

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR**



**FACULTE DES SCIENCES**

**Département de Chimie**

## **MEMOIRE**

Présenté par :

**Abid Halima**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de Master en Chimie**

Spécialité : Chimie organique

### **Thème**

**Synthèse et caractérisation d'un matériau composite à base de Montmorillonite/polymère**

Soutenu le 01/07/2020 devant le jury composé de :

Président	<b>M. Guendouzi Abdelkrim</b>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadrant	<b>Mme. Ramdani Amina</b>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examinatrice	<b>Mme. Zaoui Fatiha</b>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire 2019/2020

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents qui m'ont toujours secondé et aidé, m'ont réconforté dans les mauvais moments, m'ont encouragé à toujours persévérer, merci mes parents !*

*A mes chers frères et sœurs.*

*A tous mes Amis (es) et mes collègues.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# *Remerciement*

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. En second lieu, je tiens à remercier mon encadreur Mme. RAMDANI Amina pour ces précieux conseils, son orientation et son aide précieuse durant toute la période de ce travail. Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*M<sup>r</sup> A. GUENDOUI, Maître de conférences 'A' à l'université Dr. Moulay Taher de Saida.*

*M<sup>me</sup> F. ZAOUÏ, Maître de conférences 'A' à l'université Dr. Moulay Taher de Saida.*

*Je tiens à remercier M. KADECHE Abdelkader pour son aide précieuse. Enfin, je voudrai également remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce projet.*

## Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

**Introduction générale.....1**

**Références bibliographiques .....3**

### **Partie I : étude bibliographique**

#### **Chapitre I : le chitosane**

Introduction.....7

I.1 Généralités..... 7

I.1.1 Chitine et Chitosane.....7

I.1.2 Chitine ou chitosane ?.....8

I.1.3 Aperçu historique.....9

I.2 Structure physique de la chitine.....9

I.3 Structure physique du chitosane.....11

I.4 Sources de chitine et chitosane.....12

I.5 Fonctionnalités de la chitine et du chitosane.....14

I.6 Les applications de la chitine et du chitosane..... 15

I.7 La production de chitine et de ses dérivés.....16

I.7.1 L'approche chimique.....16

I.7.1.1 La déminéralisation.....18

I.7.1.2 La déprotéinisation.....18

I.7.1.3 L'étape de blanchiment.....19

I.7.1.4 Préparation du chitosane.....	20
I.7.2 L'approche biologique.....	21
Conclusion.....	22
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>23</b>

## **Chapitre II : les argiles**

Introduction.....	31
II.1 définitions des argiles.....	31
II.1.1 structure et classification des minéraux argileux.....	32
II.1.1.1 structure des minéraux argileux.....	32
II.1.1.2 classification des minéraux argileux.....	34
II.1.1.2.1 le sous-groupe.....	36
II.1.1.2.2 les espèces.....	36
II.2 la bentonite.....	38
II.2.1 origine de la bentonite.....	38
II.2.2 structure et composition de la bentonite.....	38
II.3 la montmorillonite.....	39
II.4 les impuretés dans les argiles.....	41
II.5 propriétés physicochimiques des argiles.....	41
II.5.1 capacités d'échange cationique (CEC).....	41
II.5.2 degré d'hydratation.....	41
II.5.3 réactivité.....	42
II.5.4 charge des surfaces argileuses.....	42
II.5.5 surface spécifique des argiles .....	42
II.5.6 adsorption .....	43
II.6 intercalation des argiles .....	43
II.6.1 famille des complexe organo-argileux.....	43
II.6.2 famille des complexes inorgano-argileux.....	44
II.6.3 famille des complexe inorgano-organo argileux.....	44
II.7 facteurs influençant la modification des argiles .....	44
Conclusion.....	45
<b>Référence bibliographique.....</b>	<b>46</b>

## **Partie II : partie expérimentale**

### **Chapitre III : Matériels et Méthodes de caractérisation**

Introduction.....	53
III.1 réactifs et produits utilisés.....	53
III.2 purification des argiles utilisées.....	53
III.2.1 sédimentation de l'argile.....	53
III.2.2 épuration chimique de l'argile.....	54
III.2.3 préparation de l'argile sodée.....	54
III.3 caractérisation de l'argile brute et sodée.....	55
III.3.1 spectrométrie de fluorescence X (analyse chimique).....	55
III.3.2 spectroscopie infrarouge.....	56
III.3.2.1 groupement OH.....	58
III.3.2.2 liaison Si-O.....	58
III.3.2.3 liaison M-OH.....	58
III.3.3 diffractions des rayons X.....	59
Conclusion.....	61
<b>Références bibliographie.....</b>	<b>62</b>

### **Chapitre IV : Extraction de la chitine et de chitosane**

Introduction.....	64
IV.1 Matériaux utilisé .....	64
IV.2 Extraction de la chitine et de chitosane.....	64
IV.2.1 Prétraitement des carapaces.....	64
IV.2.2 La déminéralisation.....	65
IV.2.3 La déprotéinisation.....	66
IV.2.4 Décoloration et blanchissement.....	67
IV.2.5 La désacétylation de la chitine.....	67
IV.3 Techniques de caractérisation.....	71
IV.3.1 Teneur en eau et en cendre.....	71
IV.3.2 Test de solubilité.....	71

IV.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	72
IV.3.3.1 Degré d'acétylation (DD).....	72
IV.4 Intercalation de l'argile par le chitosane extrait.....	72
IV.4.1 Protocoles de préparation.....	72
IV.4.1.1 Réactifs utilisés.....	72
IV.5 Protocole expérimentale d'élaboration du composite l'argile sodée/chitosane...	73
Conclusion.....	73
<b>Références bibliographie.....</b>	<b>74</b>

## **Chapitre V : Résultats et discussions**

Introduction.....	76
V.1 Extraction de la chitine.....	76
V.2 Caractérisation de la chitine et du chitosane préparés.....	77
V.2.1 Teneur en cendre.....	77
V.2.2 Teneur en eau.....	77
V.2.3 Test de solubilité.....	78
V.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	79
V.4 Détermination de degré d'acétylation (DA) et degré désacétylation (DD)....	82
V.5 Caractérisation de l'argile intercalée (composite montmorillonite/chitosane)...	82
Conclusion.....	83
<b>Références bibliographie.....</b>	<b>84</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>86</b>

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Structure chimique de la chitine et du chitosane.....	8
<b>Figure I.2</b> : L'obtention du chitosane par la désacétylation de la chitine.....	8
<b>Figure I.3</b> : Les liaisons hydrogènes dans la structure de la chitine.....	10
<b>Figure I.4</b> : Schémas simplifiés des trois formes cristallines de la chitine.....	10
<b>Figure I.5</b> : Sources de chitine dans la nature.....	12
<b>Figure I.6</b> : schéma d'un exemple de production de chitine et du chitosane.....	17
<b>Figure I.7</b> : procédé d'obtention de chitosane.....	21

### Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Structure générale des phyllo silicates (White, 1999).....	32
<b>Figure II.2</b> : Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllo silicate.....	33
<b>Figure II.3</b> : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas de smectite).....	34
<b>Figure II.4</b> : Schéma général de la structure des grands groupes de minéraux argileux.....	35
<b>Figure II.5</b> : (a) : Modèle structural d'une smectite ; (b) : Composition chimique d'une smectite ; (c) : Propriété d'une smectite.....	40

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : spectre IR de l'argile brute mont-B.....	57
<b>Figure III.1</b> : spectre IR de l'argile brute mont-Na.....	57
<b>Figure III.3</b> : Diffractogramme de l'argile brute Mont-B.....	60
<b>Figure III.4</b> : Diffractogramme de l'argile sodée Mont-Na.....	60

### Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b> : image de prétraitement des carapaces.....	65
<b>Figure IV.2</b> : image de la déminéralisation.....	66
<b>Figure IV.3</b> : image de la déprotéinisation.....	66

<b>Figure IV.4 :</b> image de la décoloration et blanchissement.....	67
<b>Figure IV.5 :</b> mécanisme réactionnelle par logicielle ChemDraw.....	68
<b>FigureIV.6 :</b> désacétylation chimique par logicielle ChemDraw.....	69
<b>Figure IV.7 :</b> désacétylation enzymatique par logicielle ChemDraw.....	70
<b>Figure IV.8 :</b> image de chitosane obtenue.....	71
<b>Figure IV .9 :</b> montage de la réaction de modification de la composite bentonite sodique-chitosane.....	73

## **Chapitre V**

<b>Figure V.1 :</b> image pris sur de la chitine et du chitosane dans une solution AC1%.....	78
<b>Figure V.2 :</b> Spectres FIIR de la chitine extraite.....	79
<b>Figure V.3 :</b> Spectres FTIR du chitosane.....	81
<b>Figure V.4 :</b> Spectre IRTF du matériau composite Montmorillonite-chitosane.....	83

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau I.1** : Pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins.....13

**Tableau I.2** : principale d'applications du chitosane. ....15

### Chapitre II

**Tableau II.1** : Classification des minéraux argileux.....37

**Tableau II.2** : Classification des phyllosilicates en fonction de la charge z du  
feuillelet.....37

### Chapitre III

**Tableau III.1** : Récapitulatif des réactifs utilisés.....53

**Tableau III.3** : Composition chimique (% p) de l'argile brute et  
sodée.....53

### Chapitre V

**Tableau V.1** : Les résultats des extractions chimiques effectuées sur les carapaces de  
crevettes.....76

**Tableau V.2** : Données d'analyse de teneur en cendre de chitine et du chitosane.....77

**Tableau V.3** : Teneur en eau de chitine et du chitosane.....77

**Tableau V.4** : tests de solubilité des matériaux. ....78

**Tableau V.5** : Les pics caractéristiques en FT-IR de la chitine extraite, chitine littérature....80

**Tableau V.6** : Principales bandes FI-TR du chitosane extrait. ....82

**Tableau V.7** : Le degré d'acétylation (DA) et d'écétylation (DD) de chitine et du chitosane  
extrait et commerciale.....82

## Liste des abréviations et symboles

**GlcN** : D-glucosamine.

**GlcNAc** : N-acétyl-D-glucosamine.

**A.CHI** : argile chitosane.

**A.S.CHI** : argile sodé chitosane.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**IR** : Spectroscopie Infrarouge.

**XRF** : Spectromètre de Fluorescence X.

**PEG** : polyéthylène glycol.

**Mont-Na** : argile sodée.

**Mont-B** : Argile brute.

$\lambda_{\text{max}}$  : Longueur d'onde d'absorption maximale.

$\gamma$  : rapport gyromagnétique du noyau considéré.

**S** : seconde.

**DA** : Degré d'acétylation.

**DP** : Degré de protéine.

**MMT** : La montmorillonite.

**CHS** : Chitosane.

**PAF** : perte au feu.

**M** : Molaire.

**h** : Heure.

**mL** : Millilitre.

$^{\circ}\text{C}$  : Degré Celsius.

**min** : Minute.

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

« Biopolymères » est un terme communément employé pour les polymères naturels qui sont principalement synthétisés et issus des organismes vivants comme les plantes, les algues ou les animaux. Ils sont biologiquement renouvelables, biodégradables et biocompatibles [1].

La chitine et son dérivé chitosane ont suscité l'intérêt des chercheurs scientifiques, en tant que des biopolymères [2,3], grâce à leurs nombreuses caractéristiques physico-chimiques et biologiques, ainsi que leurs diverses applications dans l'industrie alimentaire, la médecine, l'agriculture, la fabrication du papier, l'industrie textile et les traitements des eaux [4,6]. Ces biopolymères sont employés comme inhibiteurs biologiques pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques permettant d'inhiber le développement et la croissance des bactéries ou champignons à la surface des aliments.

La chitine et le chitosane sont connus comme des copolymères linéaires d'unités de D-glucosamine (GlcNAc) et de N-acétyl- D-glucosamine (GlcN), reliées par une liaison  $\beta$ , (1 $\rightarrow$ 4) dans nombreuses proportions. Le chitosane est élaboré à partir de la désacétylation chimique de la chitine en milieu alcalin. En plus, il est un polysaccharide structurel naturellement présent dans les parois cellulaires de nombreux champignons, les exosquelettes d'arthropodes et des endosquelettes de céphalopodes ainsi que les carapaces de crabes et de crevettes [7].

Dans ce contexte, nous sommes intéressés à valoriser les déchets, constitués de carapaces de crevette appartenant à l'espèce *Parapentes Longirostres* couramment appelée crevette rouge ou grise pêché régulièrement dans le milieu marin Oranais. Nous avons en premier lieu, optimisé l'extraction de la chitine et par la suite le chitosane par voie chimique en transformant par déminéralisation, dépoétisation et désacétylation en milieu alcalin les carapaces récupérées [8]. En second lieu, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un matériau composite à base de chitosane/argile.

L'efficacité des argiles a connu un grand succès mais son utilisation dans plusieurs procédés. Ces argiles sont utilisées comme des agents adsorbants [9], inhibiteurs antibactériens [10], catalyseurs [11] et en particulier dans le domaine de la dépollution des eaux usées des effluents industriels. Mais leur utilisation reste quelques fois limitée. L'introduction de chitosane dans la structure des argiles confère aux matériaux composites

## *Introduction générale*

---

résultants de très bonnes propriétés physico-chimiques et biologiques. De nombreuses études ont été effectuées sur la synthèse des matériaux composites à base de chitosane/argile [12, 13, 14].

Les matériaux composites, possèdent nombreuses caractéristiques importantes et remarquables par rapport aux matériaux traditionnels. Ils rencontrent depuis nombreuses années un développement dans des domaines industriels très divers. En effet, ils ont suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs scientifiques en raison de la diversité de leurs avantages fonctionnels physico-chimiques, mécaniques, thermiques et électriques [15].

Notre étude est une contribution encourageante à mieux comprendre les différentes étapes chimiques d'élaboration de chitosane ainsi que la synthèse d'un composite matériau à base de chitosane/argile.

Le manuscrit sera présenté en cinq chapitres suivants :

- Le premier chapitre a pour objectif de retracer l'état de l'art concernant la chitine et son dérivé le chitosane. Il décrit leur structure, leurs propriétés après des généralités et un rappel historique. Leurs sources et leurs principaux domaines d'applications sont présentés. Un accent particulier est porté sur les procédés d'extraction en général à partir des crustacés et spécialement à partir des carapaces de crevette.
- Le deuxième chapitre est consacré à une étude minéralogique et morphologique plus approfondie sur les matériaux argileux, classification, propriétés de surface, organisation texturale.
- Le troisième chapitre est une partie expérimentale dans laquelle sont détaillées l'élaboration de nos argiles, les méthodes de caractérisation (IR, DRX et FRX).
- Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux ainsi technique et expérimentale que nous avons utilisée dans l'extraction de la chitine, chitosane ensuite leur caractérisation et l'intercalation de nos matériaux (chitosane/argile).
- Le cinquième chapitre sera consacré à la discussion de nos résultats.

Cette étude est terminée par une conclusion générale qui est la synthèse des résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

### **Références bibliographiques**

- [1] Asrar A, Gruys J, Applications and Commercial Products, Vol.4 (2002) p 53-81.
- [2] Majtán B, Juraj R, Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*), International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 40.3 (2007) p 237-241.
- [3] Draczynski J, Zbigniew N, Honeybee corpses as an available source of chitin, Journal of Applied Polymer Science Vol.109.3 (2008) p 1974-1981.
- [4] Ospina K, Sandra S, Comparison of extraction methods of chitin from *Ganoderma lucidum* mushroom obtained in submerged culture, BioMed Research International Vol. 234 (2014) p 169071-169078.
- [5] Flores S, Ronny H, Chitin sponge extraction procedure from shrimp wastes using green chemistry, Journal of Applied Polymer Science Vol .104.6 (2007) p 3909-3916.
- [6] Chen B, Cheng H, Deacetylation of  $\beta$ -chitin I Influence of the deacetylation conditions, Journal of Applied Polymer Science Vol .93.5 (2004) p 2416-2422.
- [7] Sci D, kitozyme, Parc industriel des Hauts-Sarts, Zone 2, rue Haute Claire, 4, BE-4040 Herstal, Belgaum, Vol. 34 (2005) p 199-207.
- [8] Ben abouche Bekadja Ikram B, dynamique de la population de la crevette rose *Parapennaeus longirostres* pêchée au niveau de la cote oranaise, Vol. 234 (2015) p 366-876
- [9] Rinaudo M, Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science, vol 31(7), 603-632, (2006).
- [10] Ravi Kumar A, review of chitin and chitosan applications. Reactive and Functional Polymers, vol 46(1), p 1-27, (2000).
- [11] Murray H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite:a general overview. Appl. Clay Sci. vol 34 (2000), p 207–221.
- [12] Yang-Su Han A , Sang-Hoon Lee B , Kyung Ho Choi C , In Park, Preparation and characterization of chitosan–clay nanocomposites with antimicrobial activity; Journal of Physics and Chemistry of Solids vol 71 (2010) p 464–467.

## *Introduction générale*

---

[13] Abida K, Naeema K, Tariq Hussain B, Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media comparison of linear and non-linear regression methods, Journal of Materials Research and Technology Vol 8 (2019) P1161-1174.

[14] Eid Azzam S, Eshaq G , Rabie M, Bakr A, Ali Abd-Elaal A, Metwally E, Salah Tawfik M , Preparation and Characterization of Chitosan-Clay Nanocomposites for the Removal of Cu(II) From Aqueous Solution, Int J Biol Macromol, vol 89 (2016) p 507-17.

[15] Przemysław D, Pastuszek P, Aleksander Muc A, Application of Composite Materials in Modern Constructions, Key Engineering Materials Vol. 542 (2013) p 119-129.

**PARTIE I**

**ETUDE**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

# **Chapitre I**

## **Le chitosane**

## **Introduction**

La chitine et son principal dérivé, le chitosane, sont parmi les polymères polysaccharides qui ont attiré l'attention de l'homme. Présente dans de nombreux organismes vivants, La chitine est le biopolymère très répandu naturellement et présente dans nombreux organismes vivants après la cellulose [1,2], bien qu'une faible fraction de cette production soit réellement exploitable économiquement. La chitine et le chitosane sont des produits issus principalement des crustacés des crabes et des crevettes, et l'intérêt de leur production industrielle provient de l'importante quantité de ressources naturelles produites par l'industrie de la pêche.

Ce chapitre a pour objectif de décrire les propriétés physico-chimiques et biologiques ainsi que les différentes applications de la chitine et du chitosane.

## **I.1 Généralités**

### **I.1.1 Chitine et Chitosane**

La chitine est un polymère polysaccharide, un amino glucopyranane, composé d'unités de N-acétyl D-glucosamine (GlcNAc) et de D-glucosamine (GlcN) (figure I.1), reliées par des liaisons covalentes  $\beta$ , (1 $\rightarrow$ 4) [3,4]. En raison de cette liaison spécifique, la chitine présente une structure extrêmement robuste qui entre dans la composition de la cuticule, ou exosquelettes, des arthropodes (crustacés, insectes, arachnides) ainsi que dans l'endosquelette des céphalopodes (calamars, seiches). Elle est également présente dans les parois cellulaires de la plupart des champignons, de certaines levures et algues. Elle joue plusieurs rôles structurels et fonctionnels vitaux. Elle forme une barrière physique entre le corps de l'organisme et son environnement. Elle participe à sa protection contre les radiations, la chaleur, les agressions chimiques et physiques [5].

Le chitosane est le dérivé principal de la chitine. C'est un copolymère linéaire constitué d'unités D-glucosamine (GlcN) et N-acétyl-D-glucosamine (GlcNAc) [6]. Il se trouve, à l'état naturel dans la paroi cellulaire de certains microorganismes (champignons, bactéries, levures et algues) [7]. Au niveau industriel, il est principalement produit par désacétylation de la chitine (figure I.2). La chitine et le chitosane ont la même structure chimique et ne se différencient que par la fraction molaire des motifs acétylés le long de la chaîne du polymère, appelée degré d'acétylation (DA), exprimé en pourcentage.

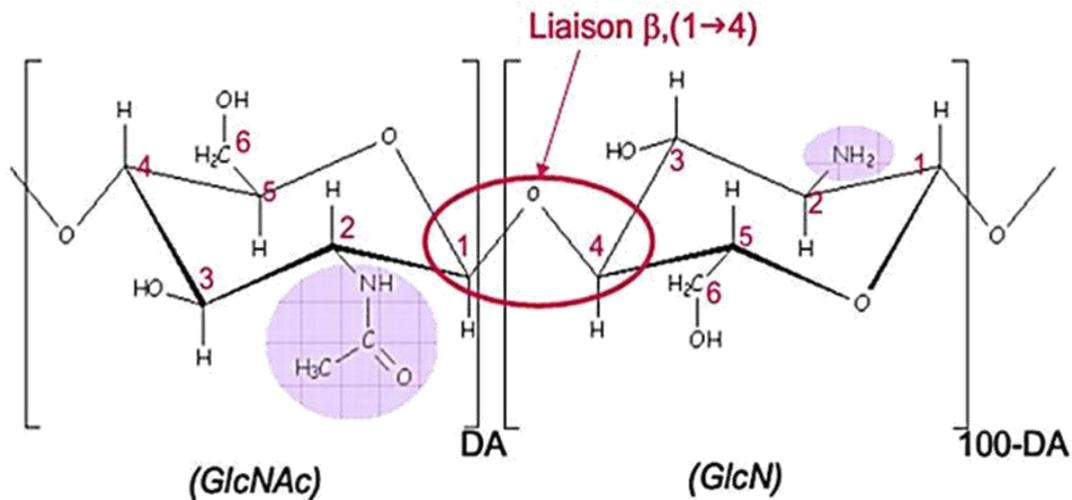


Figure I.1 : Structure chimique de la chitine et du chitosane.

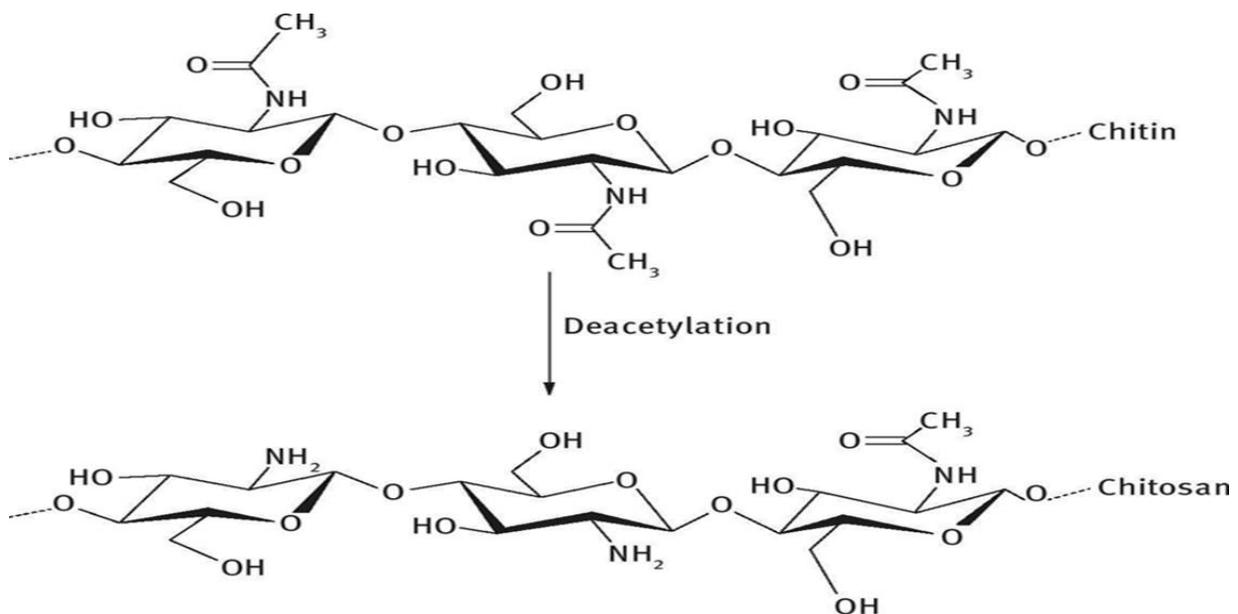


Figure I.2 : l'obtention du chitosane par la désacétylation de la chitine.

### I.1.2 Chitine ou chitosane ?

Les structures chimiques de la chitine et du chitosane se différencient seulement par la proportion des motifs acétylés. Le degré d'acétylation (DA) est défini comme la fraction molaire d'unités N-acétyl-glucosamine au sein du polymère. Il n'existe pas de définition universelle permettant de différencier la chitine du le chitosane. On parle de chitosane lorsque le  $\text{DA} < 50\%$  et de la chitine lorsque le  $\text{DA} > 50\%$  [8].

D'une manière générale, la différence entre la chitine et le chitosane a été prise en considération en fonction de leur solubilité. Le chitosane (DA < 50 %) est très soluble dans les acides dilués. Tandis que, la chitine (DA > 50%) est insoluble en milieux aqueux et dans les solvants organiques [9].

### I.1.3 Aperçu historique

La Chitine a été découverte par un scientifique anglais A. Hachett qui a rapporté en 1799 un matériau particulièrement résistant aux produits chimiques habituels[10], mais comme il n'a pas poussé ses investigations plus loin, la découverte de la chitine est généralement attribuée à un naturaliste français de Nancy" Henri Braconnot" qui a identifié ce biopolymère en 1811 et lui a donné le nom de "fungine"[11].

En 1823, un étudiant de la cuticule de coléoptères"Odier" isolait ce même polymère et le nomma « chitine » [12]. Ensuite, "Ledderhose" a identifié la glucosamine et l'acide acétique comme unités structurales de la chitine en 1879, et "Gilson" a confirmé que la glucosamine était l'unité répétée de la chitine en 1894 [13].

Le chitosane a d'abord été obtenu à partir de la chitine par "C. Rouget", lors de l'ébullition de la chitine dans une solution alcaline concentrée et en notant que le composé résultant était soluble dans les acides organiques. De plus, "F. Seiler" a confirmé en 1894 que le chitosane est la forme désacétylée de la chitine et lui a donc donné son nom actuel [14].

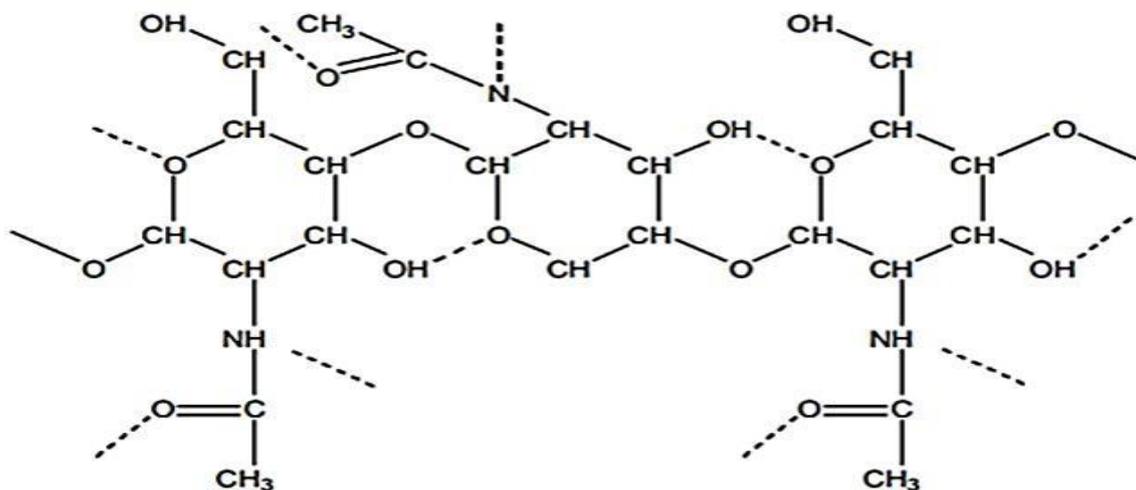
La production de la chitine a débuté en 1920, mais la structure des biopolymères (chitine et chitosane) n'a été identifiée que 50 ans plus tard à travers la cristallographie et la spectroscopie infrarouge [15].

## I.2 Structure physique de la chitine

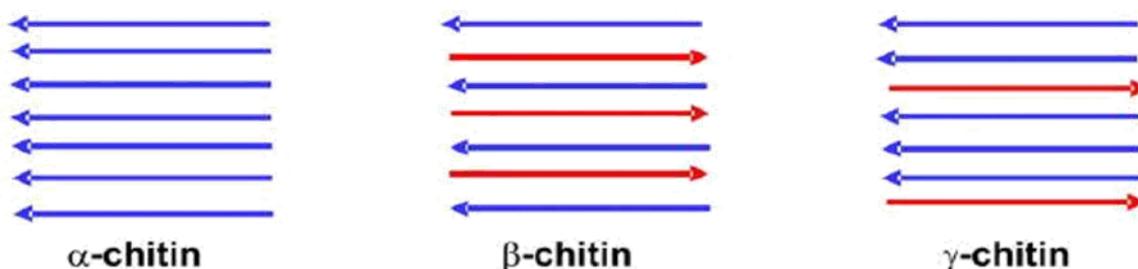
L'existence des groupements fonctionnels acétamides confère à la chitine des propriétés biologiques telles que la biodégradabilité et la biocompatibilité, ce qui fait de la chitine un matériau fonctionnel de grande importance [16]. Elle possède une composition similaire et proche de celle de la cellulose car elle a une grande stabilité structurale en raison de la présence de fortes liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires (Figure I.3).

Les principales importantes propriétés de La chitine sont : son degré d'acétylation et sa cristallinité. Ce biopolymère se montre en trois formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (Figure I.4), qui

diffèrent par l'arrangement de la chaîne polysaccharidique et par la disposition des liaisons hydrogène [17,18].



**Figure I.3 :** Les liaisons hydrogènes en pointillés dans la structure de la chitine.



**Figure I.4 :** Schémas simplifiés des trois formes cristallines de la chitine.

L'alpha-chitine est la forme la plus stable et la plus abondante, présente chez les crustacés et les champignons. Elle est caractérisée par des chaînes antiparallèles constituant une structure cristalline régulière. Les liaisons hydrogène intermoléculaires confèrent au polymère une grande stabilité vis-à-vis des solvants et des solutions aqueuses. Cependant, l'utilisation de solvants spécifiques tels que le N, N-diméthylacétamide (DMAc) contenant de 5-10 % de LiCl et des solutions à base de fluorine hexafluoroacétone et hexafluoro-2-propanol favorise la solubilisation de l'alpha-chitine. Cette solubilité dépend également de la source du polymère [19].

Concernant la  $\beta$ -chitine, les macromolécules sont organisées sous un arrangement parallèle conduisant à des liaisons intermoléculaires de faible énergie. Dans ce cas les groupes N-acétyl jouent le rôle d'espaceurs, facilitant l'accès aux molécules d'eau, à des fins d'hydratation et de formation de gel [20]. En opposition avec l' $\alpha$ -chitine, la  $\beta$ -chitine, a une grande affinité pour les solvants organiques et l'eau [21]. Elle se trouve essentiellement dans les épines des diatomées et l'endosquelette de seiche.

La  $\gamma$ -chitine a été identifiée dans les cocons des insectes [22]. Elle est principalement composée de deux couches parallèles et une autre antiparallèle, sa force et sa résistance sont plus proches du type  $\beta$ , les groupes N-acétyl jouant le même rôle dans ces deux arrangements [23,24].

### I.3 Structure physique du chitosane

La plus grande importance de la chitine par rapport au chitosane dans la nature signifie que beaucoup moins de recherches ont été effectuées sur la structure du chitosane, mais l'utilisation croissante du chitosane en tant que polymère de spécialité a suscité un intérêt accru dans ce domaine.

L'étude de la structure du chitosane est compliquée par les différentes voies possibles pour sa préparation et la variété des matériaux de départ disponibles. Comme l' $\alpha$ -chitine est le polymorphe le plus dominant de la chitine, elle est généralement utilisée comme matière de départ pour la désacétylation pour former du chitosane. Cependant, si de la chitine  $\alpha$  ou  $\beta$  a été utilisée, il est plausible qu'elles produisent différentes structures cristallines de chitosane [25]. Quatre conformations majeures du chitosane ont été trouvées ; le polymorphe le plus abondant est celui d'un cristal hydraté [26]. Dans ce polymorphe, le chitosane est conditionné de manière antiparallèle : les chaînes forment des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupes hydroxyle en C6 et carbonyle des chaînes adjacentes pour former des feuilles. Comme dans la chitine, il existe également des liaisons intramoléculaires entre C3 et C5. Cette structure est stabilisée par la présence de molécules d'eau entre ces feuilles empilées, qui forment des liaisons hydrogènes avec les chaînes de la chitine dans le sens A.

En réalité, la chitine et le chitosane existent sous forme d'hétéropolymères d'unités monomères acétylées et désacétylées. Le schéma de désacétylation, qui n'est généralement pas uniforme, régira la structure et les propriétés du matériau, par conséquent, la

détermination du DA du matériau est essentielle pour déterminer ses propriétés physiochimiques [27].

#### I.4 Sources de chitine et chitosane

Les sources de la chitine sont variées dans le monde. Les arthropodes (crustacés, insectes, arachnides), comptant plus de 106 espèces, constituent en particulier une source abondante de ce polymère. La chitine est présente par exemple dans les crevettes, les homards, les crabes, les langoustines, les calamars, les insectes (blattes, fourmis) ou encore les algues, les levures et les champignons [27,28] (Figure I.5).

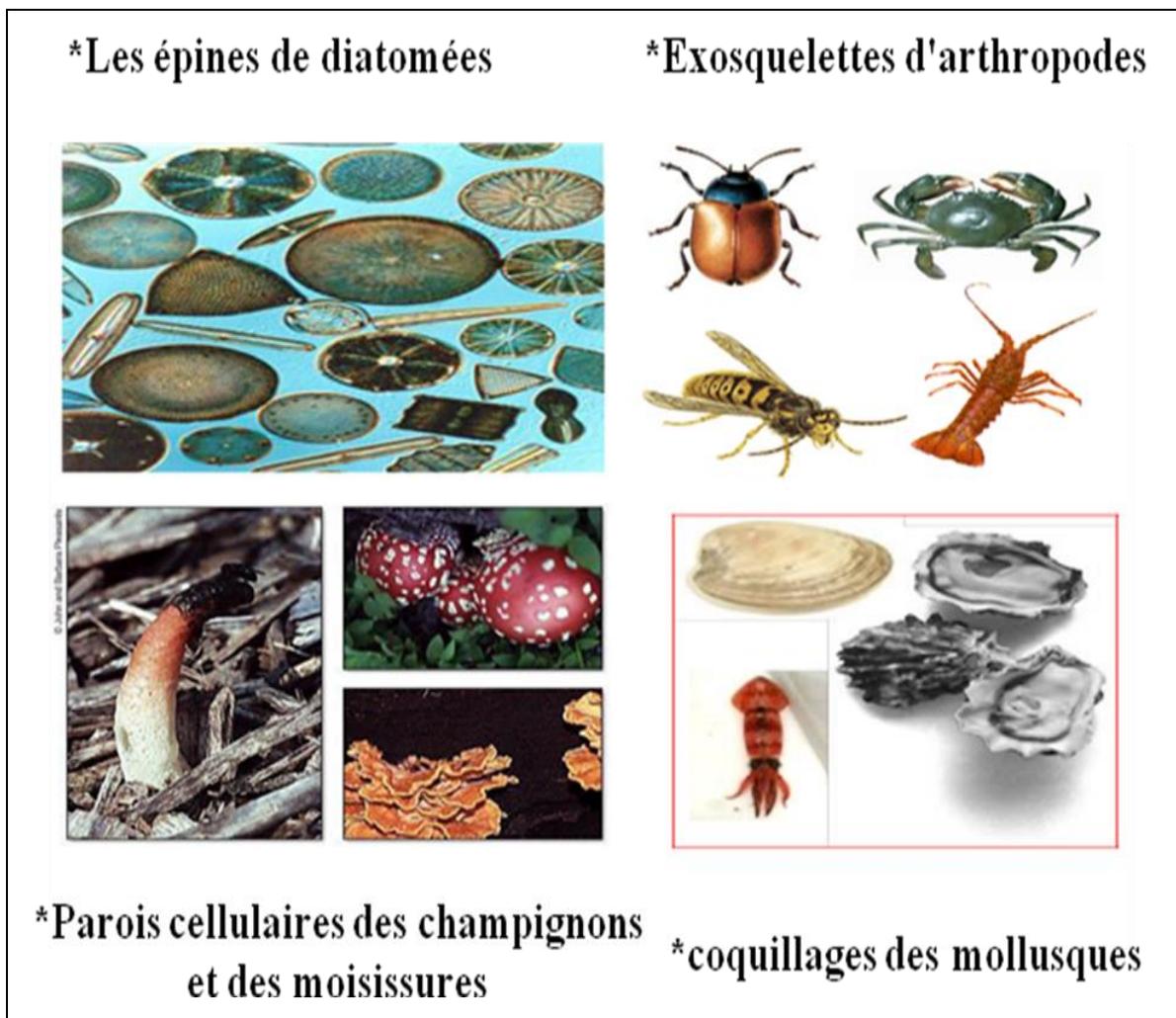


Figure I.5 : Sources de chitine dans la nature.

Le pourcentage de la forme  $\alpha$ -chitine varie de 7 % chez le Barnacle (*Lepas anatifera*) à 36 % chez les écrevisses (*Astacus fluviatilis*). Parmi les céphalopodes, l'os de seiche (*Sepia officinalis*) contient 20 % de  $\beta$ -chitine et le calamar (*Loligo vulgaris*) 40 % [28].

**Tableau I.1** : Pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins [28].

Sources de chitine	Type de chitine	Pourcentage de chitine
Anatife ( <i>Lepas anatifera</i> )	$\alpha$	7
Crabe marbré ( <i>Grapsus marmoratus</i> )	$\alpha$	10
Crabe rouge ( <i>Portunus puber</i> )	$\alpha$	10
Araignée de mer ( <i>Maia squinado</i> )	$\alpha$	16
Homard ( <i>Homarus vulgaris</i> )	$\alpha$	17
Petite cigale de mer ( <i>Scyllarus arctus</i> )	$\alpha$	25
Langouste ( <i>Palinurus vulgaris</i> )	$\alpha$	32
Ecrevisse ( <i>Astacus fluviatilis</i> )	$\alpha$	36
Crevette ( <i>Palaemon fabricius</i> )	$\alpha$	22
Mante de mer ( <i>Squilla mantis</i> )	$\alpha$	24
Seiche ( <i>Sepia officinalis</i> )	$\beta$	20
Calamar ( <i>Loligo vulgaris</i> )	$\beta$	40

La chitine joue un rôle dans des forces mécaniques servant à intégrer les régions flexibles et à coordonner le changement au cours de la formation de coquille. Elle est rencontrée dans la membrane cellulaire de champignons [29].

La chitine est organisée sous forme de microfibrilles (10-25 nm de diamètre, et 2-3 nm de longueur) aléatoirement orientées. Ce biopolymère est lié par des liaisons covalentes avec d'autres polysaccharides tels que le glucane, formant ainsi un complexe chitine-glucane [30]. Des études sur les basidiomycètes ont rapporté que la chitine constitue 8 à 19 % du mycélium, alors que le chitosane ne dépasse guère 1 % [31,32]. La chitine est présente également dans le mycélium d'ascomycète *Aspergillus niger* (42 % de chitine et 11 % de chitosane).

Chez le zygomycète, *Rhizopus oryzae*, le chitosane constitue 14 % alors que chez *Mucor rouxii* le pourcentage est variable entre 8,9 et 35 % [33]. Les estimations montrent que

3,2 x 10<sup>4</sup> tonnes de chitine peuvent être produites annuellement dans la filière de la culture des champignons comestibles. Il faut retenir que la source majeure du chitosane vendu commercialement provient de la désacétylation de la chitine obtenue à partir de crustacés [34].

La production de la chitine (et de chitosane) provient, en effet, des crevettes et des crabes qui représentent les deux sources naturelles les plus abondantes. Ce sont donc des produits d'origine animale. Néanmoins, de nouvelles voies alternatives sont apparues comme par exemple la production de biopolymères à partir de cultures de moisissures (*Aspergillus Niger*), en raison notamment des inquiétudes sanitaires liées à l'encéphalite spongiforme bovine (maladie de la vache folle). Certaines autorités de la Santé suggèrent, en effet, de ne pas utiliser des matériaux d'origine animale pour des applications biomédicales. La chitine obtenue à partir d'une source fongique bien caractérisée et produite selon un procédé standardisé pourrait être utilisée à ce propos [35].

### **I.5 Fonctionnalités de la chitine et du chitosane**

Des études antérieures ont montré que les deux biopolymères (la chitine et le chitosane) possèdent plusieurs propriétés comme la biocompatibilité [36], la biodégradation [37], le pouvoir chélatant [38,39]. Les comportements antimicrobiens et antioxydants [40,41], etc.

La nature  $\beta$ , (1 $\rightarrow$ 4) des liaisons glycosidiques confère à la chitine et au chitosane des propriétés filmogènes. En outre, ces films présentent une perméabilité importante. Compte tenu de sa structure chimique, le chitosane possède l'avantage, contrairement à la majorité des polysaccharides, de présenter un caractère polycationique dû aux groupements amino qui sont chargés en milieu acide. De ce fait, les molécules chargées négativement peuvent interagir avec la chaîne macromoléculaire du chitosane. C'est le cas des acides gras, des impuretés présentes dans l'eau, des protéines de la peau et du cheveu par exemple... [42].

Nous devons reconnaître que même si ces biopolymères semblent très prometteurs, jusqu'à présent, les applications réelles restent plutôt limitées. Ceci peut s'expliquer par différents aspects : la difficulté d'extraction et de purification de la chitine originale, la transformation nécessaire de la chitine en chitosane suivie de la dérivation de cette dernière pour la plupart des applications [43,44].

## I.6 Les applications de la chitine et du chitosane

La chitine et le chitosane trouvent des applications importantes suivant le tableau en mettant à profit leurs diverses propriétés spécifiques. C'est ainsi que leur utilisation dans des secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles,....etc. qui a fait l'objet de nombreux brevets.

**Tableau I.2 :** principales applications du chitosane.

Domaine d'application	Exemples d'applications
Cosmétique	Produit de rinçage, pommades antifongique, raffermissants, filtre solaires, agent hydratant, crème antirides
Agroalimentaire	Agent décolorant, réduction des matériaux toxique et radio isotopes, agent déshydratation des boues ingèrent de l'eau coagulation floculation filtration adsorption
Chimie	Cristaux, lipides, chromatographie, liquide gazeuse, osmose inverse, films biodégradable, capteurs chimique
Biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes Matrice pour culture et régénération cellulaire membrane
Photographie	Extraction de l'argent film photographique
Textile	Agent antibactérien et imperméabilisant dans la filière textile nanomatériaux intelligents
Œnologie	Clarification, désacidification et stabilisation des vins
Papeterie	Rétention d'eau filière papetière et textile

## I.7 La production de chitine et de ses dérivés

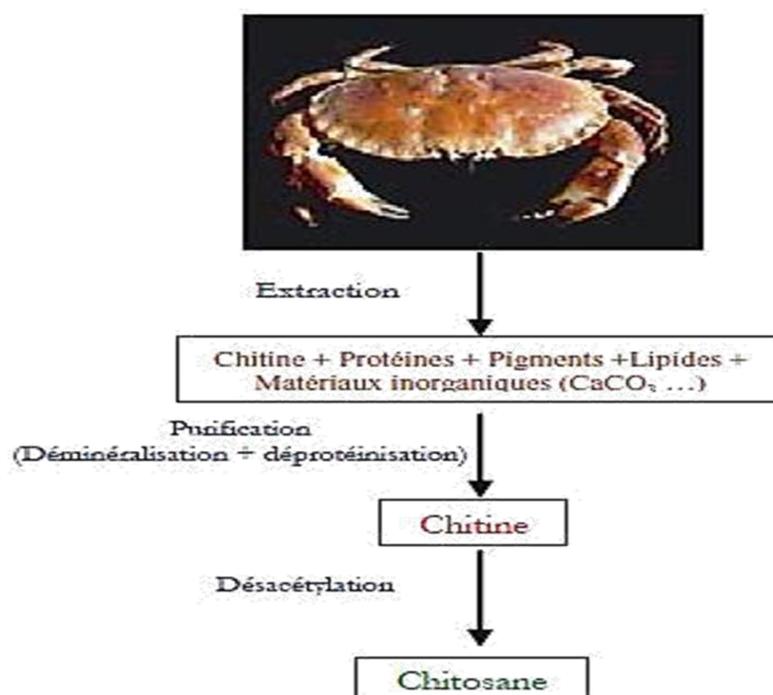
La chitine présente d'intéressantes caractéristiques qui influencent notamment le choix des méthodes d'extraction/isolation et de purification [45] :

- Etant un polymère poly- acétylé, la chitine est très sensible à l'hydrolyse acide [46].
- Le polymère est caractérisé par sa stabilité en milieu alcalin.
- La chitine est sensible à des températures élevées ce qui peut conduire à la dénaturer en fonction du temps.
- Le biopolymère est doté d'une capacité de séquestrer les métaux, ce qui nécessite plusieurs lavages à l'eau dé ionisée [47].
- Lorsque le polymère est précipité en présence d'un solvant non adéquat, il y a la possibilité de formation des différentes substances (hydrates, alcoolates, dérivés cétoniques) [48].

L'extraction et la purification de la chitine sont non seulement importantes pour la récupération du produit désiré, mais aussi pour caractériser la teneur en chitine dans différentes sources. Jusqu'à présent, uniquement deux approches principales pour l'extraction de la chitine ont été étudiées : l'approche chimique et biologique.

### I.7.1 L'approche chimique

La chitine commerciale est extraite à partir des exosquelettes des crustacés, en particulier les crevettes et les crabes. La forme  $\alpha$ -chitine constitue la majeure partie [49]. Le calamar représente la principale source de  $\beta$ -chitine [50,51]. Son extraction chimique consiste en un traitement acide pour la déminéralisation et un traitement alcalin pour la déprotéinisation. Les autres composés minoritaires sont supposés être entraînés au cours de ces deux réactions. La déminéralisation précède généralement la déprotéinisation car l'inverse aurait un impact sur le DP et le DA du polymère [52]. La figure suivante schématise un exemple de production de chitine et de ses dérivés.



**Figure I.6** : Schéma d'un exemple de production de chitine et du chitosane.

En amont, la préparation de la matière première est indispensable pour réduire les risques de dégradation de la chitine. Les modes opératoires sont propres à chaque entreprise, souvent basés sur le séchage pour éviter l'autolyse naturelle. France Chitine a fait le choix d'ensiler et de saler les carapaces de crevettes et de crabes pour les conserver, Elles sont ensuite rincées à l'eau distillée, puis séchées à froid.

Enfin, elles sont cryobroyées à l'azote liquide [53]. Cette méthode permet de stocker la matière première pour l'année, ce qui minimise les variations saisonnières. De plus, les produits extraits auront une couleur plus blanche, comparé au produit obtenu après séchage au soleil.

Les rendements en chitine dépendent du choix de la matière première et des conditions du procédé d'extraction. De manière générale, à partir des ressources industriellement exploitées, le rendement est compris entre 20 et 40 % [54]. Il a été signalé que l'optimisation des conditions est fonction de la matière première [55]. Le procédé d'extraction repose sur la déminéralisation et la déprotéinisation. Pour les réaliser, de nombreuses combinaisons de concentration en réactifs, durée, température et ratio

réactif/substrat ont été testés. Les entreprises privilégient la formule qui convient à leur propre cahier des charges.

### **I.7.1.1 La déminéralisation**

Le traitement acide élimine les minéraux, qui passent en solution sous forme des sels. Les acides les plus utilisés à l'échelle industrielle pour la déminéralisation sont l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide sulfurique ou encore l'acide éthylène-diamine tétra-acétique (EDTA) [56,57]. Pour des raisons économiques, l'acide chlorhydrique (HCl) est privilégié.

La réaction entre l'élément minéral majoritaire, le carbonate de calcium, et le HCl. En principe, la déminéralisation est complète dès lors où les proportions sont stœchiométriques, mais dans les faits, les entreprises utilisent des solutions en excès.

Les concentrations en HCl rencontrées sont comprises entre 0,5 et 11 N, le ratio substrat/solvant entre 1:10 et 1:40, et le temps de la déminéralisation compris entre 15 min et 48 h, de la température ambiante à 50 °C [58,59]. La réaction avec le carbonate de sodium est achevée lorsque le dégagement de CO<sub>2</sub> cesse.

La prolongation de la durée du traitement, une température et une concentration d'acide trop élevée conduisent à l'hydrolyse des liaisons glycosidiques et par conséquent à la dépolymérisation de la chaîne carbonée de la chitine [60].

### **I.7.1.2 La déprotéinisation**

La structure des cuticules des crustacés présente une forte interaction entre les protéines et la chitine. Ceci implique des conditions drastiques pour les séparer. Un traitement basique permet d'éliminer les protéines par solubilisation. Les réactifs employés pour cette étape sont des bases fortes comme l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) qui est le plus couramment utilisé, pour des raisons d'économiques. Les concentrations utilisées sont comprises entre 0,3 et 2,5 M, selon un ratio compris entre 1:10 et 1:40. La température est comprise entre 50 et 110 °C et la durée peut varier de 1 h à plus de 24 h [61,62]. Ces deux paramètres sont liés, ainsi la durée doit être augmentée si la température est baissée, et réciproquement.

L'augmentation de la concentration, de la durée et de la température de la réaction, améliorent la déprotéinisation [63]. Cependant, tout comme la déminéralisation, les conditions

drastiques de la déprotéinisation modifient la structure native de la chitine. Ainsi la déprotéinisation peut s'effectuer par un traitement alcalin par la soude à 1 N à 80-85 °C [64, 69]. Cette méthode favorise l'élimination quasi complète des protéines, mais peut s'accompagner d'une réaction de désacétylation de la chitine.

Par conséquent, le choix du couple temps-température est dicté par les caractéristiques de la chitine à obtenir. Les modifications que peuvent entraîner des conditions trop drastiques concernent la perte de poids moléculaire ou l'oxydation des extrémités réductrices [70]. Après la déprotéinisation, le produit est rincé plusieurs fois afin de le neutraliser.

### I.7.1.3 L'étape de blanchiment

A la fin de la phase précédente, la chitine produite provenant de seiche de forme  $\beta$  est blanche, alors que celle provenant de crustacés (forme  $\alpha$ ) est légèrement rose. Ces couleurs sont dues aux traces de pigments qui peuvent, à leur tour, être éliminées par une légère oxydation en présence d'un mélange  $H_2O_2/HCl$ . Afin d'éviter la formation des composés N-chlorés, il est préconisé d'utiliser des concentrations modérées de chlore [71].

Cette étape est optionnelle, elle n'est pas nécessaire si le barème temps-température penche en faveur d'une longue durée. Cependant, il est très difficile d'obtenir un produit pur à cause des fortes interactions entre la chitine, les pigments et les protéines. Une autre cause de coloration des produits peut être la réaction de Maillard qui implique les groupes azotés et les aldéhydes [72].

Généralement, l'agent de blanchiment employé est le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), dont la concentration est comprise entre 0,1 et 33%, il peut également être mélangé avec du  $HCl$ . La durée du traitement est souvent très courte, de l'ordre de quelques minutes [73].

En effet, tout comme les deux précédentes étapes, les conditions de décoloration induisent une altération de la structure de la chitine, qui se traduit par une réduction du poids moléculaire. Les autres agents de blanchiment sont l'hypochlorite de sodium ( $NaClO$ ), le permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ), l'acétone, l'éthyle-acétate et l'acide oxalique, certains auteurs utilisent le peroxyde d'hydrogène pour hydrolyser le chitosane, afin d'augmenter sa solubilité, et privilégient l'éthanol pour le blanchiment [71,75].

#### **I.7.1.4 Préparation du chitosane**

Le chitosane est produit par une désacétylation de la chitine (modification chimique, réaction de dégradation) conduisant à un produit final soluble en milieu acide acétique à 5 %. Deux processus peuvent être suivis :

Le premier est décrit par Brous Signac [76]. Il est consisté à utiliser un mélange de KOH (50 %), d'éthanol (25 %) et de mono éthylène glycol (25 %). La chitine est ajoutée progressivement tout en assurant une augmentation progressive de la température. Après la filtration, le chitosane obtenu est neutralisé par un rinçage à l'eau.

Le second processus est celui décrit par Kouria et al [77]. Il s'agit de chauffer une suspension de chitine (500 mg dans 30 ml de NaOH à 50 %) soumis à un flux d'azote et à une agitation. Le produit solide obtenu est filtré et rincé respectivement par l'eau distillée (jusqu' à pH neutre), du méthanol et de l'acétone, puis séché pendant 12 heures à 50 °C.

Ghazi et al ont montré que la source de chitine à un effet sur l'évolution et le pourcentage de N-désacétylation du chitosane produit [78]. Selon la méthode de Brous Signac [79], le temps minimal nécessaire pour obtenir un produit soluble dans 5 % d'acide acétique dépend de la source de chitine.

Le principal inconvénient de l'utilisation de l'extraction chimique reste cependant son impact énergétique et environnemental dû à l'utilisation extensive de solutions acides et basiques nécessitant davantage de neutralisation et d'élimination [80].

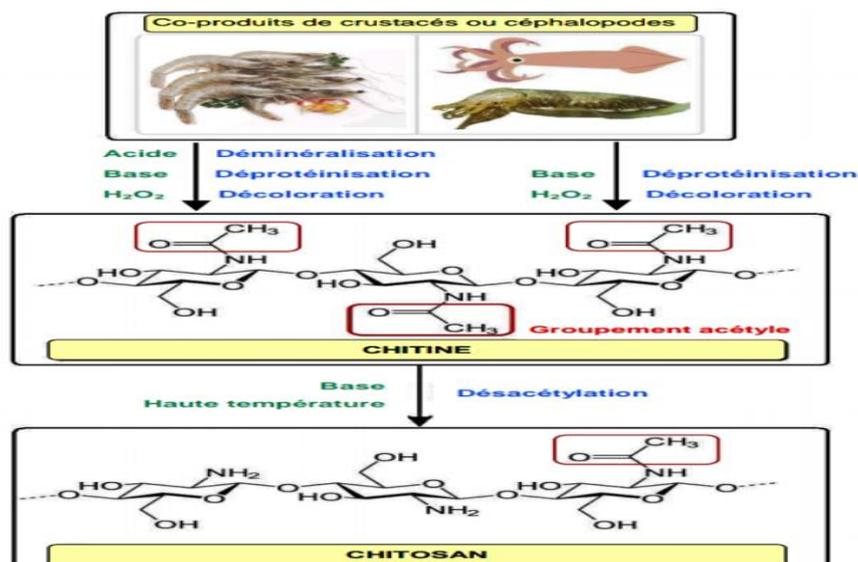


Figure I.7 : procédé d'obtention de chitosane

### I.7.2 L'approche biologique

Les méthodes biologiques d'extraction de la chitine ont été développées récemment [81]. Ils peuvent utiliser des enzymes purifiées [82,83], ou des microorganismes entiers [84]. Bien que plus respectueuses de l'environnement, ces méthodes restent moins efficaces. Les principales raisons étant que : la protéine résiduelle dans la chitine produite reste souvent relativement élevée et le temps de réaction est plus long par rapport à la déprotéinisation chimique. Ces inconvénients rendent la méthode enzymatique peu susceptible d'être appliquée à l'échelle industrielle à moins que des progrès ne soient faits pour rendre le procédé plus efficace [85].

Comme les méthodes chimiques et biologiques ne sont pas totalement satisfaisantes pour l'instant, plusieurs équipes académiques et industrielles travaillent toujours à leurs améliorations. Cette étape d'extraction est, en effet, essentielle pour que la chitine et le chitosane remplissent l'énorme potentiel que ces molécules peuvent présenter [86].

**Conclusion**

Cette étude bibliographique montre que la chitine est un biopolymère très répandu dans la nature. Ce polysaccharide se trouve généralement dans les exosquelettes d'arthropodes, d'insectes, des endosquelettes de céphalopodes et les parois cellulaires des champignons. Le chitosane qui est la dérivée de la chitine se trouve rarement à l'état naturel, sauf dans quelques espèces fongiques. Il est produit industriellement par une étape chimique désacétylation de la chitine. Ces deux biopolymères possèdent de nombreuses caractéristiques physico-chimiques et biologiques qui ont suscité un intérêt très important dans diverses applications.

La chitine et le chitosane sont principalement issus des carapaces des crevettes et des crabes qui sont des sources animales. En effet, plusieurs autorités sanitaires à travers le monde suggèrent, de les remplacer pour éviter certains allergies et risques pour la santé.

**Références bibliographiques**

- [1] Rinaudo M, "Chitin and chitosan: properties and applications." *Progress in Polymer Science* vol 31.7 (2006): p 603-632.
- [2] Kurita, K, "Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans." *Marine Biotechnology* vol 8.3 (2006): p 203-226.
- [3] Kumar M, "A review of chitin and chitosan applications." *Reactive and Functional Polymers* vol 46.1 (2000): p 1-27.
- [4] Dutta P, Dutta J, and Tripathi V, "Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications." *Journal of Scientific and Industrial Research* vol 63 (2004):p 20-31.
- [5] Vincent J, and Wegst G, "Design and mechanical properties of insect cuticle." *Arthropod Structure and Development* vol 33.3 (2004): p 187-199.
- [6] Berezina N, "Production and application of chitin." *Physical Sciences Reviews* 1.9 (2016).
- [7] Roer R, and Dillaman R, "The structure and calcification of the crustacean cuticle." *American Zoologist* vol 24.4 (1984): p 893-909.
- [8] Kurita K, "Chemistry and application of chitin and chitosan." *Polymer Degradation and Stability* vol 59.1-3 (1998): p 117-120.
- [9] Al Sagheer F A, et al, "Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf." *Carbohydrate Polymers* vol 77.2 (2009): p 410-419.
- [10] Sorlier P, et al, "Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan." *Biomacromolecules* vol 2.3 (2001): p 765-772.
- [11] Roberts F, "Chitin chemistry". MacMillan Press Ltd. London. (1992):p 94-95.
- [12] Muzzarelli, R, Jeuniaux C, and Gooday G, "Chitin in nature and technology". Plenum Press. New York vol 385 (1986).
- [13] Rouget Ch, "Des substances amyliées dans les tissus des animaux, spécialement des Articulés (chitine)." *Comp. Rend* vol 48 (1859):p 792-795.
- [14] Teng D, "From chitin to chitosan." CRC Press—Taylor and Francis Group (2012): p 1-37.

- [15] Winterowd, J, and Peesan P, Sandford. "Chitin and chitosan." *Food Science and Technologie* (1995): p 441-441.
- [16] Muzzarelli, R, "Chitin.". Oxford: Pergamon Press (1977).
- [17] Peesan M, Rujiravanit R, and Supaphol P, "Characterisation of beta-chitin/poly (vinyl alcohol) blend films." *Polymer testing* vol 22.4 (2003): p 381-387.
- [18] Rudall K, Kenchington. "The chitin system." *Biological Reviews* 48.4 (1973): 597-633.
- [19] Austin P, "Chitin solvents and solubility parameters." *Chitin, Chitosan, and Related Enzymes*. Academic press (1984). P 227-237.
- [20] Thomas S, et al, eds. *Handbook of biopolymer-based materials: from blends and composites to gels and complex networks*. John Wiley and Sons, 2013.
- [21] Sannan T, Kurita K, and Iwakura Y, "Studies on chitin, 2. Effect of deacetylation on solubility." *Macromolecular Chemistry and Physics* vol 177.12 (1976): p 3589-3600.
- [22] Atkins E, "Conformations in polysaccharides and complex carbohydrates." *Journal of Biosciences* vol 8.1-2 (1985): p375-387.
- [23] Rudall K, "Chitin and its association with other molecules." *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. Vol. 28. No. 1. Wiley Subscription Services, Inc, Wiley Company, 1969.
- [24] Kenchington W, "Adaptation of insect peritrophic membranes to form cocoon fabrics." *The Insect Integument* (1976): p 497-513.
- [25] Paul W, and Sharma C, "Chitosan, a drug carrier for the 21st century: a review." *S.T.P pharma sciences* vol 10.1 (2000): p 5-22.
- [26] Ogawa K, Yui T, and Okuyama K, "Three D structures of chitosan." *International Journal of Biological Macromolecules* vol 34 (2004): p 1-8.
- [27] Herrera H, and Luo D, "Preparation of carboxymethyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation." *Carbohydrate Research* vol 340.7 (2005): p 1351-1356.
- [28] Tolaimate A, et al, "Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties." *Polymer* vol vol 44.26 (2003): p 7939-7952.
- [29] Aranaz I, et al. "Functional characterization of chitin and chitosan." *Current Chemical Biology* vol 3.2 (2009): p 203-230.

- [30] Ruiz-Herrera J, «Fungal Cell Walls, Structure, Synthesis, and Assembly." CRC Press Inc., Florida. (1992).
- [31] Vetter J, "Chitin content of cultivated mushrooms *Agaricus bisporus*, *Pleurotus ostreatus* and *Lentinula edodes*." *Food Chemistry* vol 102.1 (2007): p6-9.
- [32] Di Mario F, et al. "Chitin and chitosan from Basidiomycetes." *International Journal of Biological Macromolecules* vol 43.1 (2008): p 8-12.8.
- [33] Pochanavanich P, and Suntornsuk W, "Fungal chitosan production and its characterization." *Letters in Applied Microbiology* vol 35.1 (2002): p 17-21.
- [34] Synowiecki S, Józef , and Al-Khateeb N, "Mycelia of *Mucor rouxii* as a source of chitin and chitosan." *Food Chemistry* vol 60.4 (1997): p 605-610.
- [35] Zhu A, and Shen J, "Bioactivities of chitosan and its derivatives." *Chitosan-based Hydrogels: Functions and Applications*. CRC Press Taylor and Francis Group Boca Raton, (2012). P 138-143.
- [36] Kumar, M "A review of chitin and chitosan applications." *Reactive and functional polymers* vol 46.1 (2000): p 1-27.
- [37] Shepherd, R., Reader, S., and Falshaw, A. "Chitosan functional properties." *Glycoconjugate Journal* vol 14.4 (1997): p 535-542.
- [38] Koide, S "Chitin-chitosan: properties, benefits and risks." *Nutrition Research* vol 18.6 (1998): p 1091-1101.
- [39] Kim, K, and Thomas, R. "Antioxidative activity of chitosans with varying molecular weights." *Food Chemistry* vol 101.1 (2007): p 308-313.
- [40] Park P Koppula, S., and Kim, S "18 Antioxidative Activity of Chitosan, Chitooligosaccharides and Their Derivatives." *Chitin, Chitosan, ligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications* (2010): p 241.
- [41] Mourya, K., and Inamdar, N "Chitosan-modifications and applications: opportunities galore." *Reactive and Functional Polymers* vol 68.6 (2008): p 1013-1051.

- [42] Lai, W, and Lin, M. "Chemical derivatization of chitosan for plasmid DNA delivery: present and future." *Chitin, chitosan and their derivatives: biological activities and industrial applications* (2010): p 69-82.
- [43] Ribeiro, M et al. "Development of a new chitosan hydrogel for wound dressing." *Wound repair and regeneration* vol 17.6 (2009):p 817-824.
- [44] Muzzarelli, R."17 Chitosan Scaffolds for Bone Regeneration." *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications* (2010): p 223.
- [45] Kim, S and Jung, W"19 Effects of Chitin, Chitosan, and Their Derivatives on Human Hemostasis." *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications* (2010): p 251.
- [46] Khor, E., and Lim, L "Implantable applications of chitin and chitosan." *Biomaterials* vol 24.13 (2003): p 2339-2349.
- [47] Berthold, A, Cremer, K, and Kreuter, J "Preparation and characterization of chitosan microspheres as model for anti-inflammatory drugs." *Journal of Controlled Release* vol 39.1 (1996): p 17-25.
- [48] Senel, S., and McClure, S "Potential applications of chitosan in veterinary medicine." *Advanced Drug Delivery Reviews* vol 56.10 (2004): p 1467-1480.
- [49] Je, J and Ahn, C "20 Antihypertensive Actions of Chitosan and Its Derivatives." *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications* (2010): p 263.
- [50] Nam, K. Kim, M and Shon, Y "Chemopreventive effect of chitosan oligosaccharide against colon carcinogenesis." *Journal of Microbiology and Biotechnology* vol 17.9 (2007): p 1546-1549.
- [51] Adjou K, et al. "Maitrise de la cryptosporidiose avec le chitosan: essi in vivo." *Proceedings: Journées nationales DTV – Nantes 2015*, p. 377–80.
- [52] Transmo, A., Skaugrud, O., and Harman, G."Use of chitin and chitosan in biological control of plants disease." *Chitin Enzymology* (1993): p 265-270.
- [53] Kato J, et al. «Physiological role of chitinase and chitin-binding lectin in cucumber,in *Chitin enzymology* . " *Eur. Chitin Soc.* (1993): p 257–64.

- [54] Lienart, Y., et al. "Tetrameters of chitin (chitosan) as elicitors in *Rubus* protoplasts." *Chitin enzymology* (1993): p 271-276.
- [55] Nadarajah, K., et al. "Sorption behavior of crawfish chitosan films as affected by chitosan extraction processes." *Journal of Food Science* vol 71.2 (2006):p 33–39.
- [56] Lebouc, F., et al. "Different ways for grafting ester derivatives of poly (ethylene glycol) onto chitosan: related characteristics and potential properties." *Polymer* vol 46.3 (2005): p 639-651.
- [57] Ruiz, Montserrat, Ana Maria Sastre, and Eric Guibal. "Palladium sorption on glutaraldehyde-cross linked chitosan." *Reactive and Functional Polymers* vol 45.3 (2000): p 155-173.
- [58] Lebouc, F., et al. "Synthesis of phosphorus-containing chitosan derivatives." *Phosphorus, sulfur, and silicon* .Taylor and Francis vol 184.4 (2009): p 872-889.
- [59] Jouannin, C., et al. "Highly porous catalytic materials with Pd and ionic liquid supported on chitosan." *Journal of Applied Polymer Science* vol 128.5 (2013): p 3122-3130.
- [60] Moucel, R., et al. "Importance of the Conditioning of the Chitosan Support in a Catalyst-Containing Ionic Liquid Phase Immobilised on Chitosan: The Palladium-Catalysed Allylation Reaction Case." *Advanced Synthesis and Catalysis* vol 352.2-3 (2010): p 433-439.
- [61] Clousier, N., et al. "Catalytic materials based on catalysts containing ionic liquid phase supported on chitosan or alginate: Importance of the support." *Comptes Rendus Chimie* vol 14.7-8 (2011): p 680-684.
- [62] Baudoux, J., et al. "Development of new SILP catalysts using chitosan as support." *Green Chemistry* vol 9.12 (2007): p 1346-1351.
- [63] Crini, G. "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment." *Progress in polymer science* 30.1 (2005): 38-70.
- [64] Crini, G. "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review." *Bioresource technology* vol 97.9 (2006): p 1061-1085.
- [65] Renault F, et al. "Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater." *Chemical Engineering Journal* vol 155.3 (2009): p 775-783.

- [66] Austin, P "Chitin solutions and purification of chitin." *Methods in Enzymology*. Vol.161. Academic Press, (1988): 403-407.
- [67] Xianwen, et al. "Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution." *Carbohydrate Polymers* vol 70.4 (2007): p 451-458.
- [68] Muzzarelli R "The polysaccharides. " Aspinall GO, ed. New York: Academic Press (1985) 417.
- [69] Austin, P "Chitin complexes with alcohols and carbonyl compounds." U.S. Patent No. vol 4,06 3-16. 13 Dec. 1977.
- [70] Minke, R, and Blackwell, J. "The structure of  $\alpha$ -chitin." *Journal of Molecular Biology* vol 120.2 (1978): p 167-181.
- [71] Gardner, K, and Blackwell, J. "Refinement of the structure of  $\beta$ -chitin." *Biopolymers* vol 14.8 (1975): p 1581-1595.
- [72] Kurita, K, et al. "Squid chitin as a potential alternative chitin source: deacetylation behavior and characteristic properties." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* vol 31.2 (1993): p485-491.
- [73] Shrinivas Rao, M, et al. "Optimum parameters for production of chitin and chitosan from squilla (*S. empusa*)." *Journal of Applied Polymer science* vol 103.6 (2007): p3694-3700.
- [74] Percot, A., Viton, C., and Domard, A. "Characterization of shrimp shell deproteinization." *Biomacromolecules* vol 4.5 (2003): p 1380-1385.
- [75] Shimahara, K., and Takiguchi, Y. "Preparation of crustacean chitin." *Methods in enzymology*. Vol. 161. Academic Press, 1988. P 417-423.
- [76] Brine, C, and Austin, P. R. "Chitin isolates: species variation in residual aminoacids." *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry* vol 70.2(1981): p 173-178.
- [77] Tolaimate, A., et al. "Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties." *Polymer* vol 44.26 (2003): p 7939-7952.
- [78] Shrinivas Rao, M. et al. "Optimum parameters for production of chitin and chitosan from squilla (*S. empusa*)." *Journal of applied polymer science* vol 103.6 (2007): p 3694-3700.

- [79] Lavall, R., Assis B, and Campana-Filho, P. "ù-Chitin from the pens of Loliopsis: Extraction and characterization." *Bioresource Technology* vol 98.13 (2007): p 2465-2472.
- [80] De Holanda D, and Netto, M. "Recovery of components from shrimp (*Xiphopenaeus kroyeri*) processing waste by enzymatic hydrolysis." *Journal of Food Science* vol 71.5 (2006).
- [81] Hackman R. "Studies on chitin I. Enzymic degradation of chitin and chitin esters." *Australian journal of biological sciences* vol 7.2 (1954): p 168-178.
- [82] Crini, G. "Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application." Presses Univ. FrancheComté, (2009).
- [83] Teli M, and Sheikh, J. "Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon." *International journal of biological macromolecules* vol 50.5 (2012) p 1195-1200.
- [84] Einbu A, "Characterisation of chitin and a study of its acid-catalysed hydrolysis." Trondheim, Norwegian University of Science and Technology; 2007
- [85] Meyers P. "Crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from seafood processing streams." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* vol 37.3 (1989): p 580-583.
- [86] Synowiecki, J, and Al-Khateeb Q. "Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* vol 43 (2) (2003) p145-171.

# **Chapitre II**

## **Les argiles**

## **Introduction**

Aujourd'hui, les argiles semblent être une alternative économique pour les pays sous-développés grâce à leurs abondances. Des études récentes ont montré que les argiles suscitent un intérêt technique considérable car elles sont employées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme agent adsorbant dans le traitement des eaux polluées qui peuvent être d'origine organique ou inorganique, agents gélifiants dans les peintures et dans le domaine pharmaceutique. Récemment sont utilisées comme barrière active et étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (géo membranes) et aussi dans retentions des éléments radioactifs [1].

Ces diverses applications dépendent des propriétés physico-chimiques des argiles telles que la plasticité, le gonflement, la colloïdale, la capacité élevée d'adsorption vis-à-vis les polluants organique et inorganiques, la capacité d'échange ionique et la thixotropie [2].

### **II.1 Définitions des argiles**

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique puis par altération chimique [3]. Elles tirent essentiellement leurs origine d'altération chimique de certains minéraux composant les minéraux parent [4].

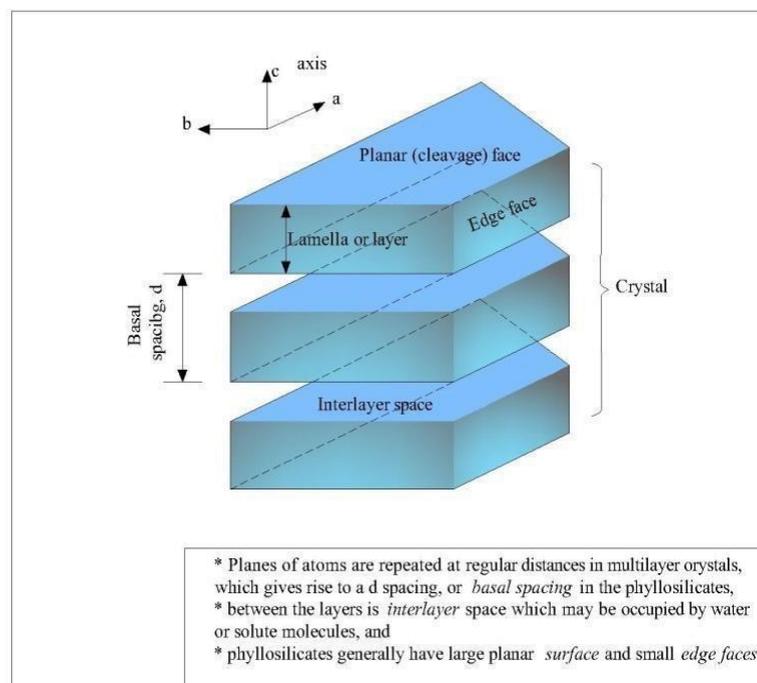
Les argiles ont une origine géologique secondaire [5], elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques [6].

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile. Le mot argile englobe deux commutations, l'une liée à la taille des grains ( $<2\mu\text{m}$ ) et l'autre à la minéralogie [7]. Ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qu'on appelle phyllosilicates [8].

Les argiles sont organisées en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques(T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

On distingue 5 niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes
- Les couches tétraédriques (T) principalement siliceuses ou octaédriques (O) principalement alumineuse, sont formées par une combinaison des plans
- Les feuillets correspondent à des combinaisons des couches
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydraté) [9].
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure II.1) [10,11].



**Figure II.1** : Structure générale des phyllosilicates [8].

## II.1.1 Structure et classification des minéraux argileux

### II.1.1.1 Structure des minéraux argileux

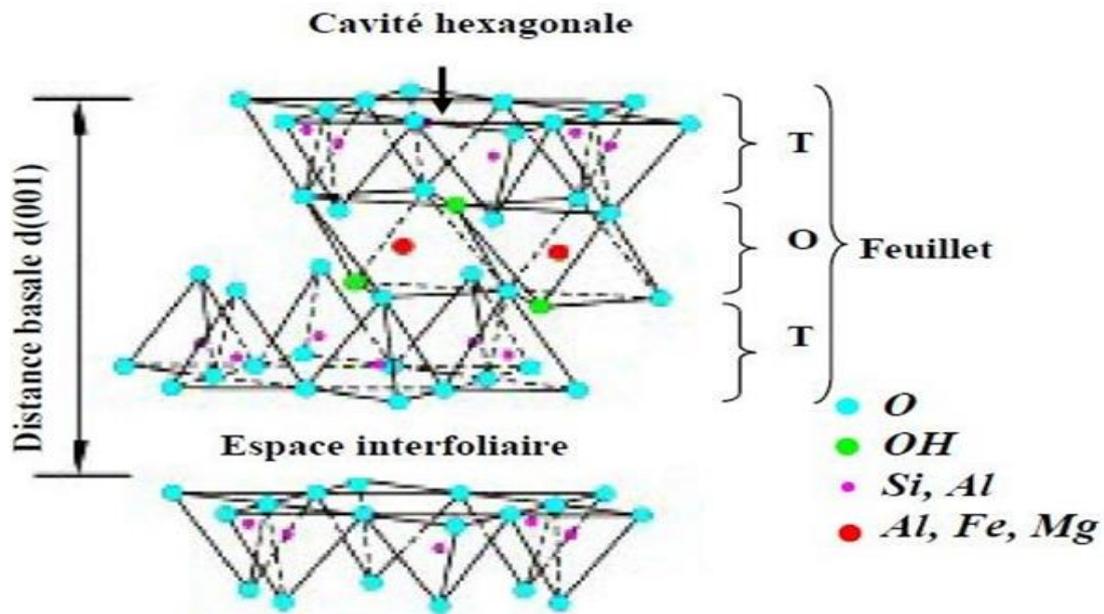
L'élément constitutif de base des silicates est le tétraèdre  $\text{SiO}_4^{4-}$  dans lequel un atome de Si est entouré de 4 atomes d'Oxygène (Figure II.2). Dans les phyllosilicates, les tétraèdres s'agencent en partageant des oxygènes pour former un réseau hexagonal plan. Les O non partagés pointent tous dans la même direction.

Les feuillets tétraédriques s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un assemblage d'octaèdres couchés sur une face, composés d'un cation central et six atomes "O" ou six groupements "OH" (Figure II.2). Cette configuration permet d'accueillir des cations plus larges tels que :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ... [12].



**Figure II.2.** Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllo silicate [10].

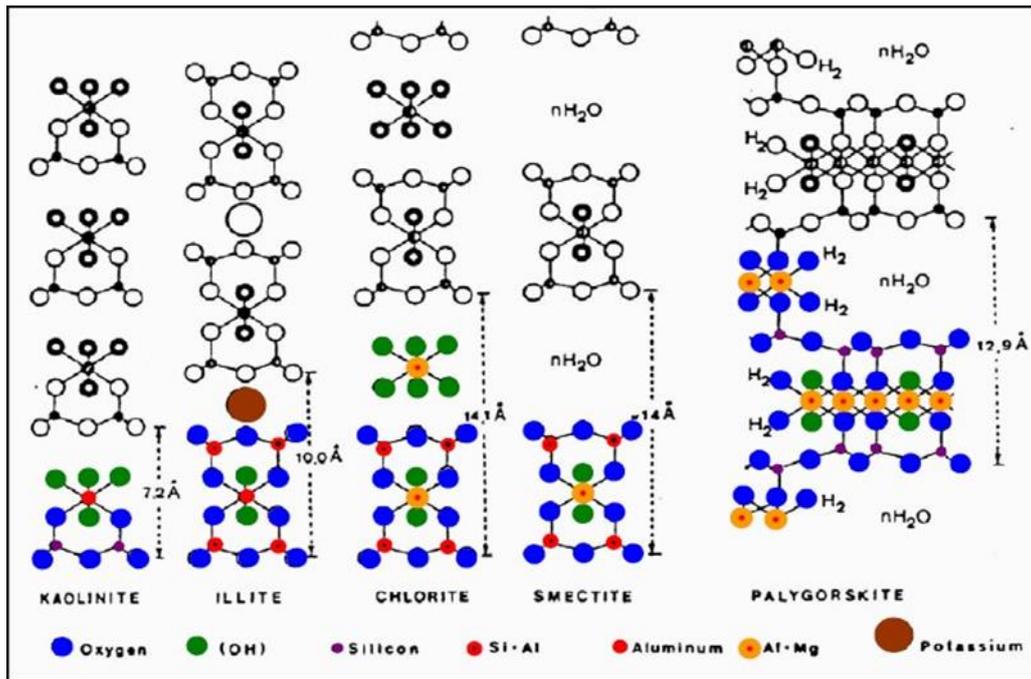
Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les unes des autres par des espaces inter foliaires. Selon la disposition des feuillets, deux types d'empilements peuvent être distingués (Figure II.3). Le cas le plus simple est celui où la couche est formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1:1. L'autre cas est celui où les feuillets sont disposés de la manière suivant : Te-Oc-Te ce type est noté 2 :1.



**Figure II.3.** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas de smectite) [6].

### II.1.1.2 Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994)[13], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants [14]: la structure et la combinaison des couches, le type des cations octaédriques, la charge de la couche interfoliaire et la nature des éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau). Des critères additionnels peuvent aussi être considérés comme : le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, et le type de couches et la nature des empilements dans les familles interstratifiées régulières ou désordonnées [15].



**Figure II.4.** Schéma général de la structure des grands groupes de minéraux argileux [13].

On distingue ainsi 4 groupes [6, 16-17] :

- Minéraux à 7Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1, correspondent au groupe de la kaolinite.
- Minéraux à 10Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1, l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å.

Cette série se divise en deux groupes :

- Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas d = 10 Å avec des cations  $K^+$  dans l'espace interfoliaire.
- Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec d = 15 Å [18].
- Minéraux à 14Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaire, le cas des chlorites ;

- Minéraux inter stratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles, correspondent au groupe du chlorite [19].

- **Le sous-groupe**

Les groupes précédents se subdivisent chacun en deux sous-groupes suivant que les couches octaédriques sont di-ou tri octaédriques, c'est-à-dire contiennent deux (di) cations trivalents, avec un octaèdre inoccupé, ou trois (tri) cations divalents ; par exemple le groupe 'serpentine-kaolin' se décompose en trois sous-groupes Tri octaédriques, Di octaédrique, Ditrioclaédriques [20].

- **Les espèces**

Les espèces, n'est pas défini par les mêmes propriétés car à cause de l'empilement des feuillets qui a été retenu, dans d'autres c'est la nature des cations des plans octaédrique. Le maintien des noms d'espèces en fonction de l'un ou l'autre de ces deux critères est justifié par des raisons très adaptés [21].

Les tableaux II.1 et II.2 reprennent respectivement, la classification des minéraux argileux selon le type et la charge  $z$  du feuillet.

**Tableau II.1.**Classification des minéraux argileux [16].

Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules	Caractère de la couche octaédrique
1 : 1	Kaolinite	Kaolinites	Dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Di
			Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
			Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
			Métahalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
			Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$	
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Tri
		Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$	Di
2 : 1	Talc	Talc	Talc	$Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2$	Tri
		Smectite dioctaédrique	Montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Di
	Smectite trioctaédrique	Saponite	$Mg(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$	Tri	
		Vermiculite dioctaédrique	Vermiculite Dioctaédrique	$(Al,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Di
	Vermiculite trioctaédrique	Vermiculite	Vermiculite	$(MgFe...)_{2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2}$	Tri
		Mica	Micas dioctaédrique	Muscovite Illite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ $K_{0,5}(Al_{0,5}Si_{3,5}O_{10})(OH)_2$
		Micas trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Tri
2 : 1 : 1	Chlorite	Chlorite dioctaédrique	Sudiotite	$(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	Di
		Chlorite trioctaédriques	Espèces différentes	$(MgFe...)_{6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8}$	Tri

**Tableau II.2.**Classification des phyllosilicates en fonction de la charge z du feuillet [16].

Type de feuillet	Charge du feuillet et nom du sous-groupe	Nombre n de cations en couche octaédrique
<b>Minéraux à 3 plans anioniques kaolinite n = 4 : dioctaédrique ou phyllites 1/1 ou phyllites à 7 Å</b>	Z=0	Kaolinite n = 4 : dioctaédrique
		Serpentine n = 6 trioctaédrique
<b>Minéraux à 4 plans anioniques ou phyllites 2/1 ou phyllites à 10 Å</b>	Z=0	Pyrophyllite n = 4 : dioctaédrique
		Talc n = 6 trioctaédrique
	0,25 < Z < 0,6	Smectites n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	0,25 < Z < 0,6	Vermiculites n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	Z=1	Micas n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	Z=2	Micas durs n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
<b>Minéraux à 6 plans anioniques ou phyllites 2/1/1 ou phyllites à 14 Å</b>	Z variable	Chlorites n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique

## **II.2 La bentonite**

### **II.2.1 Origine de la bentonite**

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton découvert en 1888 dans le Wyoming USA [22].

Dans la nature la bentonite est rencontrée sous forme de mélanges essentiellement de Montmorillonite-beidellites ou de montmorillonite-illite, en plus d'autres minéraux argileux en faibles proportions [23]. La bentonite commerciale contient plus de 75 % de Montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [24].

La bentonite est une argile de type montmorillonite. Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium [25]. A l'état naturel, elle présente des particules très fines ; sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont associées. Elle est souvent blanche, grise ou légèrement jaune.

L'une des propriétés physiques les plus remarquables de la bentonite est le gonflement à l'eau. En effet, son volume peut être multiplié par 10 à 15 fois par rapport à son volume original [28]. La bentonite se caractérise par une capacité d'échange cationique élevée de 80 à 150 milliéquivalent /100g [26]. Les bentonites ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable [27].

Les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis (environ 4 millions de tonnes par an) la Grèce et l'Allemagne.

En Algérie, la bentonite provient des gisements les plus importants économiquement qui se trouvent dans l'Ouest d'Algérie. Le gisement de Maghnia (Hammam Boughrara) et de Mostaganem (M'zila) dont leurs réserves sont estimées à un million de tonnes et de deux millions de tonnes respectivement [28,29].

### **II.2.2 Structure et composition de la bentonite**

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite. La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau.

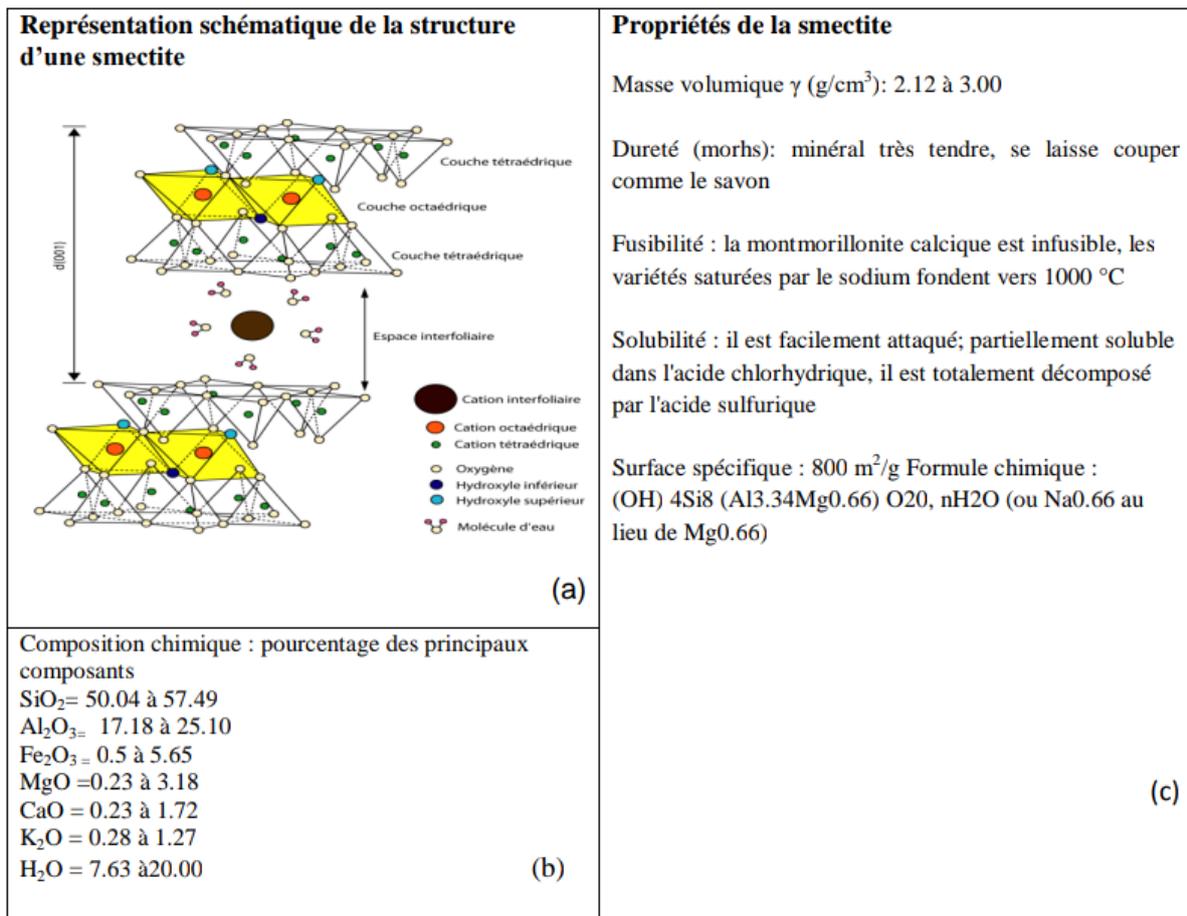
Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, elle est utilisée dans beaucoup d'industries [30] :

- Comme adjuvant pour nourriture animale ;
- Comme dégraissant et terre décolorante pour l'élimination des composés organiques ;
- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment (liant) et comme additif aux amendements des sols ;
  - Pour les boues de forages ;
  - Pour la fabrication des moules de fonderie ;
  - Pour le bouletage du minerai de fer ;
  - Comme catalyseur et échangeur d'ion ;
  - Pour la fabrication du savon ;
  - Pour l'industrie du papier, de peinture et de textile etc....

### II.3 La montmorillonite

Elle fait partie de la famille des smectites dioctaédriques. La structure de ces dernières a été établie d'abord par Hoffman Endell et Wilm en 1933 [31]. Ces particules sont elles-mêmes constitués d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type « jeu de cartes » [31, 33].

Les couches tétraédriques et octaédriques de la Montmorillonite sont combinées de façon que tous les sommets des tétraèdres soient liés à une extrémité hydroxyle de la couche octaédrique, formant ainsi une couche commune. Les atomes communs entre les couches octaédriques et tétraédriques deviennent alors des oxygènes au lieu des hydroxyles [34]. Donc la montmorillonite est de type (2:1), elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [Scrano, 1997]. La montmorillonite est une smectite dioctaédrique où l'ion  $\text{Na}^+$  joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution partielle soit de l' $\text{Al}^{3+}$  octaédrique par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  soit du  $\text{Si}^{4+}$  tétraédrique par  $\text{Al}^{3+}$ .



**Figure II.5** : (a) Modèle structural d'une smectite; (b) : Composition chimique d'une smectite ;(c) : Propriété d'une smectite[16].

Les propriétés particulières de ce type d'argile sont les suivantes :

- ✓ Les cohésions entre les feuillets sont faibles. Le clivage est aisé et spontané dans l'eau et par conséquent, il se produit une grande dispersion.
- ✓ Quand il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement des argiles.
- ✓ La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g, ce qui explique sa tendance à fixer des actions échangeables.
- ✓ La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion "OH"[35].

## II.4 Les impuretés dans les argiles

Comme toute matière abondante dans la nature, l'argile brute est constituée d'un composant minéral « Kaolinite, Illite ....etc. » et certaines impuretés. Parmi les impuretés qui se trouvent dans les argiles [36] :

- ✓ Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- ✓ Minéraux ferrifères : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ .
- ✓ Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ , la dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ .
- ✓ Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $Al(OH)_3$ .
- ✓ Matières organiques.

## II.5 Propriétés physicochimiques des argiles

Les propriétés de minéraux des sols sont étudiées de façon approfondie à propos des phénomènes physico-chimiques aux interfaces, les caractéristiques des minéraux liées à leur composition chimique et à leur structure et qui jouent un rôle déterminant dans ces phénomènes [38].

### II.5.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution, la capacité d'échange cationique correspond au nombre des charges négatives susceptibles de fixer des cations dans les inters foliaires. Elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100g de produit [39].

### II.5.2 Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Parmi ces minéraux argileux qui ont la capacité d'absorber dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace inter foliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées les argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et, les vermiculites acquissent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses [40].

### II.5.3 Réactivité

La petite taille de certains minéraux argileux et les particules de leur structure expliquent leur forte réactivité liée à une surface spécifique élevée et à une capacité variable à échanger de nombreux cations et anions, présente dans le réseau cristallin ou adsorbés à la surface. Les nombreuses interactions eau-argile varient avec les paramètres du milieu environnement : composition chimique, concentration, température, pH... [41].

### II.5.4 Charge des surfaces argileuses

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley et Bailey. Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet [42,43].

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals. Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible [44].

### II.5.5 Surface spécifique des argiles

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en  $m^2$  ou  $cm^2$  par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- ✓ La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- ✓ L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. Sing, lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile [45].

Pour Caillère et Coll, il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote ou bleu de méthylène) [46]. L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le bleu de méthylène peut au contraire solvater les actions échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces

susceptibles d'entrer en contact avec le liquide ; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale [47].

### II.5.6 Adsorption

Parmi les processus physico-chimiques, la technologie d'adsorption est considérée comme une technologie plus efficace et la plus prouvée ayant l'application potentielle dans l'eau et le traitement des eaux résiduaires [48].

L'adsorption est l'une des méthodes de séparation les plus efficaces pour enlever le dilué polluants, et elle fournit les itinéraires pour la régénération, le rétablissement et la réutilisation du matériel adsorbant [49]. La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif en dépit de son coût de production et de ses difficultés de régénération. Récemment, beaucoup d'adsorbants moins onéreux ont été testés [50]. L'adsorption sur argile a fait l'objet de plusieurs travaux [51].

## II.6 Intercalation des argiles

Les premières études ont été réalisées sur la synthèse des minéraux argileux modifiés inorganiques qui possèdent des propriétés texturales similaire à celle des zéolites [52,53]. Grâce à leur grande performance et surtout leurs propriétés physicochimiques notamment la stabilité thermique, Ces minéraux argileux ont suscité un intérêt considérable par nombreux laboratoires de recherches scientifiques de divers domaines spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées. La modification des argiles repose sur l'intercalation de gros polycations métalliques simples, mixtes ou des molécules organiques entre leur feuillets afin d'avoir des minéraux à structure microporeuse rigide, avec un grand espace interfoliaire. L'efficacité des complexes organoargileux, hydrophobe et organophile a connu largement un grand succès dans plusieurs procédés. Ces argiles sont utilisées comme des agents adsorbants, inhibiteurs antibactériens, catalyseurs et en particulier dans le domaine de la dépollution des eaux usées des effluents industriels.

### II.6.1 Famille des complexes Organo-argileux

Ces argiles modifiées sont intercalées par des ions ou molécules organiques, comme les liquides ioniques (tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium) qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à 100°C [54]. Les complexes organo-argileux présentent un caractère hydrophobe et organophile car ils peuvent être employés dans ils peuvent être employés dans diverses domaines notamment le

traitement des eaux polluées. Ces complexes ont été étudiés initialement par Barrer [55] qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammonium et qui ont ensuite été développées par d'autres chercheurs à partir du 1,4-diazobicyclo (2, 2,2) octane [56,57].

### II.6.2 Famille des complexes Inorgano-argileux

Il est connu que le pontage des argiles est une modification chimique de la structure du minéral argileux dont le principe général consiste à former au sein de ses espaces interfoliaires des piliers d'oxydes métalliques à savoir : Zr, Ti, Fe, Cu, Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse [58]. Le principe de la modification des minéraux argileux par intercalation (pontage) repose sur les propriétés d'échange cationique de ceux-ci, suivi d'un traitement thermique [58].

### II.6.3 Famille des complexes Inorgano-organo argileux

Ce sont des minéraux argileux c pontées mixtes, comme c'est le cas de la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée encore par une autre intercalation par la co-adsorption d'un métalkylammonium ou un tensioactif cationique [59].

## II.7 Facteurs influençant la modification des argiles

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit :

- ❖ La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- ❖ La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- ❖ La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles (< 0.1 %), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- ❖ L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorure, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la montmorillonite des argiles.

- ❖ Le pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport molaire H/polycation.
- ❖ La température de traitement.
- ❖ Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère
- ❖ Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire
- ❖ Le mode de séchage, la lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique détaillée sur les minéraux argileux, leur structure, leurs diverses applications ainsi que différents traitements effectués sur les argiles, en l'occurrence l'intercalation le pontage par des ions et molécules organiques ou les polycations métalliques, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, en particulier, l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, la capacité d'adsorption des polluants minéraux et organiques et l'organisation des feuillets.

**Références Bibliographies**

- [1] Aldersley, P Joshi J, Price P. Ferris, The role of montmorillonite in its catalysis of RNA synthesis, *Applied Clay Science*, Vol 54, P 1–14, November (2011).
- [2] Kadouche Slimane, Utilisation des biomateriaux dans le traitement des eaux, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, vol 50, (2013).
- [3] Amirouche. Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister. Tizi-Ouzou (2011) .
- [4] Harrat. Contribution à l'amélioration du procédé de Fabrication de la céramique. Etude sur site : unité Mergheb céramique de Touggourt. Mémoire de magister. Ouargla (2007) .
- [5] Oubagha. Décantation des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Tizi-Ouzou (2011).
- [6] Belmri, Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2. Mémoire magister, Constantine (2008).
- [7] Boudchicha. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-Dolomite. Thèse de Doctorat. Batna (2005).
- [8] Errais. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse de doctorat. Strasbourg (2011).
- [9] Bouzidi. Influence des impuretés des Kaolin sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse de Doctorat. Bejaia (2012).
- [10] Bich Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique. Thèse de Doctorat .Lyon. (2005) .
- [11] ghayaza. Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockages déchets. Thèse de Doctorat ; Orléans (2012) .
- [12] Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal The Study of the Effects of the Decoloration of VinylsulphoneDye, Part II, *Dyes Pigments* vol 54; p 67-78. (2002).
- [13] Talidi. Etude de l'élimination du chrome et du Bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traité et non traité. Thèse de Doctorat. Université de Mohammed V-AGDAL (2006) .

- [14] Reichardi. Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale. Thèse de Doctorat. Strasbourg (2008).
- [15] Rotenberg. Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles. Thèse de Doctorat. Paris 6 (2007).
- [16] Benguella Valorisation des argiles Algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de Doctorat. Tlemcen. (2009) .
- [17] Bourara, H. Zeghache Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie par des argiles de la région Est d'Algérie. Mémoire master, Guelma, (2012) .
- [18] Abdessemed Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire Magister. Constantine. (2009) .
- [19] Calvet. « Le sol propriétés et fonctions tome 1 constitution et structure, phénomène aux interfaces» édition France agricole Dunod , p 122-123 (2003) .
- [20] Hallal, Etude et caractérisation d'un réfractaire a base de KT (Kaolin de Tamazert). Thèse de doctorat, Constantine (2006) .
- [21] Helgson, R.M. Grrals, F.T. Mackeusse. Evolution of irreversible reactions in geochemical processus in volninge mineral and aqueous solutions: Applications geochim cosmoshirn. Acta, vol 33, p 455-481(1969) .
- [22] viallis-Terrisse Interaction des silicates de calcium. Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les argiles chlorures d'alcalins analogie avec les argiles. Thèse de Doctorat. Bourgogne. (2000).
- [23] Bouna. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organique des milieux aqueux. Thèse de Doctorat. Toulouse (2012) .
- [24] Gailhanon Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux. Thèse de Doctorat. Aix-Marseille. (2005) .
- [25] Bouziane. Elimination du 2-mecraptobenzothiazole par vois photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister. Boumerdes (2007) .

- [26] .Mering. Smectites. Encyclopidy of soil science U.S.A (1975)
- [27] Jouenne *Traité de céramique et matériaux minéraux Tome II*. Edition Masson (1964).
- [28] Grim. *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, second Edition (1968).
- [29] Didier Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France (1972).
- [30] Demirbas, A. Sari, O. Isildak. Adsorption thermodynamique of steric acid onto bentonite. *J. Hazard. Mater. B*. vol 135, p 226-231 (2006).
- [31] Alemdaroğlu, G. Akkuş, M. Önal, and Y. Sarıkaya. Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment, *Turkish J.Chem.* vol 27/ 6, p 675-681 (2003).
- [32] Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées orgatophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Limoges (2003) .
- [33] Scano. Transformation photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Thèse de Doctorat. Européen (chimie industrielle) (1997) .
- [34] Calvet. Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. *Ann. Agronomie*, vol 24 (1), p 77-133 (1973).
- [35] Brindley Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, 14, 27-34 (1966).
- [36] Bailey, G.W.Brindley, W.D.Johns, R.T. Martin and M.Ross. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clay and Clay Minerals*, vol 19, p 129-132 (1971).
- [37] Sing and J. Gregg. *Adsorption, surface area and porosity*. Edition Academy Press, New York (1982)
- [38] Caillère, S. Hénin and M. Rautureau. *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I*. Edition Masson (1982).
- [39] Venkat Mohan, S., Krishna Mohan, S., Karthikeyan, J Adsorption mechanism of acid-azo dye from aqueous solution onto coal/coal based sorbents and activated carbon: A Mechanist Study. In: Jayarama Reddy, S. (ed.) *Analytical techniques in Monitoring the Environment*. Tirupathi, IndStudent Offset Printers., (2000) .

- [40] Senthil Kumar, R, Abhinaya, K. GayathriLashmi, V. arthi, R. Pavithra, V. sathyselvabala, S. Dinesh Karupha and S. sivanesan. Adsorption of méthylène bleu dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, Kinetics mechanism and process design. *Colloid J.* vol 73(5) p 651-661 (2011) .
- [41] Barka, A. Nounah, A. Assabbane, Y. Ait Ichou Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : Comparaison avec le charbon actif. *Covaphos II.* Vol 4 ; p 1-4. (2006).
- [42] Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, N. Battaher. Elimination des composés organiques par des argiles locales. *C.R. chimie.* 9 ; 1295-1300 (2006).
- [43] Allègre, Les silicates d'alumine (argiles) en thérapeutique une pratique coutumière ancienne relayée dans la médecine moderne, thèse de médecine, soutenue publiquement à Bobigny, le 19 décembre 2012.
- [44] Amin, J. Andji, M. Aké .F. Yolou, Abba A. Touré, Gabrielle Kra, Minéralogie et physicochimie d'argiles de traitement de l'ulcère de Buruli en Côte d'Ivoire. *J. sci. Pharm. biol.* Vol.10, 2009, p 21-30.
- [45] Bardinet, Les Papyrus médicaux de l'Égypte pharaonique, éditions Fayard, dépôt légal : 1995, EAN : 9782213592800.
- [46] Bonneville, E.N. Moyen, M.T. Droy-Lefaix, J.L. Fauchère, In vitro effect of smectite on *Campylobacter pylori* adhesion upon epithelial cells. 1990.
- [47] Bouabid, M. Badraouf, Analyse quantitative des minéraux argileux des sols par la méthode des bilans chimiques associée à la diffraction des rayons X, (en ligne), <http://www.anafide.org/doc/HTE%2094/94-5.pdf>, consulté le 20 janvier 2016.
- [48] Brouillard, J. Rateau, Pouvoir d'adsorption de deux argiles, la smectite et le kaolin sur des entérotoxines bactériennes. *Gastroenterolog. Clin. Biol.* Vol 13 p18-24, (1989.)
- [49] Carretero Q, Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Applied Clay Science* VOL 21, 2(002), p 155-163.
- [50] Carretero K, Manuel P, Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science* vol 46, (2009), p 73–80.

- [51] Carretero, M, Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. Applied Clay Science vol 47, (2010), p 171–181.
- [52] Jiang J, Kun J , Yunfeng Z, Cobalt salophen complex immobilized into montmorillonite as catalyst for the epoxidation of cyclohexene by air , *Journale Appl Clay Scien.* Vol 45, 2(009), p 117-122.
- [53] Marin H , Toorn J , Mayoral J, Garcia I, Epoxidation of cyclooctene and cyclohexene with hydrogen peroxide catalyzed by bis [3, 5- bis (trifluoromethyl) - diphenyl] diselenide: Recyclable catalyst-containing phases through the use of glycerol-derived solvents, *J. Molec. Cataly A. Chamic.* Vol 334, (2011), p 83-88.
- [54] Inglezakis, V, Loizidou, M., Grigoropoulou, H. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on natural clinoptilolite. *Water Research*, vol 36, p 2784-2792. (2002).
- [55] Paiva L, Morales A, *J Appl Clay Scien Organoclays: Properties, preparation and applications* vol 42, (2008), p. 8-24.
- [56] Zhu A, Yuang P, Qing Y, *J Appl Clay Scien. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration.* Vol 48, 2010, p. 67-72.
- [57] Letaief S, Martin-Luengo M, Aranda A, Ruiz-Hitzky Y, *J Advan. Functi. Mater. Colloidal route for delamination of layered solids: novel porous-clay nanocomposites* vol 43 P. 401-409 (2006).
- [58] Kaixin Li, Junxi Lei, Guoan Yuan, Piyarat Weerachanchai, Jing-Yuan Wang, Jun Zhao, Yanhui Yang, Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics, *Chemical Engineering Journal* Vol 317, 1 June 2017, P 800-809.
- [59] Jiang J, Cooper S Ouki., *Comparision of modified montmorillonite adsorbents, partI: preparation, characterization and phenol adsorption chemosphere»,* vol 47, p 711-716, (2002).

# Partie expérimentale

# **Chapitre III**

## **Matériels et**

### **Méthodes de**

#### **caractérisations**

## Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques, les techniques expérimentales, les techniques d'analyses utilisées pour la synthèse et la caractérisation de nos produits.

Nous présentons, en premier lieu, les différents protocoles opératoires suivis pour la purification, la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés afin d'élaborer d'un composite à base (chitosane/argile), nous avons jugé utile de leur caractériser. Puis nous allons décrire les techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux : l'IRTF. Spectrométrie de Fluorescence X (Analyse chimique) et la diffraction des rayons X (DRX).

### III.1 Réactifs et produits utilisés

Les réactifs et produits utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1** : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formules brute	Fournisseurs
Hydroxyde de sodium	NaOH	Reidel-de haen Reidel-de haenAG.D3016 Seelze 1
Acide chlorhydrique	HCl	Reidel-dehaen Reidel-de haenAG.D3016 Seelze107104
Chlorure de &sodium	NaCl	Verduget.bv.hollandp.o

### III.2 Purification des argiles utilisées

Les procédés de purification permettent d'éliminer des impuretés, la majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

#### III.2.1 Sédimentation de l'argile

La sédimentation est une opération qui permet la séparation d'une argile à granulométrie limitée à 2  $\mu\text{m}$ , et l'élimination d'une partie du quartz. La méthode consiste à prendre 10 g d'argile dans une éprouvette à pied avec robinet d'un litre de capacité remplie d'eau distillée. La solution ainsi obtenue, est homogénéisée par une forte agitation pendant 2 heures, les 800 ml qui dépassent le robinet de l'éprouvette sont récupérés. Avec de l'eau distillée on réajuste

le niveau à un litre, puis on laisse reposer le tout dans une autre éprouvette à robinet pendant 17 heures. Après cela, on récupère les 800 ml surnageant dans l'éprouvette, que l'on met dans un cristalliseur, et qu'on laisse sécher à température ambiante. La poudre récupérée est une argile dont le diamètre des particules est inférieur à  $2\mu$ , le rendement de cette opération est faible, il est de l'ordre de 6 à 7 %.

### **III.2.2 Epuration chimique de l'argile**

Le but de cette opération est d'éliminer les impuretés qui se trouvent dans l'argile comme les matières organiques, les sulfures de fer formés, et les hydroxydes et oxydes d'aluminium. Une masse précise d'argile 10 g est ensuite lavé deux fois par HCl (0.5 M) pendant deux heures. Après chaque opération l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination totale de chlore (test au nitrate d'argent).

L'argile récupérée est ensuite dispersée dans 2.5 L d'eau oxygénée à 30 volume pendant une nuit puis chauffée à  $70^{\circ}\text{C}$  afin d'éliminer toute trace de matières organiques.

L'échantillon est lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à élimination complète des chlorures.

### **III.2.3 Préparation de l'argile sodée :**

La saturation par du sodium est effectuée pour assurer une homogénéisation de l'argile. Ceci se fait par 10 g d'argile purifiée, sont mis dans 1 litre d'eau distillée avec 100 g de NaCl, puis agitée pendant 20 min, et laisser décanter 2 h environ jusqu'à ce que le surnageant soit clair. Ce dernier est remplacé par de l'eau distillée, puis placé dans une ampoule à décanter pendant 24 h. La fraction lourde est extraite environ 2 % en volume, le reste en bentonite est placé dans centrifugeuse d'eau à 15000 tr/mn pendant 20 mn, après addition d'une quantité donnée. L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlore (test au  $\text{AgNO}_3$ ). Les argiles obtenues sont notées : *Mont-B* et *Mont-Na*.

## **III.3 Caractérisations de l'argile brute et sodée**

### **III.3.1 Spectrométrie de Fluorescence X (Analyse chimique)**

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non destructive de l'échantillon qui permet de qualifier et quantifier les éléments chimiques présents dans un

échantillon, est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, pierres,...).

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement Secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

**Tableau III.2** : Composition chimique (% p) de l'argile brute et sodée

Composés	% dans l'argile brute	% dans l'argile sodée
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,50	4,84
<b>MgO</b>	3,53	2,91
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,10	16,62
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61,0	65,66
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,014	0,09
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,319	0,7
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,60	1,62
<b>CaO</b>	2,15	0,6
<b>MnO</b>	0,04	0,05
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,80	2,53
<b>PAF</b>	10,16	4,43
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,37	3,95

La comparaison des compositions chimiques des deux échantillons de l'argile brute Mont-B et sodée Mont-Na est représentée dans le Tableau **III.2**.

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau **III.2** les observations suivantes :

- La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs prédominants dans nos échantillons.
- La valeur du rapport **SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** de la bentonite brute et bentonite sodée est égale à 3.37 et 3.95 dans respectivement. Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO<sub>2</sub>.

Certains auteurs présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de la Montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5.5. Ceci confirme que notre bentonite est de type Montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1) [1].

Les teneurs en oxydes de Fer, de Potassium et de Manganèse semblent peu variables :

Environ 2,80 – 2,53 % pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et < à 3 % pour le  $\text{MnO}$  et le  $\text{K}_2\text{O}$ .

Le pourcentage dans le  $\text{Na}_2\text{O}$  est très important dans l'argile sodée (4,84 %) par rapport à l'argile brute, cela est dû à la bonne homoionisation sodique par  $\text{NaCl}$  lors de la purification.

L'augmentation du pourcentage de silice est due à la disparition relative des autres composés de l'argile considérée. La diminution du pourcentage en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peut s'expliquer par l'élimination des formes carbonates et hydroxydes de fer.

Le magnésium sous forme de  $\text{MgO}$  diminue mais ne disparaît pas. Cela peut être dû à la présence dans l'argile, en plus des carbonates de magnésium, d'autres formes de composés difficilement éliminés par les traitements choisis.

### **III.3.2 spectroscopie infrarouge**

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (*IRTF*) est une technique d'analyse moléculaire qui permettent d'obtenir l'identification des structures moléculaires des échantillons analysés et des informations sur les liaisons chimiques et le groupement fonctionnel.

Les spectres infrarouges sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type « SHI MADZU Fourier Transform -8300 », sur une gamme de 401 à 4599  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de  $\text{KBr}$  (2/100 en poids). 98 mg de  $\text{KBr}$  et 2 mg de Mont-Na sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une fine poudre. Celle-ci sera répartie uniformément dans un moule, puis pressé sous vide et à environ 1 mbar afin d'éliminer les bulles d'air. Sous cette pression, le  $\text{KBr}$  devient visqueux et dissout les particules de l'échantillon. Pour la mesure la pastille de  $\text{KBr}$  sera attachée à un système de fixation puis mise dans le faisceau lumineux. Le spectre est alors enregistré directement sur imprimante grâce à une interface permettant la transformation du signal optique.

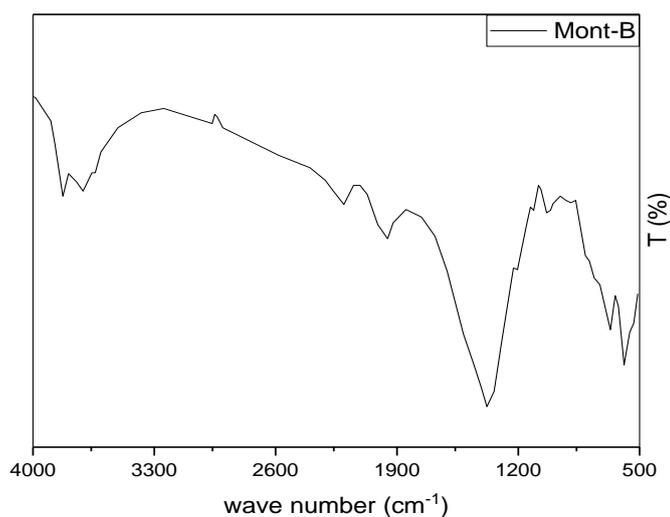


Figure III.1 : Spectres IR de l'argile brute Mont-B

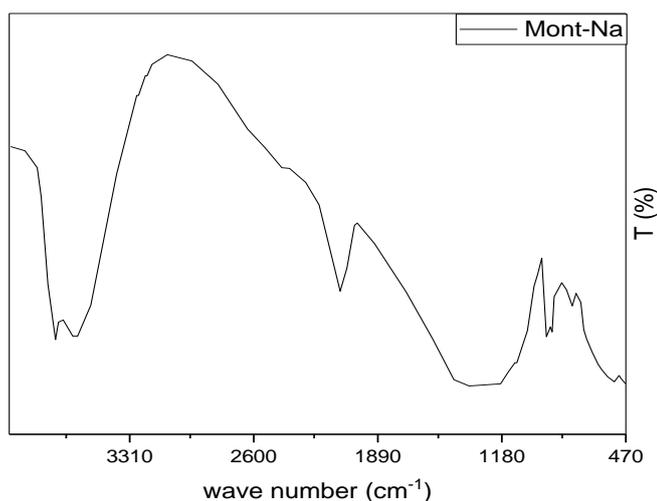


Figure III.2 : Spectres IR de l'argile sodée Mont-Na.

L'examen des spectres infrarouge des échantillons d'argile brute et sodée Figure III.1 et III.2, laissent apparaître les bandes et les pics des groupements OH, liaison Si-O et M-OH avec (M= Al, Mg, Fe). La comparaison de nos spectres avec ceux de la littérature (Hayet Herbache2016) révèlent des similitudes, ce qui nous a facilité l'attribution des fréquences de vibrations observés.

#### Groupement OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption entre 3200 et 3750 cm<sup>-1</sup> et entre 1600 et 1700cm<sup>-1</sup>.

\* La bande qui s'étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

\* Les bandes situées dans l'intervalle 3200-3750  $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense à 3630 et 3657  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

#### **Liaison Si-O :**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- Une bande intense située entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- des bandes caractéristiques des vibrations de déformation Al-OH apparaissent entre 775 et 800  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les bandes situées à 400 et 600  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl, SiOMg et Si-O-Fe.

#### **Liaisons M-OH (M= Al, Mg, Fe) :**

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 797, 778 et 695  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 515, 396 et 372  $\text{cm}^{-1}$ .

La comparaison des spectres infra rouge dans les deux figures III.1, III.2, des argiles brute, et sodée laissent apparaître une disparition de certains bandes du spectre des argiles purifiées principalement la bande situé à 1460  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des carbonates, suite à la disparition des impuretés, elle révèle aussi une réduction dans l'intensité des bandes de vibration de valence des groupements OH centré vers 1637.78  $\text{cm}^{-1}$ , et de la bande de vibration d'élongation des groupements OH situés entre 3630 et 3657  $\text{cm}^{-1}$ .

### **III. 3.3 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une technique d'étude des minéralogies des argiles. = le plus souvent, a pour objectif de déterminer la nature des argiles et pour avoir des renseignements sur le feuillet, sur l'espace interfeuillet et les impuretés associées à l'argile [2]. L'analyse des échantillons a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre X'PERT Pro Philips Analytical (Figure III.3) fonctionnant à la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,5418$ ) sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. La durée d'exposition est de 10 min ou 20 min.

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Où :

$\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$n$ : est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

$d$  : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h, k, l$

$\theta$  : Angle de diffraction ( $^{\circ}$ ).

Les diffractomètres des argiles brute (Mont-B), sodée (Mont-Na), sont illustrées dans les figures (III.3 et III.4).

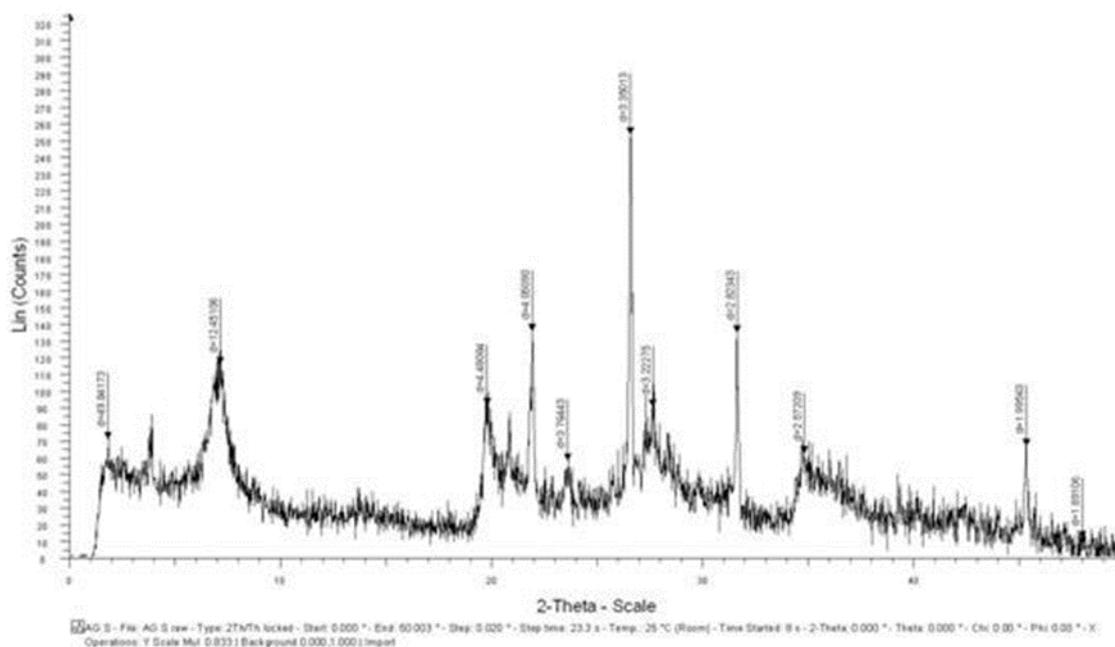
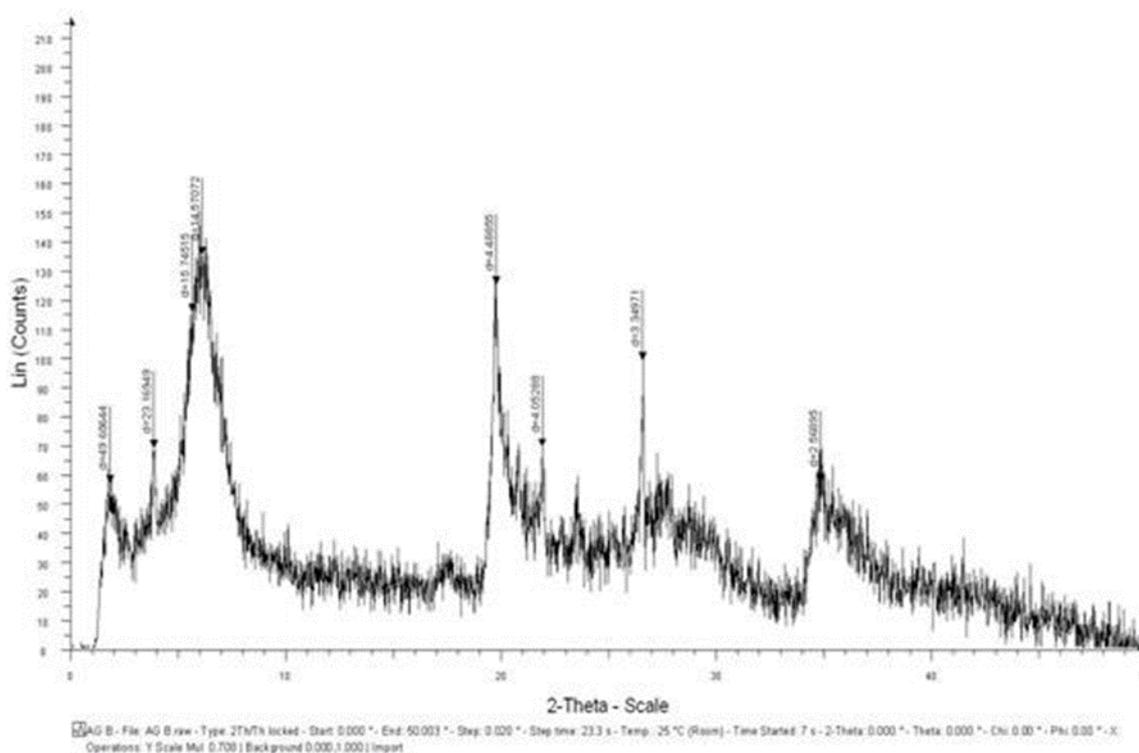


Figure III.3 : Diffractogramme de l'argile brute Mont-B



**Figure III.4 :** Diffractogramme de l’argile sodée Mont-Na

L’examen des diffractogrammes confirme la bonne purification de l’argile puisque nous avons remarqué que l’intensité des pics de quartz 3,49 Å, la calcite 3,29 Å et la cristobalite 3,88 Å est diminuée, ce qui explique par la suite l’élimination de quelques impuretés en grande partie lors de la purification. Nous remarquons en outre qu’il y a augmentation de la distance basale pour l’argile sodée  $d_{001}$  : 13,05 Å. Cette augmentation est due à la bonne homoionisation de notre argile et par la suite à l’échange de cations  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $K^+$  par les ions  $Na^+$  qui ont un rayon hydraté formé plus grand car ce dernier peut atteindre trois sphères de six molécules d’eau par rapport à d’autres éléments tels que  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  [3].

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons consacré un descriptif détaillé de procédés de traitement suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisées dans le présent travail ainsi que les méthodes d’analyse utilisées dans cette étude, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

### **Références bibliographiques**

- [1] Zehhaf A, étude d'adsorption et d'électro adsorption des métaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbants, these de doctorat, vol 23 (2012) P 34-76.
- [2] Zehhaf A, Taleb S, Etude de l'adsorption et de l'électroadsorption des métaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbants vol 34 (2012) P 345-765
- [3] Mackay R, Henderson W, Introduction to modern inorganic chemistry vol 76 (2017) p 87-98.

# **Chapitre IV**

## **Extraction de la chitine et de chitosane**

## **Introduction**

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'extraction de la chitine et du chitosane. L'extraction de la chitine est réalisée en trois étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation et l'élimination des lipides et des pigments. La Chitine peut être convertie en chitosane par une désacétylation alcaline homogène. Les produits ainsi obtenus sont caractérisés par la technique suivante : la spectroscopie infrarouge (IR).

### **IV.1 Matériaux utilisé**

Les carapaces des crevettes de types parapentes longirostres récupérées à partir des pêcheries au niveau de la ville d'Oran. Les réactifs et produits utilisés dans les différents tests expérimentaux, sont représentés ci-dessous :

Le chitosane commerciale.

L'hydroxyde de sodium NaOH de masse moléculaire  $M = 40 \text{ g/mol}$

Solution de chlorure d'hydrogène HCl  $d=1,18$ ,  $M=36,46\text{g/mol}$

Acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99.9% en masse et de densité

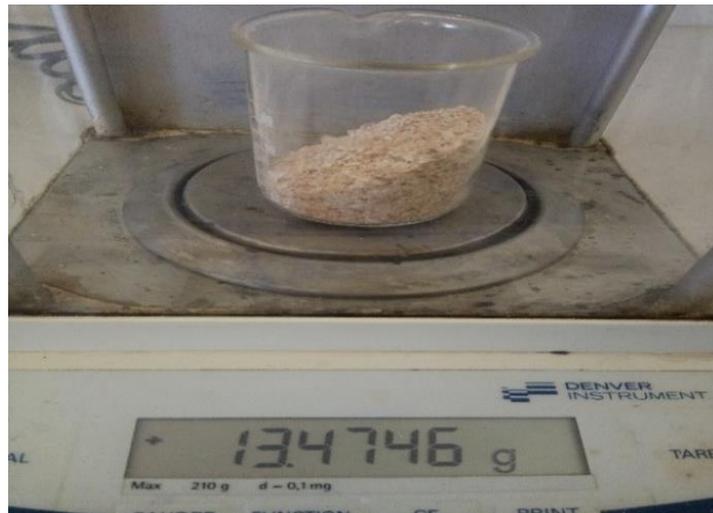
Hypochlorite de sodium (NaClO)

Chlorure de sodium (NaCl)

### **IV.2 Extraction de la chitine et de chitosane**

#### **IV.2.1 Étape1 : Prétraitement des carapaces**

Nous avons pris 1kg des carapaces de crevettes grises, ils ont été décortiquées et débarrassés de la cher des antennes et pattes, qui consiste un lavage énergétique afin d'éliminer les résidus organiques. Ensuite, ces carapaces ont été chauffées à température de  $80^\circ\text{C}$  sous agitation modérée pendant 2 heures. Le produit obtenu est lavée avec l'eau distillé, puis filtré est séché à une température de  $60^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. La masse des carapaces prétraitées broyées est de 13,4746g.



**Figure IV.1 :** Photo du prétraitement des carapaces

#### **IV.2.2 Étape 2 : La déminéralisation**

La déminéralisation a été réalisée par un traitement des carapaces en milieu acide en utilisant l'acide chlorhydrique HCl. Ce traitement consiste à éliminer les éléments minéraux  $\text{CaCO}_3$ . L'échantillon des carapaces prétraitées ont été minutieusement mélangées dans un volume de 200 ml des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique (HCl) (0.15M). Cependant, le rapport de solide-liquide est de 1/15 p/v (poids de carapace sec/volume de solution HCl dilué). Ensuite, le mélange a été mis sous agitation pendant 1heures à une température de  $60^\circ\text{C}$  avant l'étape de filtration. Le filtrat obtenu est rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée. La nouvelle masse obtenue est de 4,6249g.



**Figure IV.2 :** Photo de la déminéralisation

### **IV.2.3 Etape 3 : La déprotéinisation**

Cette méthode consiste à éliminer les protéines dans un milieu alcalin en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH). Le produit obtenu des carapaces déminéralisées, après des lavages à l'eau jusqu'au pH neutre, ont été mélangées dans des solutions alcaline en ajoutant de la soude caustique (NaOH) avec un ratio 1:10 p/v (poids de carapace sec/volume de NaOH). Après une heure d'agitation à une température de 60°C, le mélange a été filtré et le filtrat a été rincé avec de l'eau distillé puis séché.



**Figure IV.3 :** Photo de la déprotéinisation

#### **IV.2.4 : Etape 4 : Décoloration et blanchissement**

Les deux traitements précédents sont suivis d'un blanchissement avec hypochlorite de sodium pour éliminer la couleur résiduelle. Nous mettons la chitine brute dans 50 mL d'hypochlorite de sodium jusque à l'obtention de la couleur blanche. Le produit récupéré est rincée avec l'eau distillé, puis filtré et séché dans une l'étuve à 60°C pendant 24 h. Une masse 2,6413 g de la chitine a été obtenue.



**Figure IV.4 :** Photo de la décoloration et blanchissement

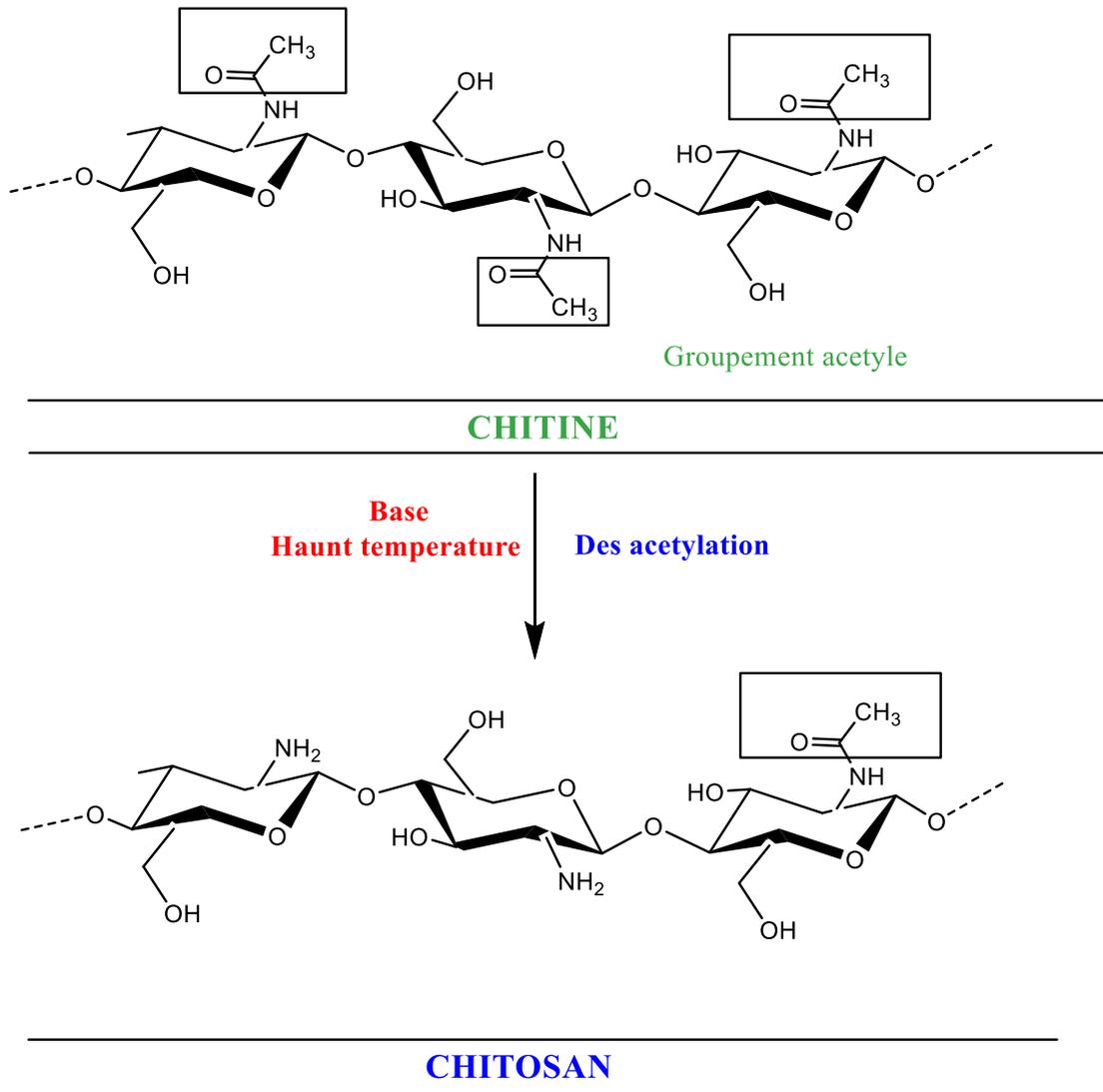
#### **IV.2.5 La désacétylation de la chitine**

La transformation de la chitine à son dérivé polysaccharide (chitosane) consiste principalement à arracher les groupements fonctionnels acétyles qui sont liés aux groupements fonctionnels amines dont ils sont placés dans les différentes unités de la chitine. Cette étape est effectuée chimiquement en mettant la chitine dans un milieu alcalin fortement concentré et à des températures élevées dont cette base va s'attaquer les groupements fonctionnels acétyles pour les au sein de la molécule de la chitine. Cette réaction de désacétylation transforme d'une façon efficace la chitine en son dérivé le chitosane en obtenant un taux élevé de la dépolymérisation. Ceci qui provoque un abaissement de la masse molaire de la molécule du chitosane [1].

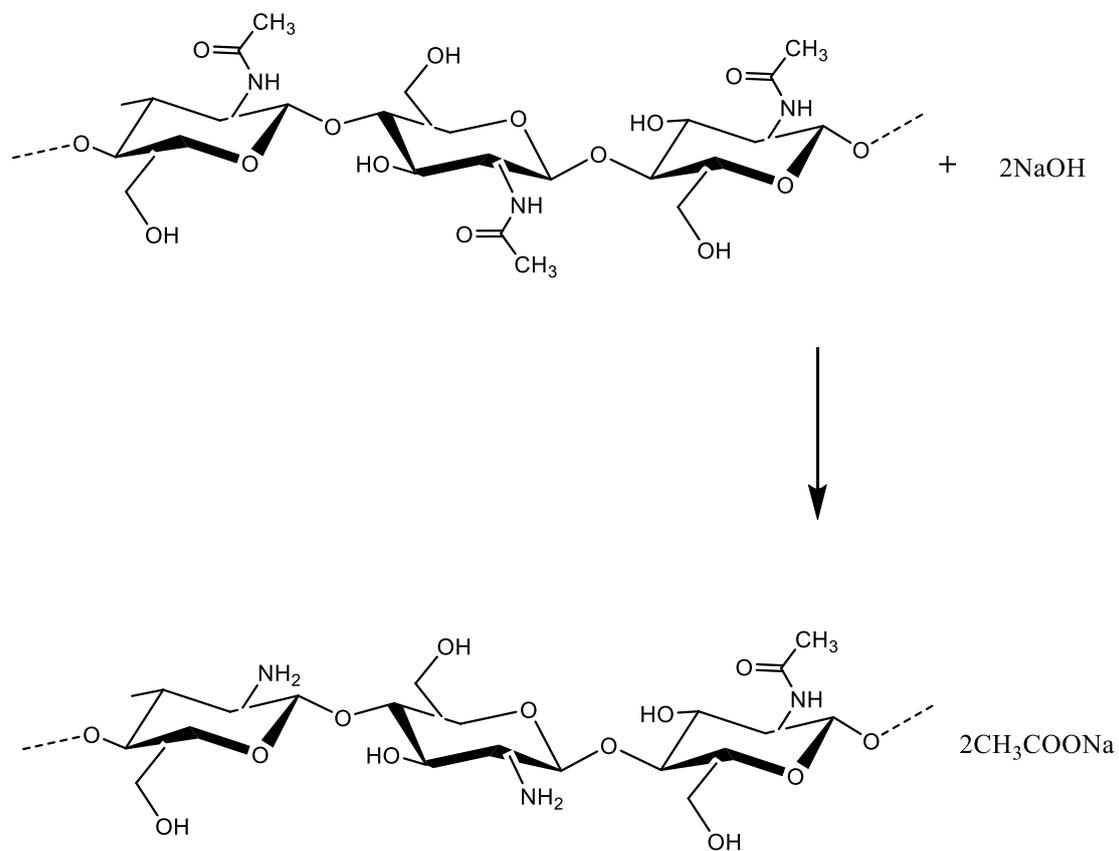
Afin d'effectuer l'étape de désacétylation de la chitine, nous trois différents voies ont été étudiées et déterminées.

- La première voie, notée la méthode chimique, utilisant NaOH.
- La deuxième voie est enzymatique en utilisant des enzymes comme la trypsine, le chitosanase et/ou lemycelia.
- La troisième voie a pour objectif à réaliser une technique thermomécanique où le coût de cette opération peut être élevé car les conditions opératoires nécessitent un milieu basique, une température de 230 °C et une pression de 17,24 MPa (2 500 psi) [1].

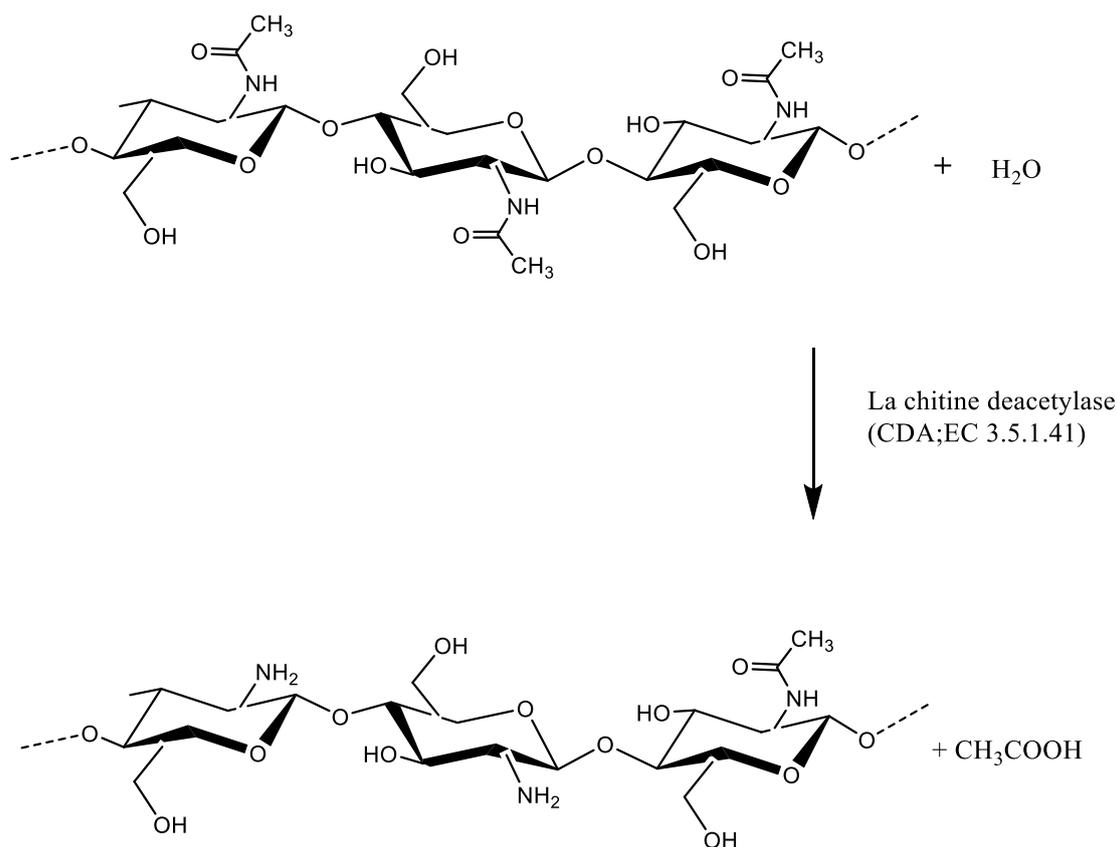
Dans cette optique, il est nécessaire de désacétyler la chitine par la voie chimique pour favoriser une utilisation environnementale du chitosane, ainsi que les coûts de production sont moins élevés.



**Figure IV.5 :** mécanisme réactionnelle par logicielle ChemDraw.



**Figure IV.6 :** désacétylation chimique par logiciel ChemDraw.



**Figure IV.7 :** désacétylation enzymatique par logicielle chemDraw.

Ce protocole a été déterminé par la mise en solution d'une quantité précise de la chitine dans une solution basique de concentration 6 % de NaOH.

- Le mélange a été mis sous agitation modérée pendant 3h à 100°C, filtré, étalé sur une plaque puis séché pendant 24h à 60°C. Le produit ainsi obtenu est broyé afin d'avoir le chitosane sous forme d'une poudre blanche. La masse de chitosane obtenue est 1,3041g.



**Figure IV.8 :** Image de chitosane obtenu.

### IV.3 Techniques de Caractérisation

#### IV.3.1 Teneur en eau et en cendre

La teneur en eau des échantillons (chitine, chitosane) a été déterminée en séchant les échantillons à 60°C pendant 24 heures jusqu'à l'obtention des masses constantes. Cette méthode est inspirée de celle de Hulleman et al. (1998). La teneur en eau a été calculée en utilisant l'équation :

$$\% \text{ Te} = (M_i - M_f) / M_f \times 100 \rightarrow (1)$$

$M_i$  et  $M_f$  sont respectivement la masse initiale et la masse finale (après séchage) des échantillons. Le taux de cendre est déterminé thermiquement par la mise d'une masse de 0,5g de chitine ou chitosane dans un four à 250°C pendant 1 heure, refroidi et pesé. Le poids de la cendre est exprimé en pourcentage par rapport au poids initial. Le teneur en cendres est évalué selon la formule suivante :

$$\% \text{ cendres} = \text{poids du résidu} / \text{poids de l'échantillon sec (g)} \times 100 \rightarrow (2)$$

#### IV.3.2 Test de solubilité

Le chitosane existe sous la forme d'une poudre insoluble dans l'eau. L'étude bibliographique a montré que la solution aqueuse de l'acide acétique est le solvant le plus approprié pour solubiliser le chitosane. Contrairement à la chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux. La solubilité du chitosane a lieu en milieu acide dilué par protonation des

groupements aminés du chitosane sous la forme  $\text{NH}_3^+$ . Le test est réalisé en préparant des solutions de la chitine et du chitosane dans l'acide acétique de concentration 1%.

### **IV.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)**

Les différents spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infra rouge à transformée de Fourier de modèle SHIMADZU FTIR-8400 piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse est réalisée sur des mélanges de KBr-chitosane sous forme de pastilles.

- **Degré de déacétylation (DD)**

Le degré de déacétylation (DD%) représente une caractéristique essentielle de la chitine et du chitosane. Il représente la fraction d'unité glucosamine par rapport au nombre total d'unités les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge. Le degré de déacétylation de chitosane a été calculé par l'équation de Baxter, Dillon, Taylor, Roberts, 1992 ; Muzzarelli, 2009.

$$\text{DD}\% = \left[ \frac{A_{1655}}{A_{3450}} / 1,33 \right] * 100 \rightarrow (3)$$

## **IV.4 Intercalation de l'argile par le chitosane extrait**

Dans cette étude deux protocoles sont été réalisés dans le but d'intercaler l'argile de Maghnia sodée par le chitosane extrait.

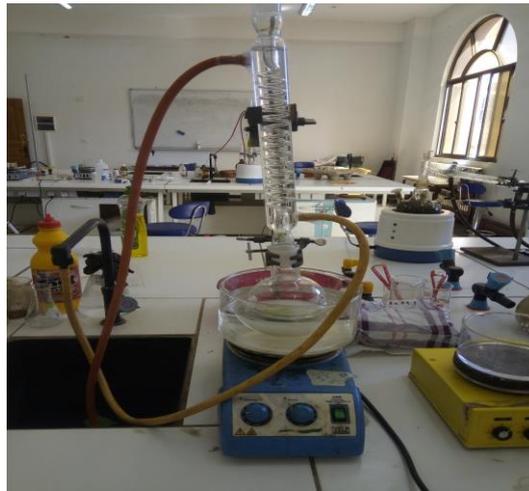
### **IV.4.1 Protocoles de préparation**

#### **IV.4.1.1 Réactifs Utilisés**

- Chitosane extrait
- Acide acétique  $d = 1.05$  (Prolabo)
- Hydroxyde de sodium (Fluka)
- Eau distillée
- Argile sodée préparée
- Chlorure de sodium

#### **IV.5 Protocole expérimentale d'élaboration du composite l'argile sodée/chitosane**

L'opération a été effectuée en mélangeant 0,3 g de chitosane poudre et 0,45 g d'argile sodée en les mettant dans 80 ml d'une solution d'acide acétique à 5% (v/v) sous agitation pendant 3h à une température 90°C. Le matériau obtenu est précipité dans 250 ml d'une solution de NaOH (0.5M) sous agitation moyenne et continue, puis filtré et lavé.



**Figure IV.9 :** Montage de la réaction de modification l'argile par le chitosane

#### **Conclusion**

La Chitine peut être convertie en chitosane en suivant plusieurs étapes de transformation par la déminéralisation, la déprotéinisation, le blanchissement et enfin la désacétylation alcaline homogène. Les produits ainsi obtenus sont caractérisés par la technique suivante : la spectroscopie infrarouge (IR).

## **Références Bibliographiques**

[1] To Oanh Truong T, Robert Hausler H, Frederic Monette M, Patrick Niquette P, 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*, vol 20 (2003), p 253–262

# **Chapitre V**

## **Résultats et**

### **discussions**

## Introduction

Les matériaux composites à base de montmorillonite/chitosane ont été largement étudiés [1]. Des études récentes ont montré que ces composites suscitent un intérêt technique considérable car ils sont utilisés dans différentes applications et notamment dans l'épuration des eaux polluées [1,2]. L'ajout de la montmorillonite dans le composite renforce la structure du chitosane et accroît sa stabilité chimique et favorise par la suite l'efficacité des procédés de traitement [3].

Ce chapitre est consacré à la discussion et la présentation de nos résultats expérimentaux obtenus lors de cette présente étude. L'évaluation de l'efficacité de la synthèse de nos matériaux a été évaluée par analyse des spectres FTIR. Dans cette étude des analyses ont été effectuées telles que l'analyse par spectroscopie infrarouge, le taux de cendres, la teneur en eau, Détermination de degré d'acétylation (DA) et de désacétylation (DD) et la solubilité.

### V.1 Extraction de la chitine

Les masses des produits obtenus après le prétraitement des carapaces, la déminéralisation, la déprotéinisation, le blanchissement, et la désacétylation de la chitine qui correspondent à la masse de la chitine et du chitosane sont représentées sur le tableau V.1.

**Tableau V.1 :** Les résultats des extractions chimiques effectuées sur les carapaces de crevettes.

Masse des carapaces initiale $m_0$ en grammes	13,4746 g
Masse de la chitine extraite après les traitements : déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et le blanchissement de carapaces de crevettes.	2,6413g
La masse de la chitosane obtenue après le traitement de désacétylation de 2,1413g de chitine.	1 ,3041g

Nous pouvons remarquer que le rendement de l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes est de l'ordre de 19,60%. Ce rendement est important, et dépend des conditions expérimentales (concentration des solutions, température et temps), Il dépend aussi des espèces de crustacés et les variations saisonnières [4].

Par ailleurs, le traitement de la chitine pour la préparation du chitosane selon la méthode donnée par Kurita et al. (2003) est un procédé avec un rendement égal à 51,53%.

## V.2 Caractérisation de la chitine et du chitosane préparés

### V.2.1 Teneur en cendre

Les produits obtenus après l'extraction de la chitine et du chitosane ont été analysés pour déterminer le taux de cendre dans un four à 250°C pendant 1h. Les résultats obtenus sont illustrés sur le tableau V.2.

**Tableau V.2 :** Données d'analyse de teneur en cendre de chitine et du chitosane.

Les produits	Masse initiale (g)	Masse après le traitement à 250°C pendant 1h (g)	Taux de cendre %
Chitine	0,5	0,18	18
Chitosan	0,5	0,13	13

Les résultats ont montré que les taux de cendre obtenus sont faibles (18 % pour la chitine et 13% pour le chitosane) ceci montre que les traitements sur les carapaces pour éliminer les substances minérales ( $\text{CaCO}_3$ ) sont efficaces.

Le chitosane présente un taux de cendre inférieur à celui de la chitine et cela peut être attribué aux traitements chimiques supplémentaires (désacétylation) que la chitine a subi pour obtenir le chitosane.

### V.2.2 Teneur en eau

Le teneur en eau de l'échantillon a été déterminée en séchant l'échantillon à 60°C pendant 24 heures jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le tableau V.3 présente la teneur en eau des différents échantillons.

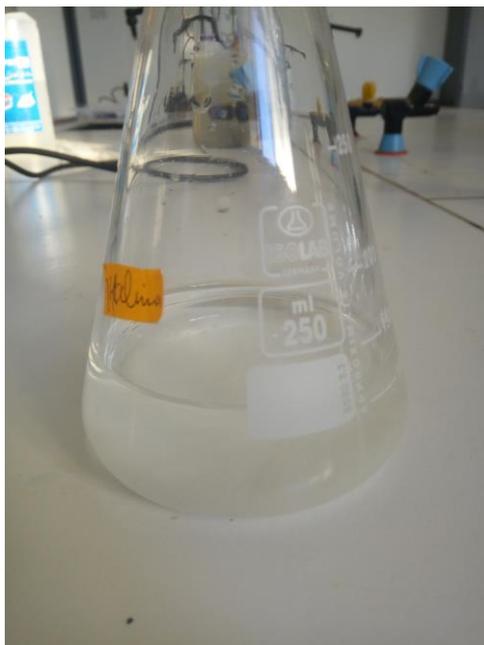
**Tableau V.3 :** Teneur en eau de chitine et du chitosane.

Les produits	Masse initiale (g)	Masse après le séchage à 60°C pendant 24h (g)	Teneur en eau %
Chitine	0,5	0,16	34
Chitosane	0,5	0,408	10

Les résultats montrent que la teneur en eau de la chitine est beaucoup plus élevée que celle de chitosane cela peut être attribué à la quantité d'humidité absorbée par la chitine et le chitosane.

### V.2.3 Test de solubilité

Nous pouvons clairement observer que la chitine est insoluble dans l'acide acétique, en revanche le chitosane est complètement soluble dans l'acide acétique. La chitine est insoluble dans l'acide acétique 1% car il ne peut pas être protonisé à cause de l'absence de groupement amine, en revanche le chitosane est complètement soluble dans l'acide acétique 1% et cela est due au groupement amine qui se protonise.



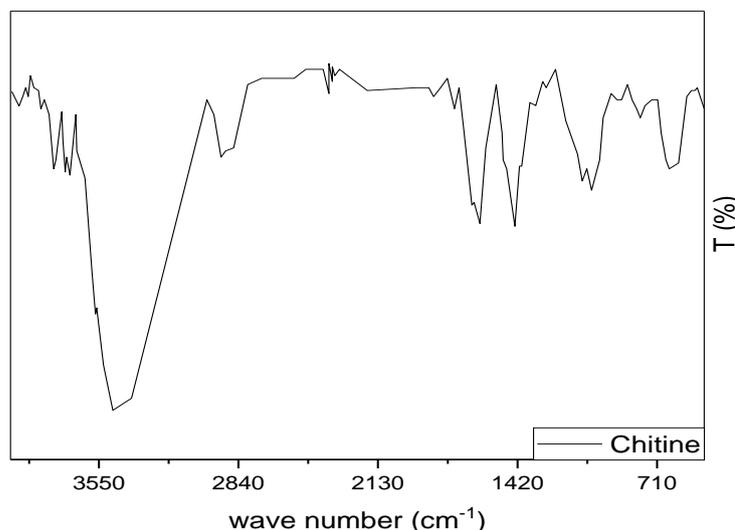
**Figure V.1** : Photo prise sur de la chitine dans une solution AC1%.

**Tableau III.4** : Tests de solubilité des différents matériaux

Les produits	Chitine	chitosane	Argile sodée-chitosane
Eau	Insoluble	insoluble	Insoluble
NaOH (0.1 M)	Insoluble	insoluble	insoluble
CH <sub>3</sub> COOH (1%)	Insoluble	Soluble	insoluble

### V.3 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans la chitine et du chitosane ainsi que le composite Montmorillonite/chitosane.



**Figure V.2 :** Spectre IRTR de la chitine extraite

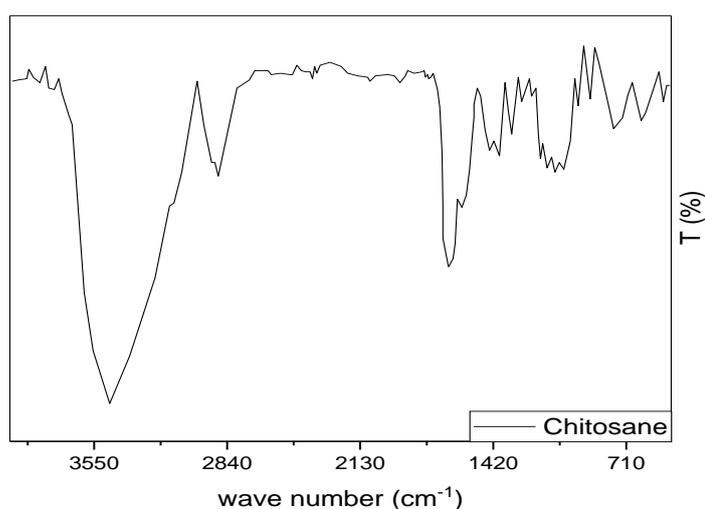
Les principales bandes qui apparaissent sont résumées sur le tableau V.5 :

- Une bande d'absorption de vibration de valence à  $3460\text{cm}^{-1}$  qui correspond au groupement hydroxyle.
- Une bande d'absorption à  $2926\text{cm}^{-1}$  qui correspond à l'étirage aliphatique de C-H.
- Une bande d'absorption à  $2887\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement  $\text{CH}_2$ .
- Une bande d'absorption à  $1661\text{cm}^{-1}$  correspond à l'amide I et l'étirage de  $\text{C}=\text{O}$ .
- Une bande d'absorption à  $1564\text{cm}^{-1}$  correspond à l'étirage de N-H et déformation de groupe d'amine II.
- Une bande d'absorption à  $1382\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement  $\text{CH}_3$ .
- Une bande d'absorption à  $1150\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement C-O-C.

- Les bandes d'absorptions entre  $1015\text{ cm}^{-1}$  et  $745\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations squelettiques d'anneau de la chitine.

**Tableau V.5** : Les pics caractéristiques en IRTF de la chitine extraite, chitine littérature [4].

Bandes d'absorption IR $\text{cm}^{-1}$	Bandes d'absorption IR $\text{cm}^{-1}$	Les caractéristiques
chitine littérature	Chitine extraite	Nature et liaison
3450	3460	Vibration de valence OH, groupe hydroxyle
2920	2926	Vibration de valence Groupe aliphatique de C-H
2880	2887	Vibration de valence $\text{CH}_2$
1660	1661	Vibration de valence C=O du groupe amide I
1560	1564	Vibration de déformation N-H du groupe amide II
1415	1429	les liaisons de déformation -OH et -CH
1380	1382	Vibration de déformation $\text{CH}_3$ du groupe amide
1157	1150	Vibration de valence groupe C-O-C
1080-613	1015-745	Vibrations squelettiques d'anneau de la chitine



**FigureV.3** : Spectre IRTF du chitosane extrait.

Les principales bandes qui apparaissent sont résumés sur le tableau V.6 :

- Une bande d'absorption à  $3445\text{cm}^{-1}$  correspond à vibration de valence des liaisons-OH et-NH.
- Une bande d'absorption à  $2926\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'étirage aliphatique de CH.
- Une bande d'absorption à  $1656\text{cm}^{-1}$  correspond à l'étirage d'amide de CO.
- Une bande d'absorption à  $1546\text{cm}^{-1}$  correspond à vibration de déformation de la liaison N-H.
- Une bande d'absorption à  $1425\text{cm}^{-1}$  correspond à vibration de déformation des liaisons –OH et –CH.
- Une bande d'absorption à  $1382\text{ cm}^{-1}$  correspond Vibration de déformation de liaison –CH<sub>3</sub>.
- Une bande d'absorption de valence à  $1028\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements C-O-H.
- Deux bandes d'absorption d'élongation asymétrique à  $1155\text{cm}^{-1}$  et  $1033\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de C-O-C.
- Une bande d'absorption de déformation  $1376$  est attribuée.

**Tableau V.6 :** Principales bandes IRTF du chitosane extrait, chitosane littérature [4]

Bandes d'absorption FT-IR $\text{cm}^{-1}$	Bandes d'absorption FT-IR $\text{cm}^{-1}$	Les caractéristiques
Chitosane littérature	Chitosane Extrait	Nature et liaison
3446	3441	Vibration de valence des groupements O-H et N-H
2918	2926	Vibration d'élongation de la liaison –CH
1666	1656	Vibration de valence de la liaison -CO (amide I)
1597	1544	Déformation de la liaison -NH (amide II)
1432	1421	Déformation des liaisons-OH et –CH

1378	1382	Vibration de déformation de liaison -CH <sub>3</sub>
1154-1074	1155-1033	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-O-C
1376	1376	Déformation amide III

#### V.4 Détermination de degré d'acétylation (DA) et de déacétylation (DD)

Le degré d'acétylation est déterminé en utilisant l'équation de (Baxter, Dillon, Taylor, Roberts, 1992; Muzzarelli, 2009). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.7.

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

Ou

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

**Tableau V.7 :** Le degré d'acétylation (DA) et de désacétylation (DD) de chitine et du chitosane extrait et commerciales

Echantillon	A <sub>1655 cm<sup>-1</sup></sub>	A <sub>3450 cm<sup>-1</sup></sub>	DD%	DA%
Chitine extraite	0,11	0,44	30	45
Chitine commerciale	0,12	0,43	18	57
Chitosane extrait	0,098	0,54	82	18
Chitosane commerciale	0,039	0,29	50	25

#### V.5 Caractérisation de l'argile intercalée (composite Montmorillonite/chitosane)

Sur la figure V.4 est présenté le spectre du composite Montmorillonite/chitosane. Le spectre IR confirme l'intercalation de chitosane dans le feuillet de la Montmorillonite par la présence des bandes caractéristiques du chitosane qui sont :

- 1633.6 cm<sup>-1</sup> : bande de vibration d'élongation moyenne caractéristique des groupements NH<sub>2</sub>.
- 880 cm<sup>-1</sup> : bande vibration déformation caractéristique d'un composé cyclique.

- $1010\text{ cm}^{-1}$  : bandes de vibration de valence des liaisons Si-O apparaissent confondues avec celles des liaisons C-O-H du chitosane.
- $1398\text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation de liaison  $-\text{CH}_3$
- $1635\text{ cm}^{-1}$  : un léger déplacement correspond à la bande Vibration d'élongation de la liaison C=O (amide I)
- $3361\text{ cm}^{-1}$  : la bande caractéristique de Vibration d'élongation de valence des fonctions O-H et des fonctions N-H du chitosane.



**Figure V.4** : Spectre IRTF du matériau composite Montmorillonite/chitosane

## Conclusion

Nous avons montré dans cette étude qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une argile sodée, une classe de matrice adsorbant : composite Montmorillonite/chitosane qui peut être utilisé pour plusieurs traitements. Nous avons réussi à préparer une argile modifiée par un biopolymère polysaccharide. L'intercalation de l'argile par le chitosane a été confirmée par la méthode spectroscopique de l'infrarouge.

### **Références Bibliographiques**

- [1] Wang L, Wang A. Journal of Hazardous Materials, Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan-montmorillonite nanocomposite. Vol 147, (2007), p 979–985.
- [2] Wan Ngah W, Ariff M, Hashim A, Hanafiah M. Malachite Green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism. Clean-Soil, Air, Water, Vol 38, (2010), P 394–400.
- [3] Wan Ngaha W, Teonga L, Hanafiaha M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, Carbohydrate Polymers, vol 98 (2011) P 1446–1456
- [4] Zhenyany J, Yin Polymer, vol 34 p 48-6439 (2007).

# **CONCLUSION GENERALE**

## *Conclusion générale*

---

### **CONCLUSION GENERALE**

Actuellement, la production de la chitine et du chitosane provient, particulièrement, des crevettes et des crabes qui sont donc des produits d'origine animale.

Un protocole d'extraction douce a été proposé pour l'obtention de biopolymères «Chitine et Chitosane» à partir des carapaces de crevettes grises à savoir : céphalothorax, l'abdomène, et la queue après leur lyophilisation. Les analyses nous ont orientés dans l'amélioration des étapes de ce protocole pour avoir un bon rapport pureté/qualité des produits, afin de leur utilisation dans différents domaines, ainsi il sera considéré comme source périodique pour la production de ce biopolymère par rapport à la chitine extraite des crustacés. Pour le chitosane, la teneur s'est attestée négligeable dans cette carapace. Donc, nous pourrions envisager comme perspectives la production de ce biopolymère par désacétylation alcalin homogène de la chitine obtenue.

Nous avons aussi caractérisé en détail la chitine extraite des crustacés et le chitosane en faisant appel à la technique : FTIR.

La caractérisation de la chitine et celle du chitosane extrait à partir des carapaces de crevettes récupérées par diverses méthodes. Ces résultats ont montré que les matériaux préparés sont proches et comparables à ceux rapportés dans la littérature par : la déminéralisation, la déprotéinisation, le blanchissement et la désacétylation à partir des carapaces de crevettes grises. L'analyse physico-chimique des matériaux par la fluorescence X (FRX), la diffraction RX et la spectroscopie IR a été étudiée et déterminée.

Le chitosane présente une solubilité totale dans une solution d'acide acétique 1% ce qui n'est pas le cas pour la chitine.

. L'analyse physico-chimique des matériaux argileux (Mont-B et Mont-Na) par la fluorescence X (FRX), la diffraction RX et la spectroscopie IR a été étudiée et déterminée.

L'analyse physico-chimique des matériaux argileux (Mont-B et Mont-Na) par la fluorescence x (FX), et minéralogique par la spectroscopie IR a été étudié et déterminé.

L'étude de l'application de l'argile modifiée avec le chitosane, Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'interaction du chitosane au sein de l'argile.

## *Conclusion générale*

---

L'intercalation de l'argile par le chitosane a été confirmée par la méthode spectroscopique de l'infrarouge. Cependant, les bandes caractéristiques du chitosane sont bien marquées sur le spectre du composite Montmorillonite-chitosane.

Nous pensons que notre contribution est encourageante du fait qu'elle a mis au point la possibilité d'avoir des matériaux composites à base de Montmorillonite-polymère par des protocoles expérimentaux simples et qui peuvent être efficacement employés dans différentes applications comme des agents adsorbants, inhibiteurs antibactériens, catalyseurs ainsi que le domaine de la dépollution des eaux usées des effluents industriels.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقديم مساهمة من أجل تطوير مادة مركبة تعتمد على الشيتوزان والطين الجزائري من نوع مونتوريلونيت بعد تداخل هذا الطين بواسطة الشيتوزان. من أجل تحقيق الاستخراج اللطيف للكيتين والشيتوزان لاحقاً بالوسائل الكيميائية، تم تنفيذ العمل على أربع مراحل: إزالة المعادن، إزالة البروتينات، السلق وإزالة الصقيع من قشور الجمبري. تمت دراسة وتحديد التحليل الفيزيائي والكيميائي للمواد الطينية (مونت-ب ومونت-نا) بواسطة مضان الأشعة السينية (FX)

والتحليل المعدني بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. تم تأكيد استخلاص الطين بواسطة الشيتوزان بواسطة طريقة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. الشيتوزان لديه قابلية الذوبان الكلي في محلول حمض الأسيتيك 1 % وهو ليس هو الحال بالنسبة للكيتين. كانت هذه المساهمة واعدة لأنها طورت إمكانية وجود مواد مركبة تعتمد على مونتوريلونيت بوليمر بواسطة بروتوكولات تجريبية بسيطة يمكن استخدامها بفعالية في تطبيقات مختلفة وفي معالجة خاصة مياه الصرف الصناعي

الكلمات المفتاحية الكيتوزان الطين المادة المركبة نزع الاستيل الاقحام

## Résumé :

L'objectif de cette étude est d'apporter une contribution afin d'élaborer un matériau composite à base de chitosane et d'une argile algérienne de type Montmorillonite suite à une intercalation de cette argile par le chitosane. Afin d'accomplir l'extraction douce de la chitine et par la suite le chitosane par voie chimique, le travail a été réalisé en quatre étapes : la déminéralisation, la déprotéinisation, le blanchissement et la désacétylation à partir des carapaces de crevettes grises. L'analyse physico-chimique des matériaux argileux (Mont-B et Mont-Na) par la fluorescence X (FRX), la diffraction RX et la spectroscopie IR a été étudiée et déterminée. L'intercalation de l'argile par le chitosane a été confirmée par la méthode spectroscopique de l'infrarouge. Le chitosane présente une solubilité totale dans une solution d'acide acétique 1% ce qui n'est pas le cas pour la chitine. Cette contribution a été prometteuse du fait qu'elle a mis au point la possibilité d'avoir des matériaux composites à base de Montmorillonite/polymère par des protocoles expérimentaux simples et qui peuvent être employé d'une façon efficace dans différentes applications et notamment le traitement des eaux usées industriels.

**Mots clés :** Chitosane, Argile, Matériau composite, Désacétylation, Intercalation.

**Abstract :**

The objective of this study is to make a contribution in order to develop a composite material based on chitosan and an Algerian clay of Montmorillonite type following an intercalation of this clay by chitosan. In order to achieve the gentle extraction of chitin and subsequently chitosan by chemical means, the work was carried out in four stages: demineralization, deprotenization, blanching and deacetylation from the shrimp shells. The physico-chemical analysis of clay materials (Mont-B and Mont-Na) by x-ray fluorescence (FX), and mineralogical analysis by IR spectroscopy was studied and determined. The intercalation of clay by chitosan has been confirmed by the infrared spectroscopic method. Chitosan has total solubility in a 1% acetic acid solution which is not the case for chitin. This contribution was promising due to the fact that it developed the possibility of having composite materials based on Montmorillonite-polymer by simple experimental protocols which can be used effectively in different applications and in particular treatment. industrial wastewater.

**Keywords:** chitosan, clay , composite matériel , deacetylation ,intercalation .