>Terme entropique</u>	+	++,+++	+++++

D'après le *tableau 35*:

Le terme enthalpique (ΔH°) est le plus grand pour les ions parce que l'adsorption sur les surfaces est due à des interactions électrostatiques. En revanche, les interactions entre les molécules non polaires et les surfaces ne font intervenir que les forces de dispersion de London-Van Der Waals (forces physiques). Le terme entropique est plus petit pour les ions que pour les molécules non polaires, relativement au terme enthalpique. Les molécules non ionisées mais polaires sont intermédiaires entre les ions et les molécules non polaires.

<i>Cinétique d'adsorption</i>

Tableau 36 : Résultats des calculs des capacités et des rendements de fixation du Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) sur la chitine.

Temps (minutes)	Ct (mg/l)				Qt(mg/g)			
	Pb	Cd	Zn	Ni	Pb	Cd	Zn	Ni
0	100	100	100	100	0	0	0	0
10	86,12	94,02	92,01	90,45	6,94	2,99	3,995	4,775
20	73,14	85,12	80,14	81,11	13,43	7,44	9,93	9,445
30	68,12	75,12	74,14	70,01	15,94	12,44	12,93	14,995
40	62,12	70,08	68,51	66,32	18,94	14,96	15,745	16,84
50	55,22	67,53	63,14	63,02	22,39	16,235	18,43	18,49
60	51,4	65,88	60,12	61,11	24,3	17,06	19,94	19,445
90	48,12	65,22	58,08	59,91	25,94	17,39	20,96	20,045
120	47,05	64,14	56,78	60,02	26,475	17,93	21,61	19,99
150	46,65	63,87	55,97	59,69	26,675	18,065	22,015	20,155
180	46,52	63,92	56,04	59,79	26,74	18,04	21,98	20,105
210	45,55	63,06	55,28	59,44	27,225	18,47	22,36	20,28
240	45,85	63,66	55,45	58,88	27,075	18,17	22,275	20,56
270	45,53	63,45	55,37	59,12	27,235	18,275	22,315	20,44
300	45,14	63,77	55,02	58,95	27,43	18,115	22,49	20,525
330	45,41	63,12	55,12	59,4	27,295	18,44	22,44	20,3

Tableau 37 : Rendement d'adsorption d'adsorption des métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) selon différents temps de contact chitine-métal.

Temps (minutes)	Rendements de fixation(%)			
	Pb	Cd	Zn	Ni
0	0	0	0	0
10	13,88	5,98	7,99	9,55
20	26,86	14,88	19,86	18,89
30	31,88	24,88	25,86	29,99
40	37,88	29,92	31,49	33,68
50	44,78	32,47	36,86	36,98
60	48,6	34,12	39,88	38,89
90	51,88	34,78	41,92	40,09
120	52,95	35,86	43,22	39,98
150	53,35	36,13	44,03	40,31
180	53,48	36,08	43,96	40,21
210	54,45	36,94	44,72	40,56
240	54,15	36,34	44,55	41,12
270	54,47	36,55	44,63	40,88
300	54,86	36,23	44,98	41,05
330	54,59	36,88	44,88	40,6

<i>Isothermes d'adsorption</i>

Tableau 38: Résultats du calcul des erreurs MPSD et HYBRID, du coefficient de corrélation R^2 lors de la modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption avec les modèles sélectionnés.

<i>Modèle</i>	<i>Métal</i>	<i>T°C</i>	<i>R²</i>	<i>MPSD</i>	<i>ARE</i>
<i>Freundlich</i>	Pb	20°C	0,909	27,623	786,349
		30°C	0,937	21,33	532,622
		40°C	0,948	19,006	441,92
	Cd	20°C	0,939	21,202	380,302
		30°C	0,939	19,268	317,563
		40°C	0,957	15,921	234,213
	Zn	20°C	0,936	22,857	483,019
		30°C	0,888	30,471	846,169
		40°C	0,925	24,031	546,516
	Ni	20°C	0,915	28,511	242,956
		30°C	0,952	18,901	238,716
		40°C	0,971	13,435	138,751
<i>Langmuir type 1</i>	Pb	20°C	0,616	24,96	425,306
		30°C	0,799	19,134	256,505
		40°C	0,98	8,844	57,902
	Cd	20°C	0,746	17,139	157,114
		30°C	0,901	13,956	137,552
		40°C	0,971	11,083	62,564
	Zn	20°C	0,659	21,611	320,171
		30°C	0,564	26,706	416,512
		40°C	0,779	19,4	213,302
	Ni	20°C	0,379	27,289	234,756
		30°C	0,607	43,754	2053,111
		40°C	0,939	8,67	38,628
<i>Langmuir type 2</i>	Pb	20°C	0,952	43,533	3162,76
		30°C	0,932	22,461	477,605
		40°C	0,996	12,572	290,98
	Cd	20°C	0,970	27,81	1009,483
		30°C	0,979	15,632	248,023
		40°C	0,968	11,688	82,806
	Zn	20°C	0,952	20,504	422,534
		30°C	0,940	68,096	7589,42
		40°C	0,958	31,85	1542,49
	Ni	20°C	0,806	43,019	1798,721
		30°C	0,975	31,379	1115,882
		40°C	0,988	8,841	56,587

<i>Langmuir type 3</i>	Pb	20°C	0,168	205,153	10872,047
		30°C	0,4305	110,503	5146,808
		40°C	0,9019	52,753	897,09
	Cd	20°C	0,37	172,601	6485,64
		30°C	0,6565	88,609	2307,475
		40°C	0,845	55,569	1119,853
	Zn	20°C	0,312	171,434	7750,424
		30°C	0,1035	216,201	10990,255
		40°C	0,3879	174,414	7674,217
	Ni	20°C	0,224	270,594	8706,201
		30°C	0,2813	201,829	6778,37
		40°C	0,8242	61,483	1066,843
<i>Langmuir type 4</i>	Pb	20°C	0,168	31,249	1244,043
		30°C	0,431	27,072	916,512
		40°C	0,902	17,832	567,391
	Cd	20°C	0,370	22,545	515,706
		30°C	0,657	23,0764	572,236
		40°C	0,845	16,676	254,556
	Zn	20°C	0,312	25,268	676,373
		30°C	0,104	35,046	1453,13
		40°C	0,388	26,779	859,797
	Ni	20°C	0,224	29,396	267,58
		30°C	0,281	18,959	263,916
		40°C	0,824	12,485	135,341
<i>Temkin</i>	Pb	20°C	0,965	35,606	367,944
		30°C	0,9294		
		40°C	0,9841	18,806	128,82
	Cd	20°C	0,975	29,238	201,875
		30°C	0,9576	24,652	201,591
		40°C	0,9714	27,488	128,82
	Zn	20°C	0,961	41,918	435,931
		30°C	0,9576	30,53	310,655
		40°C	0,9714	28,452	241,847
	Ni	20°C	0,968	19,691	138,237
		30°C	0,9776	30,863	167,155
		40°C	0,9738	28,623	176,583

<i>Dubinin Radushkevich</i>	Pb	20°C	0,747	55,004	1598
		30°C	0,5768	64,2686	2552,788
		40°C	0,7779	48,57	1749,855
	Cd	20°C	0,774	50,273	1214,847
		30°C	0,7413	44,55	1107,31
		40°C	0,6707	50,501	1463,155
	Zn	20°C	0,691	60,89	1830,805
		30°C	0,7895	51,975	1277,963
		40°C	0,7745	44,351	1142,762
	Ni	20°C	0,861	35,39	659,248
		30°C	0,7993	43,888	843,817
		40°C	0,7299	47,247	1092,489
<i>Koble-Corrigan</i>	Pb	20°C	0,957	23,926	689,178
		30°C	0,959	37,472	2354,594
		40°C	0,999	4,097	27,697
	Cd	20°C	0,976	14,642	181,502
		30°C	0,979	14,532	190,383
		40°C	0,974	14,106	189,43
	Zn	20°C	0,952	25,19	742,945
		30°C	0,955	22,579	505,452
		40°C	0,965	15,895	198,349
	Ni	20°C	0,938	52,557	1686,55
		30°C	0,986	11,388	79,612
		40°C	0,987	9,888	74,012

Tableau 39 : Résultats du calcul des paramètres lors de la modélisation des isothermes par les modèles : à deux paramètres (Temkin, Langmuir type 1, 2, 3, 4, Dubinin Radushkevich et Freundlich) et à trois paramètres (Koble Corrigan).

<i>Temkin</i>				
20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	68,56	54,53	62,24	44,92
K_T(L/mol)	0,11	0,086	0,097	0,065
30°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m (mg/g)	63,401	48,655	64,814	47,822
K_T(L/mol)	0,139	0,115	0,101	0,0653
40°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	59,441	46,992	61,995	44,449
K_T(L/mol)	0,213	0,155	0,113	0,0873

<i>Dubinín Radushkevich</i>				
20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	129,155	105,741	112,841	91,758
D(mol²×K×J⁻¹)	4,1×10⁻⁵	6×10 ⁻⁵	4,3×10 ⁻⁵	1,3×10 ⁻⁴
30°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	115,284	103,585	127,395	89,228
D	2×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
40°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	136,319	104,376	124,089	88,676
D	10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁵
<i>Koble-Corrigan</i>				
20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
A(mg/g)	0,763	1,26	0,5014	-
B(L/mg)^m	0,0016	0,0045	0,0003	-
m	1,193	1,219	0,96	8,31
30°C	Pb	Cd	Zn	Ni
A(mg/g)	0,1581	0,5917	1,4834	2,92
B(L/mg)^m	0,0006	0,0022	0,0048	1,42E-02
m	0,62	1,066	1,372	1,39
40°C	Pb	Cd	Zn	Ni
A(mg/g)	0,2947	0,875	0,23	0,694
B(L/mg)^m	0,0011	0,0031	0,0004	2,27×10 ⁻³
m	1,159	1,259	0,812	0,984
<i>Langmuir type 1</i>				
20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	397,630	333,333	380,228	346,536
K_L(L/mol)	0,0052	0,005	0,0042	0,0019
30°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	345,113	238,095	370,37	348,492
K_L(L/mol)	0,0089	0,0093	0,00619	0,0029
40°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	277,777	222,222	333,333	238,095
K_L(L/mol)	0,0189	0,01359	0,0078	0,0062
<i>Langmuir type 2</i>				
20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	3571,428	1788,908	714,285	722,543
K_L(L/mol)	0,0005	0,0007	0,0025	0,001

30°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	250	333,333	833,333	1666,666
K_L(L/mol)	0,0139	0,0058	0,0019	0,0005
40°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	400	208,7682	1666,666	285,7142
K_L(L/mol)	0,0111	0,0146	1,22 × 10 ⁻⁷	0,0048
<i>Langmuir type 3</i>				
20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	208,4	219,3	240,8	139,5
K_L(L/mol)	0,0198	0,0095	0,0112	0,0114
30°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	257,42	219,61	168,29	185,71
K_L(L/mol)	0,0152	0,0109	0,0263	0,0074
40°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	297,54	216,76	241,92	230,71
K_L(L/mol)	0,0132	0,0143	0,0132	0,0065
<i>Langmuir type 4</i>				
20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	713,731	444,443	556,68	381,718
K_L(L/mol)	0,003	0,0035	0,003	0,002
30°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	457,676	287,722	759,296	473,666
K_L(L/mol)	0,006	0,0072	0,0027	0,002
40°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Q_m(mg/g)	318,019	238,401	467,529	264,37
K_L(L/mol)	0,015	0,012	0,005	0,0054
<i>Freundlich</i>				
20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
K_f (mg/g)	9,497	6,652	4,043	2,835
1/n	0,656	0,637	0,786	0,7449

20°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Kf (mg/g)	5,3655	4,423	3,167	1,42
1/n	0,754	0,704	0,838	0,872
40°C	Pb	Cd	Zn	Ni
Kf (mg/g)	9,497	6,652	4,043	2,835
1/n	0,656	0,637	0,786	0,7449

<i>Effet de la variation de la masse de chitine</i>

Tableau 40 : Les concentrations résiduelles dans la solution et les quantités adsorbées à l'équilibre obtenues pour les métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) sous l'effet de la variation de la masse de la chitine.

Masse (mg)	Ce (mg/l)				Qe (mg/l)			
	Pb	Cd	Zn	Ni	Pb	Cd	Zn	Ni
50	56,22	69,12	69,12	80,04	21,89	15,44	15,44	9,98
100	43,89	57,45	58	63,33	28,055	21,275	21	18,335
150	31,11	45,89	50,1	58,12	34,445	27,055	24,95	20,94
200	21,54	32,89	41,11	41,02	39,23	33,555	29,445	29,49
250	15,11	21,45	32,22	35,08	42,445	39,275	33,89	32,46
300	10,04	15,03	22,77	27,03	44,98	42,485	38,615	36,485
350	5,09	10,48	15,14	17,45	47,455	44,76	42,43	41,275
400	4,12	4,89	11,43	10,54	47,94	47,555	44,285	44,73
450	3,45	4,19	4,89	5,12	48,275	47,905	47,555	47,44
500	3	3,55	3,65	3,01	48,5	48,225	48,175	48,495

Effet de la variation du pH initial de la solution

Tableau 41: Les concentrations résiduelles dans la solution et les quantités adsorbées à l'équilibre obtenues pour les métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II) sous l'effet de la variation du pH initial de la solution.

pH	Ce (mg/l)				Qe (mg/g)			
	Pb	Cd	Zn	Ni	Pb	Cd	Zn	Ni
2	68,82	76,45	75,45	83,19	15,59	11,775	12,275	8,405
3	66,11	73,4	72,12	80,17	16,945	13,3	13,94	9,915
4	55,12	66,12	62,12	69,11	22,44	16,94	18,94	15,445
5	45,02	58,78	55,78	61,02	27,49	20,61	22,11	19,49
6	39,12	52,15	50,12	51,78	30,44	23,925	24,94	24,11
7	37,14	48,02	44,12	49,11	31,43	25,99	27,94	25,445
8	37,07	47,89	43,78	48,02	31,465	26,055	28,11	25,99

Tableau 42 : Résultats du calcul des paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption des métaux lourds Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(I) sur la chitine.

C(mg/l)	ΔH	ΔS	ΔG		
			20°C	30°C	40°C
<i>Pb</i>					
30	27529,316	100,108	-29346,916	-30348,005	-31349,093
50	34827,346	122,290	-35849,497	-37072,403	-38295,309
75	18286,643	68,6678202	-1843,328	-2530,006	-3216,684
100	14664,2332	57,5677988	-2211,767	-2787,445	-3363,122
150	9820,4968	41,2465854	-2270,939	-2683,405	-3095,871
200	10375,872	42,06884	-1956,608	-2377,296	-2797,985
250	5931,37388	26,0003722	-1690,635	-1950,638	-2210,642
300	4893,6204	20,07831	-992,336	-1193,119	-1393,902
350	6072,5456	21,549888	-244,804	-460,302	-675,801
<i>Cd</i>					
30	29360,059	102,328	-637,602	-1660,889	-2684,176
50	19987,687	69,465	-376,260	-1070,919	-1765,579
75	16055,996	59,008	-1242,378	-1832,464	-2422,550
100	11277,941	41,804	-977,0349	-1395,079	-1813,124
150	7827,963	29,755	-894,950	-1192,509	-1490,067
200	5757,361	22,653	-883,410	-1109,942	-1336,473
250	4222,597	14,325	22,9735	-120,284	-263,543

300	3035,524	10,0399	92,302	-8,0973	-108,497
350	2981,067	7,679	729,780	652,984	576,188
<i>Zn</i>					
30	2447,309	12,934	-1344,563	-1473,912	-1603,261
50	9166,185	33,414	-629,362	-963,510	-1297,658
75	10518,872	41,551	-1662,01	-2077,527	-2493,044
100	6395,793	27,731	-1733,65	-2010,963	-2288,277
150	4863,108	22,136	-1626,311	-1847,68	-2069,048
200	3890,286	18,3797	-1497,739	-1681,537	-1865,334
250	4287,612	18,299	-1077,016	-1260,015	-1443,0149
300	2738,465	11,238	-556,208	-668,596	-780,985
350	1938,325	6,10497	148,653	87,604	26,554
<i>Ni</i>					
30	31650,566	103,193	1399,430	367,497	-664,436
50	-5533,632	-18,007	-254,794	-74,721	105,351
75	14955,223	49,736	375,111	-122,248	-619,608
100	11207,272	37,974	75,136	-304,605	-684,347
150	7873,856	24,991	547,486	297,567	47,648
200	5908,344	18,354	527,629	344,081	160,532
250	5329,274	15,796	698,500	540,534	382,568
300	4615,6	12,263	1020,657	898,026	775,394
350	4929,786	11,374	1595,385	1481,641	1367,898

RESUME :

Ce présent travail consiste d'une part, à l'application d'une nouvelle procédure expérimentale pour l'extraction et l'isolation de biopolymères chitineux (chitine et chitosane) à partir des carapaces de crevette et d'autre part, de tester les propriétés sorptionnelles, d'une chitine commerciale issue des carapaces de crabe, vis-à-vis de métaux lourds (Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II)) présents dans l'eau. Pour y parvenir, les déchets de carapaces récupérés à partir d'une poissonnerie sont nettoyés, séchés et broyés. La poudre obtenue est alors déminéralisée par de l'acide chlorhydrique, déprotéinisée par de l'hydroxyde de sodium puis décolorée. Le produit issu de ces réactions contient essentiellement de la chitine. Afin de faciliter les réactions subséquentes, cette dernière est déacétylée par de l'hydroxyde de sodium, ce qui permet d'obtenir le chitosane. Après isolation des biopolymères, ces produits ont été caractérisés sur le plan morphologique, structural, textural et chimique par les techniques suivantes : La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffractométrie des RX (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les résultats obtenus nous ont révélé que les biopolymères chitineux extraits des sous produits de crevettes sont des produits purs et caractérisés par une structure poreuse et microfibrillaire. Par ailleurs l'application de la chitine dans le domaine de dépollution a fait l'objet d'une étude de biosorption en batch vis-à-vis des métaux lourds (Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II)) dans des systèmes mono-métalliques. Plusieurs facteurs pouvant influencer le processus de biosorption ont été étudiés séparément tels que le temps de contact, la concentration initiale des micropolluants, la température, la masse du biosorbant et le pH initial de la solution. Les résultats de ces expériences ont démontré que la chitine est un biosorbant puissant dans la fixation des métaux lourds dans l'eau.

Mots clés : Crevette, Chitine, Chitosane, biopolymère, Biosorbant, biosorption, métaux lourds.

SUMMARY

The present work, is divided into two parts, the first one consists to the application of a new experimental procedure for the extraction and isolation of chitinous biopolymers (Chitin and chitosan) from shrimp shells, and in the second part, sorption properties of a synthetic chitin from crab shell were tested towards the heavy metals (Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II)) present in water. To achieve this, wastes of shrimp shells recovered from a fish shop were washed, dried and ground. The resulting powder is then demineralized with hydrochloric acid, deproteinized by sodium hydroxide and decolorized. The product from these reactions essentially contains chitin. To facilitate the subsequent reactions, the chitin is deacetylated by sodium hydroxide, which allows to obtain chitosan. After isolation of biopolymers, these products were characterized morphologically, structurally, texturally and chemically by the following techniques: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X Ray Diffractometry (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results revealed that the chitinous biopolymers extracted from shrimp byproducts are pure and characterized by a porous and microfibrillar structure. Moreover, the application of chitin in the field of pollution control has been studied in batch biosorption towards the heavy metals (Pb(II), Cd(II), Zn(II) et Ni(II)) in mono-metallic systems. Several factors can influence the process of biosorption were studied separately such as the contact time, the initial concentration of the micropollutants, temperature, biosorbent mass, and the initial pH of the solution. The results of these experiments have demonstrated that chitin is a powerful biosorbent in the binding of heavy metals in water.

Keywords: Shrimp, Chitin, Chitosan, biopolymer, biosorbent, biosorption, heavy metals.

ملخص

يهدف هذا العمل في المرحلة الأولى إلى تطبيق إجراء تجريبي جديد لاستخلاص البوليمرات الحيوية الكيتينية (الكيتين و الكيتوزان) من قوقعة الجمبري. وفي المرحلة الثانية تم اختبار خصائص كيتين تجارية استخلصت من قوقعة السرطان في تثبيت المعادن الثقيلة التالية: الرصاص (Pb)، الزنك (Zn)، الكاديوم (Cd) و النيكل (Ni) الموجودة في الماء. ولتحقيق ذلك، تم غسل، تجفيف و طحن قوعدات الجمبري التي أتت بها من مسمكة. من المسحوق الناتج تم نزع الأملاح المعدنية بواسطة حمض الهيدروكلوريك، والبروتينات بواسطة حمض هيدروكسيد الصوديوم و تم أيضا نزع الصبغ المسؤول عن اللون الوردي لقوقعة الجمبري. المادة الناتجة تحتوي أساسا على الكيتين. لتسهيل التفاعلات اللاحقة، تمت معالجة هذه الكيتين عن طريق عملية "الديزاسيتيلسيون" باستعمال حمض هيدروكسيد الصوديوم مما أدى إلى الحصول على الكيتوزان. بعد عزلة هذه البوليمرات الحيوية تمت دراستها من شتى الجوانب المورفولوجية والهيكلية، التكوينية والكيميائية عن طريق التقنيات التالية: الأشعة تحت الحمراء (FTIR) المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و DRX. أكدت لنا النتائج فيما بعد أن الكيتين و الكيتوزان المحصل عليهما مادتان نقيتان وتتميزان ببنية مسامية و ليفية. تمت أيضا دراسة أدمصاص (Pb (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II) على الكيتين التجارية مع تعيين تأثير بعض العوامل مثل زمن التماس، تركيز الملوث، درجة حرارة المحيط، كمية الكيتين و pH. النتائج المحصل عليها قد مكنتنا من استنتاج أن الكيتين مثبت قوي للمعادن الثقيلة المتواجدة في الماء.

الكلمات الرئيسية : الجمبري، الكيتين، الكيتوزان، البوليمار الحيوي، المثبت الحيوي، الأدمصاص الحيوي، المعادن الثقيلة.