



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955 – Skikda

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

Faculté de technologie

كلية التكنولوجيا

Département de génie des procédés

قسم هندسة الطرائق

Réf : D012124028D

Thèse

En vue de l'obtention du diplôme

Doctorat 3^{ème} Cycle - LMD

En Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Présentée par : **GHARBI Fatma Zohra**

**Synthèse et caractérisation des biopolymères :
Application à l'élimination de certains polluants.**

Soutenue le : 12 /11/ 2024

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		Etablissement
M. MESSIKH Nabil	Professeur	Président	Université de Skikda
M. BOUGDAH Nabil	Professeur	Rapporteur	Université de Skikda
M. BELHOCINE Youghorta	Professeur	Co-rapporteur	Université de Skikda
Mme. MECHATI Fedia	MCA	Examinatrice	Université de Skikda
M. MOUMEN Abdelhak	MCA	Examineur	Université de Skikda
M. BOUSBA Salim	MCA	Examineur	Université de Constantine 3

Année Universitaire 2023-2024

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier *DIEU*, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir le présent travail.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon encadreur, **Pr. Bougdah Nabil** et mon co-encadreur **Pr. Belhocine Youghorta**, qui ont bien voulu accepter l'encadrement de cette thèse et de m'avoir suivie et si bien orientée tout au long de ce travail. J'ai énormément appris à travers ses remarques bénéfiques de ses compétences et de ses expériences pour accomplir cette thèse.

Je tiens également à remercier le **Pr. Messikh Nabil** d'avoir accepté la présidence du Jury.

Je souhaite aussi remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : **Mme. Mechaty Fedia**, **M. Moumen Abdelhak** et **M. Bousba Salim**. Leurs remarques et critiques auront sans doute un plus pour l'amélioration de la qualité de ce manuscrit.

Je remercie tout particulièrement **Pr. Zermane Faiza** responsable du Laboratoire de l'environnement de l'eau et du développement durable, Université de Blida 1 pour les analyses de caractérisation par DRX ainsi que **Mme Rebiha Mounia** Maître de conférences A à l'université de Blida 1 pour leur aide et soutiens.

Je remercie également les ingénieurs des laboratoires **Mme Mecili Linda**, **M. Karim**, **Mme Assia**, **Mme Hamida** et **Mme Khatima** pour leur accueil, aide et constante disponibilité.

J'exprime mes remerciements à **M. Gas Ilyes** Chef de département PMP et **Mme Sahraoui Wafa** Chef service des produits finis pour leur accueil au laboratoire de la RA1K.

Je voudrais adresser mes remerciements les plus affectueux à mes collègues **Aymen**, **Amel**, **Mounira**, **Malfi**, **Hadjer** et **Dalila** et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Dédicace

A mes parents et ma famille

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect et ma gratitude pour le soutien et les encouragements que vous m'avez apportés. Je vous dédie ce travail en remerciement de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et de votre exceptionnelle gentillesse. Que Dieu tout-puissant vous garde et vous donne santé et bonheur.

Sommaire

Résumé	i
Liste des figures	iv
Liste des tableaux.....	vii
Abréviations.....	viii
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
----- CHAPITRE I : Revue bibliographique -----	
Partie A. Chitine : Extraction et Application	
I. Introduction.....	4
I.1 Aperçu historique.....	4
I.2 Généralité sur la chitine.....	5
I.2.1 Les différentes formes cristallines de la chitine.....	6
I.2.2 Sources de chitine.....	8
I.3 Les méthodes d'extraction de la chitine.....	12
I.3.1 Extraction chimique.....	12
I.3.2 Extraction biologique.....	14
I.4 Applications de la chitine.....	16
I.4.1 Domaine biomédicales.....	16
I.4.2 Domaine de l'agriculture.....	17
I.4.3 Domaine agroalimentaire.....	18
I.4.4 Domaine des cosmétiques.....	18
I.4.5 Domaine de photographie.....	19
I.4.6 Domaine des traitements des eaux.....	19
I.5 Nouvelles approches pour l'extraction vert de la chitine.....	20
I.5.1 Les solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents DES).....	20

I.5.2 les Co-solvants à base du glycérol.....	23
I. Conclusions.....	24
Partie B. Généralité sur l'adsorption	
I. Introduction.....	25
I.1 Définition.....	25
I.2 Description du mécanisme D'adsorption.....	26
I.3 Les différents types d'adsorption.....	27
I.4 Isothermes d'adsorption.....	28
I.5 Classification des isothermes.....	29
I.6 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	31
I.6.1 Isotherme de Langmuir.....	31
I.6.2 Isotherme de Freundlich.....	32
I.7 Cinétique d'adsorption.....	33
I.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	33
I.7.2 Modèle de pseudo-second ordre.....	34
I.7.3 Modèle de la diffusion intra particulaire.....	34
I.8 Etude thermodynamique de l'adsorption.....	35
I. Conclusion.....	35
Références bibliographiques.....	36

----- **CHAPITRE II : Matériels et Méthodes** -----

II. Introduction.....	46
II.1 Matière première.....	46
II.2 Réactifs.....	46
II.3 Méthodes d'extraction de la chitine.....	47
II.3.1 Extraction selon l'approche vert.....	47
II.3.2 Extraction chimique.....	49
II.3.3 Décoloration de la chitine.....	49
II.4 Méthodes de caractérisation.....	51

II.4.1	Composition chimique de la chitine.....	51
II.4.1.1	La teneur en eau et en cendre.....	51
II.4.1.2	La teneur en protéine.....	51
II.4.1.3	Le taux de récupération et la Pureté de la chitine.....	54
II.4.1.4	Viscosité (poids moléculaire moyen Mv).....	55
II.4.2.	Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	56
II.4.2.1	Introduction.....	56
II.4.2.2	Principe.....	57
II.4.2.3.	Paramètres de l'étude.....	58
II.4.2.4	Détermination du degré d'acétylation DA.....	59
II.4.3	Diffraction de rayons X (DRX).....	59
II.4.3.1	Introduction.....	59
II.4.3.2	Principe.....	59
II.4.3.3	Paramètre de l'étude.....	60
II.4.4	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
II.4.4.1	Introduction.....	61
II.4.4.2	Principe.....	61
II.4.4.3	Paramètre de l'étude.....	62
II.4.5	Spectrophotométrie d'absorption UV/visible.....	63
II.4.5.1	Introduction.....	63
II.4.5.2	Principe.....	63
II.4.5.3	Paramètre de l'étude.....	64
II.5	Etude de l'adsorption de colorant Rouge de Congo sur la chitine.....	64
II.5.1	Caractéristiques du colorant Rouge de Congo.....	65
II.5.2	Détermination du λ_{\max}	66
II.5.3	Courbe d'étalonnage.....	66
II.5.4	Cinétique d'adsorption.....	67
II.5.5	Détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc).....	68
II.5.6	Isothermes d'adsorption.....	68

II.5.7 Paramètres cinétiques et thermodynamiques du processus d'adsorption.....	69
II. Conclusion.....	70
Références bibliographiques.....	71
----- CHAPITRE III : Résultats et discussion de l'extraction -----	
III. Introduction.....	74
III.1 Extraction de la chitine.....	74
III.2 Avantages de la nouvelle méthode par rapport à la méthode conventionnelle.....	75
III.3 Analyse de la composition chimique des chitines isolées.....	75
III.4 Rendements massiques de la chitine en fonction de Concentration d'acide et température.....	77
III.5 Poids moléculaire de la chitine en fonction de la concentration d'acide.....	78
III.6 Le degré d'acétylation DA de la chitine en fonction de la concentration d'acide...	79
III.7 Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier – FTIR.....	80
III.8 Analyse de diffraction des rayons X.....	82
III.9 Analyse par microscopie à balayage MEB.....	83
III. Conclusion.....	85
Références bibliographiques.....	86
----- CHAPITRE IV : Résultats et discussion de l'adsorption -----	
« Absorption du colorant rouge Congo par la chitine extraite selon l'approche écologique CGAC »	
IV. Introduction.....	90
IV.1 Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	90
IV.2 Cinétique d'adsorption de Rouge Congo sur chitine CGAC.....	91
IV.3 Les conditions expérimentales optimales pour l'adsorption de Rouge Congo...	92
IV.3.1 L'effet de la concentration initiale du colorant et le temps de contact.....	92

IV.3.2 L'effet du pH initial.....	93
IV.3.3 L'effet de la température.....	95
IV.4 Études des isothermes d'adsorption.....	96
IV.5 Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption.....	98
IV.6 Etude thermodynamique.....	100
IV.7 Mécanisme d'adsorption du CR dans la chitine.....	101
IV. Conclusion.....	103
Références bibliographiques.....	104
Conclusion générale.....	106

Résumé

Un processus rapide, vert et rentable de séparation de la chitine des carapaces de crevettes usagées utilisant un co-solvant préparé à partir de glycérol et d'acides (acide chlorhydrique ou acide citrique) est rapporté. Différentes températures de réaction et concentrations d'acide ont été étudiées. Les propriétés physico-chimiques de la chitine ont été maintenues pendant le traitement au co-solvant. La déminéralisation et la déprotéinisation nécessitent au moins 5 % d'acide. La présente méthode offre des avantages distincts par rapport à la méthode chimique, tels qu'une plus grande pureté (98%), un indice de cristallinité plus élevé (96,96%) ainsi qu'une récupération plus importante de la chitine (44,53%). Cette méthode représente une stratégie rapide pour obtenir de la chitine de haute pureté et de faible poids moléculaire à partir de carapaces de crevettes. La chitine extraite a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats ont montré que la chitine extraite était sous forme alpha, avec une morphologie mixte fibreuse et poreuse qui convient le mieux à l'application d'adsorption.

Dans ce contexte, nous étudions l'utilisation de la chitine extraite pour éliminer le rouge Congo (CR), un colorant anionique, des eaux usées. L'efficacité de l'élimination du CR par la chitine a été étudiée en fonction du temps de contact, de la dose d'adsorbant, du pH initial, des isothermes d'équilibre et des paramètres cinétiques et thermodynamiques. Les variations de la concentration en colorant et du pH ont eu une influence significative sur l'élimination du CR par la chitine. Dans des conditions optimales (pH = 7, temps de contact = 130 min, température = 50°C), la capacité d'adsorption a atteint $29,69 \pm 0,2$ mg/g. Les données expérimentales ont révélé que l'adsorption de CR sur un adsorbant de chitine est mieux représentée par une isotherme de Langmuir.

Mots-clés : Biopolymères ; carapace de crevette ; extraction de chitine ; rouge Congo ; chimie verte ; adsorption.

Abstract

A fast, green and cost-effective process for separating chitin from waste shrimp shells using a co-solvent prepared from glycerol and acids (hydrochloric acid or citric acid) is reported. Different reaction temperatures and acid concentrations were studied. Chitin physicochemical properties were maintained during co-solvent treatment. At least 5% acid was required for demineralization and deproteinization. The present method offers distinct advantages compared to the chemical method, such as greater purity (98%), higher crystallinity index (96.96%) as well as higher chitin recovery (44.53%). This method represents a rapid strategy for obtaining high-purity, low-molecular-weight chitin from shrimp shells. The extracted chitin was characterized by X-ray diffraction (DRX), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the extracted chitin was in alpha form, with a mixed fibrous and porous morphology that is best suited to the adsorption application.

In this context, we study the use of extracted chitin to remove Congo red (CR), an anionic dye, from wastewater. The efficiency of CR removal by chitin was studied as a function of contact time, adsorbent dose, initial pH, equilibrium isotherms and kinetic and thermodynamic parameters. Variations in dye concentration and pH were found to significantly influence CR removal by chitin. Under optimal conditions (pH = 7, contact time = 130 min, temperature = 50°C), the adsorption capacity reached 29.69 ± 0.2 mg/g. The experimental data revealed that CR adsorption on a chitin adsorbent is best represented by a Langmuir isotherm.

Keywords: Biopolymers; shrimp shell; chitin extraction; Congo red; green chemistry; adsorption.

ملخص

تم تطوير طريقة سريعة، غير مكلفة وصديقة للبيئة لاستخراج الكيتين من مخلفات قشور الجمبري باستخدام مذيب مساعد محضر من الجلسرين والأحماض (حمض الكلور هيدريك أو حمض الستريك). تمت دراسة تأثير تركيزات الحمض على العملية في درجات حرارة مختلفة. حافظت الطريقة الخضراء على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكيتين، حيث يجب أن يتوفر المذيب على نسبة حمض لا تقل عن 5% لضمان فعالية أكبر في إزالة المعادن ونزع البروتين. توفر الطريقة الحالية مزايا متميزة مقارنة بالطريقة الكيميائية، حيث أنها أكثر نقاوة (98%)، ومؤشر للبلورة مرتفع (96.96%) بالإضافة إلى استعادة أكثر أهمية للكيتين (44.53%). تمثل هذه الطريقة استراتيجية سريعة للحصول على الكيتين عالي النقاوة والجزينات الجزئية الضعيفة من مخلفات قشور الجمبري. يتم تمييز الكيتين عن طريق حيود الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء الطيفية والمجهر الإلكتروني للتلوين (MEB). تظهر النتائج أن الكيتين المستخرج هو شكل ألفا مع شكل مختلط من الألياف والمسام مما يوفر أفضل تطبيق للامتصاص.

في هذا السياق، قمنا بدراسات حول استخدام الكيتين الإضافي لإزالة أحمر الكونغو (CR)، وهو ملون أنيوني للمياه المستخدمة. تم دراسة فعالية التخلص من CR من خلال الكيتين بناءً على درجة حرارة التلامس، وجرعة الامتصاص، ودرجة الحموضة الأولية، وتساوي درجة حرارة التوازن، والإعدادات السينمائية والديناميكا الحرارية. الاختلافات في تركيز اللون ودرجة الحموضة لها تأثير كبير على إزالة CR من الكيتين. في الظروف المثالية (الرقم الهيدروجيني = 7، درجة حرارة التلامس = 130 دقيقة، درجة الحرارة = 50 درجة مئوية)، تصل سعة الامتزاز إلى 0.2 ± 29.69 مغ/غ. أظهرت البيانات التجريبية أن امتصاص CR على ممتز الكيتين يكون أفضل من خلال متساوي الحرارة في Langmuir.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الحيوية ; قشور الجمبري ; استخراج الكيتين. الكونغو الحمراء؛ الكيمياء الخضراء؛ الامتزاز.

Liste des figures

----- CHAPITRE I : Revue bibliographique -----

Partie A. Chitine : Extraction et Application

Figure I.1 la structure chimique de la chitine.....	6
Figure I.2 Classification de la structure de l'exosquelette en fonction des niveaux de structure et des éléments de microstructure de l'exosquelette.....	7
Figure I.3 Les sources de la chitine.....	8
Figure 1.4 Comparaison de trois procédés de production de chitine à partir de déchets de fruits de mer.....	15
Figure I.5 Procédé vert d'extraction de la chitine à l'aide de solvants eutectiques profonds (DES).....	21
Figure I .6 Illustration mécanique pour la production de ChNC dans l'acide organique DESs.....	22

Partie B. Généralité sur l'adsorption

Figure I.1 Mécanismes possibles d'adsorption.....	26
Figure I.2 Schéma d'un processus d'adsorption typique.....	27
Figure I.3 Classification UICPA des isothermes d'adsorption pour les équilibres gaz-solide.....	29
Figure I.4 Classes des isothermes d'après Gilles et al (Liquide-solide).....	30
Figure I.5 Mécanismes d'adsorption révélés par le modèle isotherme de Langmuir..	31

----- CHAPITRE II : Matériels et Méthodes -----

Figure II.1 Les carapaces de crevettes.....	45
Figure II. 2 Extraction de la chitine en une seule étape.....	48
Figure II.3 Centrifugeuse.....	48
Figure II.4 A/ chitine extraire avant décoloration, B/ chitine extraire après décoloration.....	49
Figure II.5 Schéma représentant le protocole d'extraction de la chitine.....	50
Figure II.6 Schéma de la réaction de biuret de l'ion cuivre (II) avec les liaisons peptidiques des protéines à doser.....	52

Figure II.7 Schéma de la réaction de la méthode de Bradford.....	53
Figure II.8 viscosimètre capillaire Ubbelohde.....	55
Figure II.9 les principaux composants d'un spectrophotomètre FTIR simple.....	57
Figure II.10 Spectromètre FT-IR JASCO 4600 (JASCO, Tokyo, Japon).....	58
Figure II. 11 la loi de Bragg pour (a) une géométrie d'espace réel et (b) réciproque..	59
Figure II.12 diffractomètre à rayons X (modèle Rigaku).....	60
Figure II.13 (a) les composants du MEB, (b) Schéma du microscope électronique à balayage (MEB).....	62
Figure II.14 Microscope électronique à balayage (MEB) FEI QUANTA FEG 650...	62
Figure II.15 Principe du spectrophotomètre UV-visible.....	64
Figure II.16 UV-VIS spectrophotomètre 1900i, Shimadzu.....	64
Figure II.17 Spectre visible de Rouge Congo.....	66
Figure II.18 Courbe d'étalonnage de Rouge Congo CR.....	67

-----**CHAPITRE III : Résultats et discussion de l'extraction**-----

Figure III.1 Test de Biuret pour la détection des protéines présentes dans les échantillons de chitine extraits et les carapaces de crevettes en poudre.....	76
Figure III. 2 Rendements massiques de la chitine en fonction de la concentration d'acide.....	77
Figure III. 3 Rendements massiques de la chitine en fonction de la température....	78
Figure III. 4 Poids moléculaire de la chitine en fonction de la concentration d'acide citrique.....	79
Figure III.5 le degré d'acétylation des chitines extraites en fonction d'acide concentration.....	80
Figure III. 6 Spectres FT-IR de chitine CGH extraite par glycérol et acide chlorhydrique.....	81
Figure III. 7 Spectres FT-IR de chitine CGAC extraite par glycérol et acide citrique..	81
Figure III. 8 Spectres FT-IR de chitine CH-C extraite par la méthode traditionnel...	81
Figure III. 9 Spectres FT-IR de la poudre des carapaces de crevettes.....	81

Figure III.10 Diffractogrammes de rayons X (DRX) de la chitine séparée des carapaces de crevettes par la nouvelle méthode.....82

Figure III.11 Diffractogrammes de rayons X (DRX) de la chitine séparée des carapaces de crevettes par la méthode traditionnel.....83

Figure III.12 Microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de chitine extraits. CGAC 5% (A), CGAC 7% (B), et CGAC 9% (C).....84

Figure III.13 Microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de chitine extraits. CGH 5% (D), CGH 7% (E), et CGH 9% (F).....84

-----**CHAPITRE IV : Résultats et discussion de l'adsorption**-----

« Absorption du colorant rouge Congo par la chitine extraite selon l'approche écologique CGAC »

Figure IV.1 Le point isoélectrique pour (a) CGAC 5%, (b) CGAC 7%, and (c) CGAC 9%.....91

Figure IV.2 (a) L'effet du temps de contact et (b) la concentration initiale sur l'adsorption de colorant Rouge de Congo par la chitine (T=20°C, V=50ml, m=0.75g, v=250tr/min).....92

Figure IV.3 L'effet du pH sur l'adsorption de colorant Rouge de Congo par la chitine. (T=20 °C, m=0.75 g, V=50 ml, C=50 mg/l, V=250 tr/min).....94

Figure IV.4 L'effet de la température sur l'adsorption de colorant Rouge de Congo par la chitine, (m=0.75 g, V=50 ml, C=50 mg/l, V=250 tr/min).....95

Figure IV.5 Adsorption de CR sur différents échantillons de chitine ((a) CGAC5%, (b) CGAC7%, (c) CGAC9%) par les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich (non linéaire). Les modèles d'isothermes de Langmuir (d) et de Freundlich (e) (linéaire).....97

Figure IV.6 Paramètres cinétiques de l'adsorption de CR sur des échantillons de chitine, (a)pseudo-premier ordre, (b) pseudo-second ordre et (c) modèles de diffusion intra-particulaire.....99

Figure IV.7 Paramètres thermodynamiques des échantillons de chitine à différentes Températures.....101

Figure IV.8 Spectres FT-IR du :CR, CGAC 5% et du CGAC5%+CR.....102

Figure IV.9 le mécanisme proposé d'adsorption du rouge Congo par la chitine à un pH acide.....103

Liste des tableaux

----- **CHAPITRE I : Revue bibliographique** -----

Partie A. Chitine : Extraction et Application

Tableau I.1 : Sources de la chitine.....9

Tableau I.2 : analyse chimique typique des carapaces d'écrevisses.....13

Partie B. Généralité sur l'adsorption

Tableau I.1 les différences principales entre les deux types d'adsorption.....28

----- **CHAPITRE II : Matériels et Méthodes** -----

Tableau II.1 : les conditions opératoires de l'extraction de la chitine par le Co-solvent.....47

Tableau II.2 les propriétés du colorant rouge de Congo CR.....65

Tableau II.3 Plage d'étalonnage pour le Rouge de Congo CR.....66

----- **CHAPITRE III : Résultats et discussion de l'extraction** -----

Tableau III.1 Composition chimique des carapaces de crevettes et de la chitine extraite.....76

----- **CHAPITRE IV : Résultats et discussion de l'adsorption** -----

« Absorption du colorant rouge Congo par la chitine extraite selon l'approche écologique CGAC »

Tableaux IV.1 Paramètres d'équilibre pour l'adsorption de CR sur la chitine.....98

Tableau IV.2 Paramètres cinétiques pour l'adsorption de CR par des échantillons de chitine.....98

Tableau IV.3 Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de CR sur différents échantillons de chitine.....100

Abréviations

Symbole	Désignation	Unité de mesure
Abs	Absorbance	
C _i	Concentration initiale du colorant	(mg/l)
C _e	Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre	(mg/l)
CI	N° Indice de couleur	
CH-C	Chitine extraire par la méthode conventionnel	
CGAC	Chitine extraire par (Glycérol+ acide citrique)	
CGH	Chitine extraire par (Glycérol+ acide chlorhydrique)	
CR	Rouge Congo	
DA	Degré d'acétylation	(%)
DD	Degré de désacétylation	(%)
DES	Deep Eutectic Solvents	
DRX	Diffraction des rayon X	
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier	
HBA	Accepteur de liaison hydrogène	
HBD	Donneur de liaison hydrogène	
l	Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve)	(cm)
m	La masse de l'adsorbant	(g)
M _v	Masse moléculaire moyenne	KDa
n _F	Intensité d'adsorption	
q _e	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	(mg/g)
q _m	Quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté	(mg/g)
R _L	Facteur de séparation	
R ²	Coefficient de corrélation	
t	Temps de contact	(min)
T	Température	(°K)
T	Transmittance	(%)
V	Volume de solution	(L)
λ _{max}	La longueur d'onde maximale	

ΔG°	Variation de l'enthalpie libre standard	(KJ.mole ⁻¹)
ΔH°	Variation de l'enthalpie standard	(KJ.mole ⁻¹)
ΔS°	Variation de l'entropie standard	(J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
MEB	Microscopie électronique à balayage	
pH _{pzc}	pH au point de charge nulle	
PPO	Pseudo-premier ordre	
PSO	Pseudo-second ordre	
UV-Visible	Ultraviolet visible	



***Introduction
Générale***

Introduction générale

Les biopolymères désignent les polymères organiques produits naturellement à partir de produits agricoles (tels que l'amidon, les protéines, la cellulose et les huiles végétales) ou d'organismes vivants (plantes, animaux et micro-organismes) [1]. Ils sont perçus comme une classe de matériaux prometteurs offrant une variété d'applications et représentent une source principale pour le développement de matériaux polymères renouvelables et biodégradables qui serviront de substituts aux produits pétrochimiques dans de nombreuses applications industrielles [2],[3].

La chitine est le deuxième biopolymère le plus répandu ; elle est produite par les organismes biologiques à une quantité annuelle de 100 milliards de tonnes à travers le monde. Elle est principalement présente dans l'exosquelette des crustacés, les cuticules des insectes et la paroi cellulaire des champignons. L'industrie des fruits de mer rejette environ 6 à 8 millions de tonnes de déchets de carapace de crustacés, qui pourraient constituer une source peu coûteuse de chitine [4]. En effet, elle présente des propriétés uniques telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, l'activité antimicrobienne, la faible immunogénicité et l'accélération de la cicatrisation des plaies [5],[6]. En raison de ses qualités exceptionnelles, elle a été utilisée dans de nombreuses applications, notamment dans les domaines biomédical, cosmétique, alimentaire, agricole, textile, papetier et dans le traitement de l'eau [7].

La méthode conventionnelle d'extraction de la chitine des matières premières passe par la déminéralisation, la déprotéinisation et la décoloration. Cette méthode chimique classique utilise de l'acide chlorhydrique et de l'hydroxyde de sodium pour éliminer les minéraux et les protéines, respectivement. Au cours de cette procédure, les eaux usées acido-basiques peuvent entraîner de graves problèmes environnementaux. En raison de l'intérêt croissant porté aux problèmes environnementaux, le concept de « *chimie verte* » gagne de plus en plus d'attention. C'est pourquoi de nouvelles méthodes ont été développées, à savoir les réactions enzymatiques et la fermentation microbienne[8], les liquides ioniques (IL) [9], les solvants eutectiques profonds (DES) [10] et les co-solvants à base du glycérol [11].

La présente thèse a pour but d'extraire la chitine des déchets de crevettes, par une méthode rapide et respectueuse de l'environnement. À cette fin, nous avons adopté une approche

écologique en une étape pour extraire la chitine des déchets de carapace de crevettes en utilisant un co-solvant vert, composé de glycérol et d'acide (chlorhydrique ou citrique). À la différence des techniques traditionnelles utilisant des acides et des bases chimiques commerciaux ou traditionnels, notre approche met l'accent sur un processus d'extraction durable et non polluant. En outre, les échantillons de chitine obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffractométrie des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans le cadre de la dépollution d'effluents colorés, nous avons testé l'efficacité de rétention d'un colorant anionique « rouge Congo » sur la chitine extraite selon l'approche verte proposée. Cette étude a également examiné les effets du pH, de la concentration initiale du colorant, du temps de contact et de la température. De plus, les isothermes d'équilibre, le comportement cinétique et les données thermodynamiques ont été évalués.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le chapitre I s'articule sur une étude bibliographique qui contient deux parties :

- La première partie est consacrée à la description générale de la chitine. Leurs sources, leurs principaux domaines d'applications et les différentes méthodes d'extraction sont présentés.
- La seconde partie présente les phénomènes d'adsorption sous ces différents aspects.

Le chapitre II est consacré à la description du protocole d'extraction, le matériel, les différentes techniques de caractérisation utilisées ainsi que, la technique d'adsorption.


Le chapitre III est dédié aux résultats de l'extraction conventionnelle et nouvelle de la chitine des carapaces de crevettes sont présentés et discutés. Les résultats de la caractérisation de la chitine obtenue sont également discutés.

Le chapitre IV porte sur l'étude de l'effet de différents paramètres affectant l'adsorption d'un colorant « Rouge Congo CR » en solution aqueuse sur la chitine extraite selon l'approche verte en une seule étape à partir d'un mélange de glycérol et d'acide citrique. Le choix du colorant n'est pas arbitraire, mais repose sur le fait que ce colorant est largement utilisé dans les textiles et que son rejet dans l'environnement est susceptible de nuire à ce dernier.

Nous concluons cette étude par une synthèse générale des résultats obtenus et des perspectives envisagées dans le cadre de ce travail.

- [1] I. Armentano *et al.*, “Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1720–1747, 2013.
- [2] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, and P. Dubois, “Polylactide (PLA)-based nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1504–1542, 2013.
- [3] Z. X. Zhang XiaoQing, Y. Gozukara, P. S. Parveen Sangwan, G. D. Gao DaChao, and S. Bateman, “Biodegradation of chemically modified wheat gluten-based natural polymer materials,” 2010.
- [4] N. Yan and X. Chen, “Sustainability: Don’t waste seafood waste,” *Nature*, vol. 524, no. 7564, pp. 155–157, 2015.
- [5] I. Younes and M. Rinaudo, “Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications,” *Mar. Drugs*, vol. 13, no. 3, pp. 1133–1174, 2015.
- [6] M.-C. Li, Q. Wu, K. Song, H. N. Cheng, S. Suzuki, and T. Lei, “Chitin nanofibers as reinforcing and antimicrobial agents in carboxymethyl cellulose films: Influence of partial deacetylation,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 8, pp. 4385–4395, 2016.
- [7] J. Synowiecki and N. A. Al-Khateeb, “Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives,” 2003.
- [8] S. Hajji, O. Ghorbel-Bellaaj, I. Younes, K. Jellouli, and M. Nasri, “Chitin extraction from crab shells by *Bacillus* bacteria. Biological activities of fermented crab supernatants,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 79, pp. 167–173, 2015.
- [9] T. Setoguchi, T. Kato, K. Yamamoto, and J. Kadokawa, “Facile production of chitin from crab shells using ionic liquid and citric acid,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 50, no. 3, pp. 861–864, 2012.
- [10] P. Zhu, Z. Gu, S. Hong, and H. Lian, “One-pot production of chitin with high purity from lobster shells using choline chloride–malonic acid deep eutectic solvent,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 177, pp. 217–223, 2017.
- [11] S. Hong, Q. Yang, Y. Yuan, L. Chen, Y. Song, and H. Lian, “Sustainable co-solvent induced one step extraction of low molecular weight chitin with high purity from raw lobster shell,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 205, pp. 236–243, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.10.045.

CHAPITRE I



*Revue
Bibliographique*

Partie A

Chitine : Extraction et Application

I. Introduction

La chitine est un polymère biologique qui présente également des caractéristiques chimiques et biologiques remarquables, telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité et les propriétés d'adsorption, qui peuvent être utilisées dans diverses applications industrielles et médicales. C'est le deuxième polysaccharide le plus abondant dans la nature après la cellulose [1].

En effet, la chitine est produite commercialement à partir des carapaces des crustacés comme le crabe et la crevette, et leur production industrielle est intéressante en raison de la quantité considérable de ressources naturelles produites par l'industrie de la pêche. Depuis une vingtaine d'années, ce biopolymère a fait l'objet de nombreuses recherches et de nombreux brevets déposés, et il existe une littérature scientifique abondante et récente à son sujet [2],[3].

Cette partie vise à présenter les principales caractéristiques et utilisations de la chitine. Après avoir rappelé leurs origines et leurs méthodes d'extraction, nous mettrons l'accent sur leurs multiples caractéristiques physico-chimiques et biologiques et décrirons leurs principales applications.

I.1 Aperçu historique

La chitine a probablement été découverte par le chimiste anglais Charles Hatchett, qui, lors de ses expériences sur les coquilles d'animaux marins, a signalé en 1799 la présence d'un "matériau particulièrement résistant aux produits chimiques habituels" [4]. Cependant, il n'est pas clair s'il était conscient de l'importance de sa découverte à l'époque.

En revanche, le parcours de la chitine a commencé en France, au début du XIX^e siècle, avec les recherches du Henri Braconnot directeur du jardin botanique de Nancy, qui a identifié ce biopolymère en 1811 et lui a attribué le nom de "fungine" [5],[6].

En 1823, en étudiant la cuticule des insectes, Odier [7] réussit à isoler ce même polymère et à le dénommer "chitine", issue du grec "χιτώϊ", qui signifie tunique (enveloppe).

Cependant, d'autres noms ont été proposés mais n'ont pas été admis. Il s'agit notamment de l'élytrine (Children 1824), de l'entomaderme (Lassaigne 1843), de la métacellulose (Frémy 1855), de la cellulose fongique ou de la pilzcellulose (de Bary 1887 ; Winterstein 1893), entoméiline (Packard 1886, 1898), la pupine (Griffiths 1892a, b), et plus tard la mycétine (Ilkewitsch 1908) [8].

En 1843, Lassaigne [7] a détecté la présence d'azote dans la chitine en travaillant sur la carapace du papillon de ver à soie *Bombix morii*. Ultérieurement, Ledderhose a désigné la glucosamine et l'acide acétique en tant qu'unités structurales de la chitine en 1879, et Gilson a également confirmé que la glucosamine était l'unité répétitive de la chitine en 1894 [5].

I.2 Généralité sur la chitine

La chitine est un polysaccharide structurel semblable à la cellulose. La structure de la chitine est similaire à la structure chimique de la cellulose, à l'exception du remplacement du groupe hydroxyle au niveau du carbone par le groupe acétylamino ($-NHCOCH_3$) [9].

La chitine $(C_8H_{13}O_5N)_n$ est le biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose, cependant elle est absente des organismes producteurs de cellulose [10]. Il s'agit d'un polysaccharide naturel composé de deux monosaccharides, la N-acétyl-D-glucosamine et la D-glucosamine, reliés par des liaisons β -1,4- glycosides (Figure I.1) [11].

Dans son état naturel, la chitine est généralement un hétéropolymère, avec un degré de désacétylation DD compris entre 5 et 20 % [12]. Sa structure est très proche de celle de la cellulose et elle a généralement la même fonction, à savoir assurer l'intégrité de la structure et la protection de l'organisme.

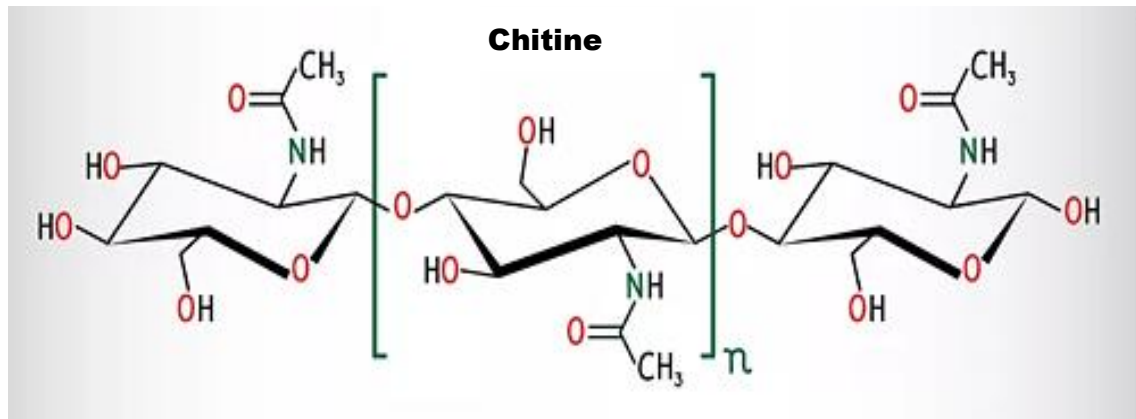


Figure I.1 Structure chimique de la chitine.

I.2.1 Les différentes formes cristallines de la chitine

Le plus souvent, la chitine sert de support et se compose de couches de polysaccharides. Chaque couche est constituée de plusieurs chaînes de chitine positionnées parallèlement [13], comme le montre schématiquement la figure I.2. Des fibres hautement cristallines se forment lorsque les couches de polymères sont placées les unes à côté des autres et forment des interactions [14]. Selon leur orientation, trois formes cristallines ont été rapportées (α , β et γ).

L' α -chitine, la forme la plus abondante, est présente dans presque tous les crustacés, les insectes, les champignons et les parois cellulaires des levures [2]. Cette formation se caractérise par le fait que les feuillets de chitine, sont positionnés de manière antiparallèle, ce qui permet la formation d'un maximum de liaisons hydrogènes [15].

Ces liaisons hydrogène créent une cristallinité remarquablement élevée, ce qui donne un matériau plus rigide et plus stable. Par conséquent, l' α -chitine est caractérisée comme un produit non réactif et insoluble [16]. Cette forme étant le polymorphe le plus courant, l' α -chitine a été largement étudiée [14].

En revanche, dans la β -chitine, les lamelles de chitine sont ordonnées en parallèle (figure 1.2) et les forces intermoléculaires sont plus faibles. Il en résulte une molécule plus souple avec une plus grande affinité pour les solvants et une plus grande réactivité. Il est prouvé qu'elle est soluble dans l'acide formique et qu'elle peut gonfler dans l'eau [15]. Cette forme de chitine est présente dans la plume du calmar, dans les tubes des vers pogonophores et vestimentifères et dans les épines monocristallines excrétées par les diatomées telles que *Thalassiosira fluviatilis* [2]. Bien que le calmar et les tubes de *Tevnia jerichonana* contiennent tous deux de la β -chitine, leur cristallinité diffère. Cela implique que la

crystallinité dépend également de la source. La chitine obtenue à partir de plumes de calmar est semi-cristalline, et la chitine de *T. jericchonana* est presque entièrement cristalline [2],[17],[16].

La troisième formation, la γ -chitine, est moins courante. Elle est considérée comme un mélange ou une forme intermédiaire d' α - et de β -chitine avec des arrangements parallèles et antiparallèles [16]. Plus précisément, une chaîne de chitine sur trois à une direction opposée à celle des deux lamelles de chitine qui la précèdent [18],[15]. Très peu d'études ont été menées sur la γ -chitine, et il a été suggéré que la γ -chitine pourrait être une version déformée des deux autres au lieu d'une véritable troisième forme polymorphe.

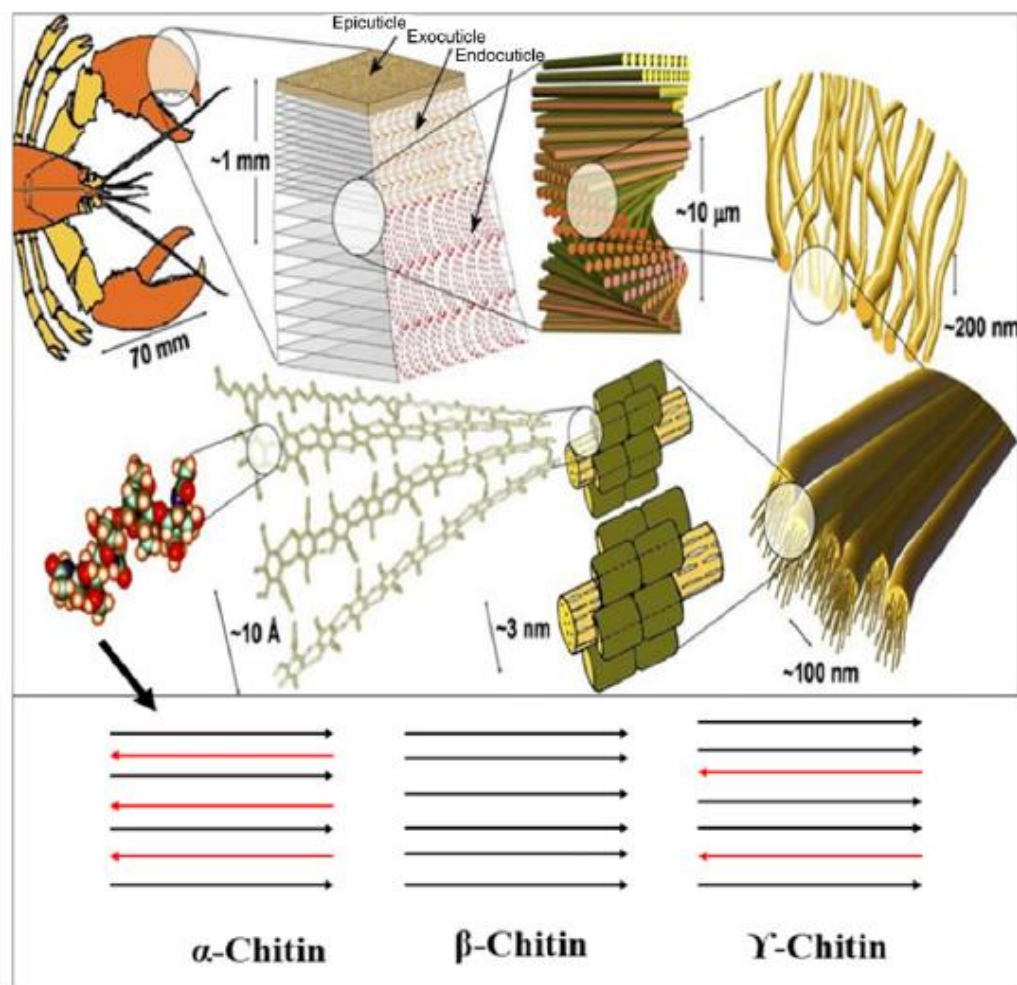


Figure I.2 Classification de la structure de l'exosquelette en fonction des niveaux de structure et des éléments de microstructure de l'exosquelette [19].

I.2.2 Sources de chitine

Aujourd'hui, on considère qu'une grande partie de la chitine produite dans la biosphère est présente dans les océans [20]. On la trouve dans des espèces aquatiques appartenant à des embranchements tels que les Cnidaires (coraux [21]), les Entoproctes [22], les Phoronides (vers en fer à cheval), les Ectoproctes, les Brachiopodes (coquilles de lampes)[23], les Bryozoaires [20], les Porifères (éponges [24],[25]) et les Mollusques (calmars [17], seiches [26], et palourdes [17]). En outre, la chitine a également été détectée dans des champignons (champignons et levures [27]), des algues (diatomées [28], algues coralliennes [29], algues vertes [30]), des Onychophora (vers veloutés) et des protozoaires [31]. Les sources de chitine les plus facilement accessibles sont toutefois les exosquelettes des Arthropodes, qui comprennent les insectes [32],[33], les arachnides (araignées [34] et scorpions [35]), les myriapodes (millipèdes et centipèdes) et les insectes. (millipèdes et mille-pattes [36]), ainsi que les crustacés (crevettes, krill, crabes et homard [35],[23],[37]) (Figure I.3).

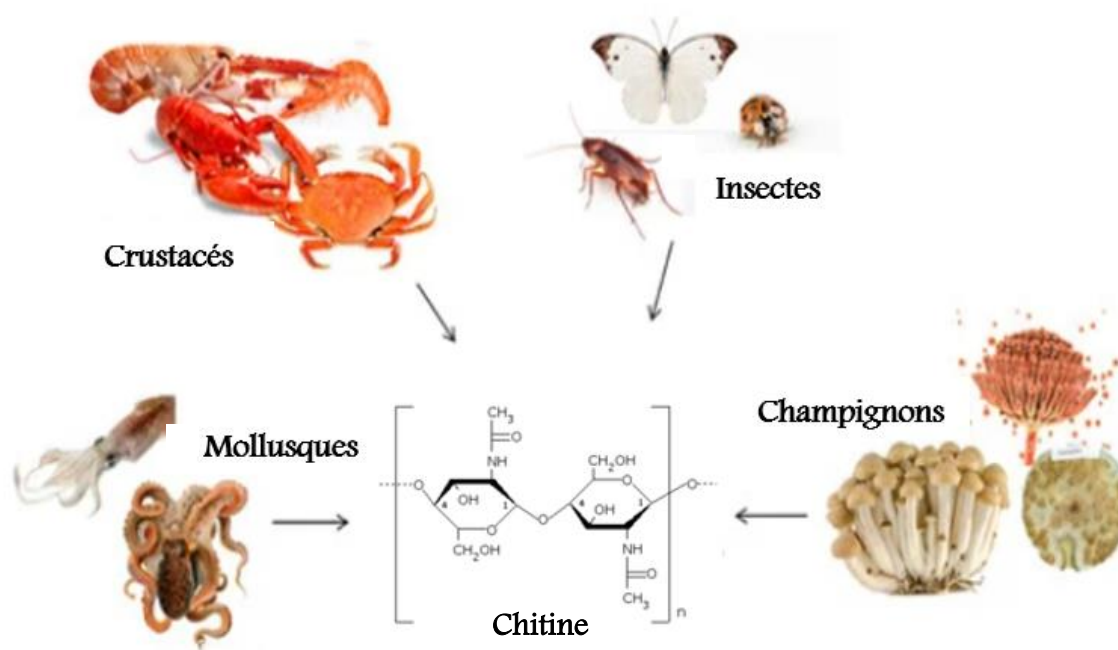


Figure I.3 les sources de la chitine.

Le tableau I.1 présente des exemples de sources contenant de la chitine, ainsi que les données de composition disponibles. La quantité de chitine varie en fonction du type d'espèce, de la partie de la biomasse considérée et même des saisons et des stades de croissance [38]. Des valeurs allant de <1% à 72% (w/w) sur la base de la matière sèche selon le type de biomasse ont été observées sur la base de la matière sèche, selon le type de biomasse

Tableau I.1 : Sources de la chitine.

Origine	Espèce	Type de biomasse	CaCO₃ (%)	Protéine (%)	% (p/p) chitine dans la biomasse	REF
Crustacés (embranchement des arthropodes)						
Cuticule de crabe			40–50		15–30*	[17]
Crabes		Coquilles	66.58	16.68	16.73	[39]
Crabe marbré	<i>Grapsus marmoratus</i>				10	[40]
Crabe rouge	<i>Portunus puber</i>				10	[40]
Cancer crabe		Cuticule			72.1	[38]
Crabes <i>Carcinus</i>		Corps entier			64.2	[38]
Crabe royal	<i>Paralithodes</i>	Corps entier			35	[38]
Cuticule de crevettes			20–30		30–40*	[17]
Crevettes Jinga	<i>Metapenaeus affinis</i>	Coquilles	45.66	37.59	16.75	[26]
Crevettes brunes	<i>Penaeus aztecus</i>	Coquilles	48.97	29.5	21.53	[39]
Crevettes rose	<i>Penaeus duorarum</i>	Coquilles	42.26	34.02	23.72	[39]
Crevettes	<i>Palaemon Fabricius</i>				22	[40]
Crevettes tigrées rainurées	<i>Penaeus semisulcatus</i>	Coquilles	52.03	28.84	19.13	[26]
Homard Scyllaride	<i>Thenus orientalis</i>	Coquilles	61.81	16.93	21.26	[26]
Langouste	<i>Scyllarus arctus</i>				25	[40]
Homard épineux	<i>Palinurus vulgaris</i>				32	[40]
Écrevisses	<i>Procambarus clarkii</i>	Coquilles	63.94	15.56	20.6	[39]
Isopodes	<i>Oniscus asellus</i>	Adulte séché			6–7*	[32]

Insectes (phylum des arthropodes)						
Les abeilles	<i>Apis mellifera</i>	Exosquelettes			2.5	[41]
Sauterelle	<i>Aiolopus simulatrix</i>	Adulte séché			5.3*	[42]
Sauterelle	<i>Duroniella laticornis</i>	Adulte séché			6.5*	[42]
Sauterelle	<i>Oedipoda miniata</i>	Adulte séché			8.1*	[42]
Mouche soldat noire	<i>Hermetia illucens</i>	Prépupes séchées	2.7-19.7 ²	37.7-40.7	5.6-6.7	[43]
Mouche soldat noire	<i>Hermetia illucens</i>	Larves séchées		17.5	2.10 ³	[44]
Cafard	<i>Péripalète</i>	Cuticule			54.8''	[38]
Scarabée	<i>Melolontha</i>	Adulte séché			13-14*	[33]
Ver à soie	<i>Bombyx mori</i> L	Cuticule		23-52	36-62	[45]
Sphinx du tabac	<i>Manduca sexta</i>	Exosquelette de l'adulte		60	20	[46]
Papillon	<i>Pieris</i>				2	[38]
Mouche domestique	<i>Musca domestique</i>	Adulte séché		19.7	1.19 ³	[44]
Mollusques (phylum des mollusques)						
Calmar (Céphalopodes)		Plume	4.74	46.23	49	[39]
Seiche (Céphalopodes)	<i>Sépia officinale</i>	Coquilles	91.25	1.35	7.4	[26]
Palourde/huître (Bivalvia)		Coquilles	85-90		3-6*	[17]
Autres animaux						

Corail noir (Cnidaria)	Antipathella fiodensis	Squelette (partie organique)	70	10	[46]
Araignées (Arachnides)	Géolycosa vultuosa			8-8.5	[34]
	Hogna radiata			5.5-7	[34]
Champignons					
Basidiomycota (levure)	Lactaire vellereus			19	[38]
Basidiomycota (champignon)	Agaricus bisporus	Paroi cellulaire		43.8	[47]
Zygomycota	Mucor rouxii	Paroi cellulaire		50.1	[48]
Ascomycota (levure)	Penicillium notatum	Paroi cellulaire		18.5	[38]

N.B : * la manière dont il est mesuré n'est pas indiqué ; “sur la base du poids de la cuticule organique, d'autres ont été mesurés sur la base des différences de poids des matières premières et de celui de l'échantillon obtenu après traitements acides et alcalins ², cendres brutes ³ à base de fibres détergentes acides, moins les acides aminés présents.

I.3 Les méthodes d'extraction de la chitine

Les protéines et la chitine se combinent dans le tissu squelettique des coquilles de crustacés, formant une matrice par liaisons covalentes qui est ensuite largement minéralisée pour former une coquille dure [49],[50].

La chitine peut être extraite des coquilles par un procédé chimique ou biologique (enzymatique). Le temps de réaction pour la déprotéinisation est plus long dans le processus biologique que dans le processus chimique [13]. Cela rend le procédé chimique plus intéressant pour la production commerciale de chitine. Les principales étapes de ces procédés sont décrites ci-dessous.

I.3.1 Extraction chimique

Les étapes de base pour l'isolation de la chitine à partir de carapaces de crustacés sont les suivantes :

- Déminéralisation (élimination du carbonate de calcium par l'acide).
- Déprotéinisation (élimination des protéines).
- Dépigmentation (élimination des pigments).

La déminéralisation de la matière première (coquilles de crustacés) commence par l'élimination des minéraux tels que le carbonate de calcium (CaCO_3) à l'aide d'un bain d'acide chlorhydrique contenant une solution de HCl à 2,5 %. Dans ce processus, le carbonate de calcium réagit avec l'acide chlorhydrique et se décompose pour former un sel de calcium soluble dans l'eau avec libération de dioxyde de carbone (CO_2), comme le montre l'équation suivante [51]:



D'autres minéraux présents dans les déchets de crustacés se décomposent également en sels solubles en présence d'acide. La teneur en cendres de la carapace déminéralisée indique l'efficacité (c'est-à-dire la force) du processus de déminéralisation [52]. Les produits issus de la déminéralisation de la coquille contiennent 31 à 36 % de cendres.

La déprotéinisation implique généralement un traitement alcalin [53]. Au cours de ce processus, les liaisons chimiques entre les protéines et la chitine sont rompues et les protéines (albumine) se décomposent finalement en acides aminés solubles dans l'eau [54],[55]. Outre la déprotéinisation, une désacétylation et une dépolymérisation partielle de la chitine peuvent se produire à la suite d'un traitement alcalin [50]. Dans la méthode chimique, l'ordre des deux

étapes de l'extraction de la chitine, à savoir la déminéralisation et la déprotéinisation, peut également être inversé [50],[54],[52]. Cependant, la structure de la chitine extraite reste intacte et stable lorsque les étapes de déminéralisation ont lieu en premier [18].

Des acides tels que l'acide formique à 90%, l'acide chlorhydrique à 22 et 37% [56],[57], l'acide acétique et l'acide sulfurique ont également été suggérés pour l'étape de déminéralisation. Les propriétés physiques et chimiques du produit fini dépendent de la température, de la durée, de la concentration des produits chimiques, ainsi que de la concentration et de la taille des coquilles broyées [56].

Certaines coquilles peuvent également contenir des lipides et des pigments (Tableau I.2). Le pigment des carapaces de crustacés forme des complexes avec la chitine. Les résidus de pigments peuvent être retirés de la chitine par extraction à température ambiante. Un solvant hydrocarboné tel que l'acétone, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, l'éthanol peut être utilisé pour cette extraction. Une étape de décoloration est parfois incorporée pour obtenir de la chitine blanche. Cette étape peut également influencer les caractéristiques de la chitine blanche.

Tableau I.2 : analyse chimique typique des carapaces d'écrevisses [58].

Composition	Coquilles
Protéines brutes (%)	16.9
Graisse (%)	0.6
Fibre (%)	23.6
Chitine (%)	23.5
Cendres (%)	63.6
Minéraux	
▪ Ca (%)	24.8
▪ P (%)	1.0
▪ K (%)	0.1
▪ Mg (%)	0.3
▪ Mn (ppm)	200
▪ Fe (ppm)	180
Astaxanthine (ppm)	108

I.3.2 Extraction biologique

Le traitement chimique de la chitine a beaucoup d'inconvénients. La purification chimique de la chitine est extrêmement dangereuse, elle consomme énormément d'énergie et menace l'environnement, en raison de la forte concentration de minéraux et de la caustique utilisée. L'extraction biologique est une méthode alternative pour extraire la chitine des carapaces de crustacés. Elle permet de surmonter les problèmes environnementaux associés aux traitements acides et alcalins. Les méthodes biologiques présentent l'avantage de produire de la chitine avec une plus grande reproductibilité. Divers micro-organismes sont utilisés pour la déprotéinisation enzymatique des carapaces de crustacés en vue de la production de chitine. Toutefois, dans cette méthode, les carapaces de crustacés sont d'abord déminéralisées, puis déprotéinées à l'aide d'une protéase [59].

➤ Déminéralisation enzymatique

Les substances minérales et les protéines présentes dans les carapaces de crustacés sont dissoutes par un acide organique produit par des micro-organismes tels que les bactéries productrices d'acide lactique.

Cette réaction de déminéralisation enzymatique implique que l'acide organique et les micro-organismes réagissent avec le carbonate de calcium présent dans les carapaces brutes et que les sels de calcium précipitent l'acide organique. Les sels précipités sont éliminés par le milieu de culture avec des précautions particulières. Les sels organiques précipités sont également éliminés par lavage et sont utilisés comme agents de conservation et de déglçage [60].

➤ Déprotéinisation enzymatique

Au cours du processus de déprotéinisation enzymatique, les protéases (alcalase, pepsine, papaïne, pancréatine, dévolvase et trypsine) permettent d'éliminer les protéines et de réduire les étapes des processus préliminaires. En général, l'alcalase est préférée pour la production de chitine, l'hydrolysate de protéines et la récupération de l'astaxanthine. La présence d'un groupe aminé hydrophobe permet de contrôler l'hydrolyse. Elle est sélectionnée en raison de sa spécificité pour les acides aminés hydrophobes terminaux. Il conduit généralement à la production d'un hydrolysate non amer et permet un contrôle aisé du degré d'hydrolyse. Les coquilles brutes sont déminéralisées après déprotéinisation par traitement HCl et la teneur en protéines résiduelles est plus élevée dans la chitine isolée par déprotéinisation enzymatique que celle obtenue par traitement alcalin [61].

➤ Fermentation

Les enzymes ont un coût élevé pour le processus enzymatique. On peut le diminuer en procédant à une déprotéinisation par fermentation [62]. Il existe deux grandes catégories de méthodes de fermentation : la fermentation lactique et la fermentation non lactique.

Les déchets de crustacés fermentés donnent naissance à une fraction solide avec de la chitine brute et à une liqueur riche en protéines naturelles, en minéraux et en pigments. En outre, les bactéries qui produisent de l'acide lactique ont une double action [63]. Par hydrolyse partielle, elles génèrent un ensemble de protéases qui séparent les protéines du complexe solide chitine-CaCO₃. Ainsi, l'extraction biologique prend de plus en plus d'importance par rapport au traitement chimique. C'est un processus écologique et les sous-produits peuvent être récupérés et réutilisés [64].

La figure 1.4 ci-dessous présente une comparaison de trois méthodes d'extraction de la chitine à partir de déchets de fruits de mer.

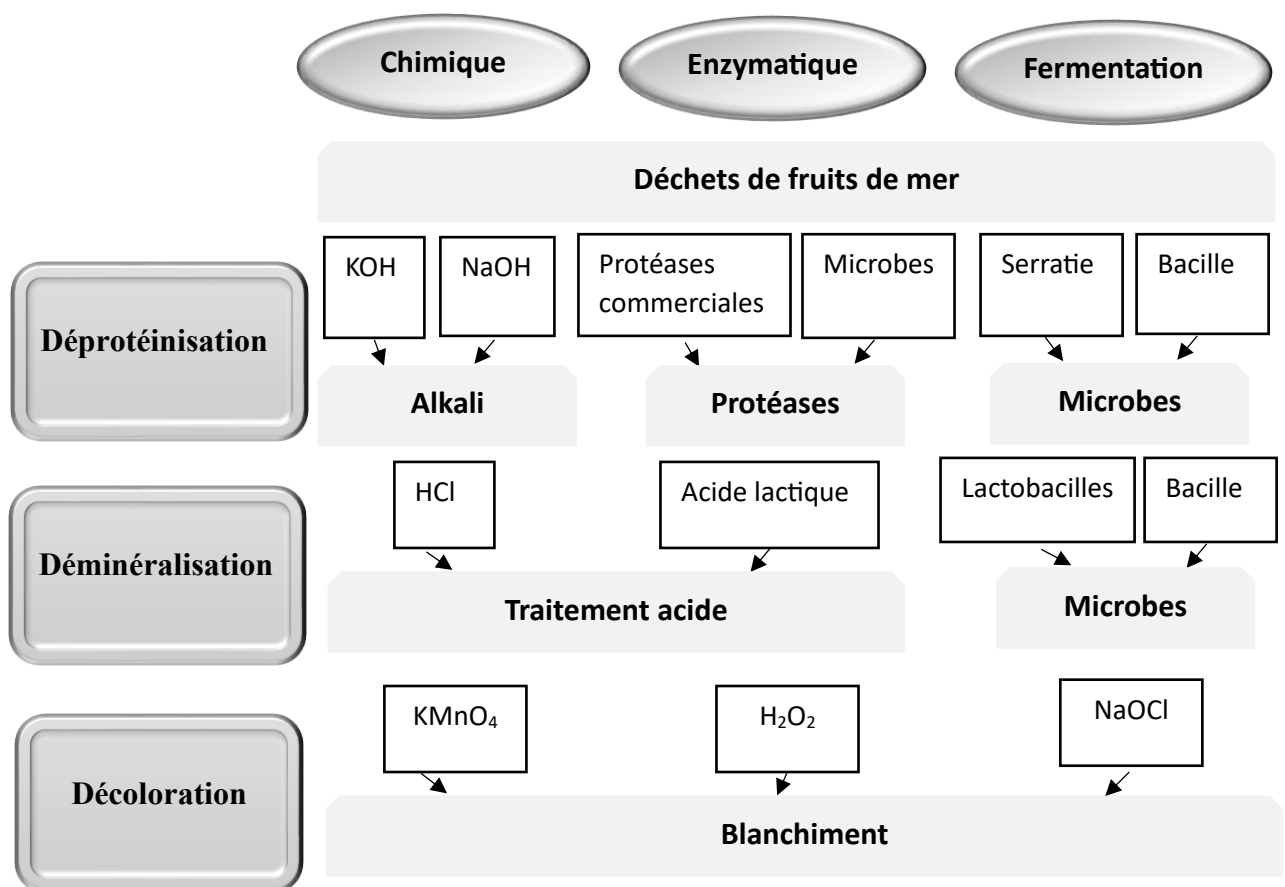


Figure I.4 Comparaison de trois procédés de production de chitine à partir de déchets de fruits de mer [65].

I.4 Applications de la chitine

La chitine, un biopolymère marin bien établi, a été largement exploité pour diverses applications industrielles et biomédicales [66]. Les différentes applications de la chitine sont influencées par leurs caractéristiques physicochimiques et biologiques [67]. Ces propriétés exceptionnelles ont donné lieu à des applications polyvalentes du biopolymère dans divers domaines, notamment la pharmacie, l'administration de gènes, l'ingénierie tissulaire, l'ophtalmologie, les cosmétiques, le traitement de l'eau, les textiles et l'industrie du papier [54],[50]. Cette section a abordé quelques-unes des diverses applications de la chitine et identifie également les possibilités de développer des produits à valeur ajoutée à partir de ce biopolymère d'origine marine.

I.4.1 Domaine biomédicales

La chitine a suscité un intérêt considérable pour les applications biomédicales en raison de ses caractéristiques biologiques exceptionnelles, telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, la biosécurité et la non-toxicité. Elle s'est également révélée hémostatique, fongistatique, bactériostatique, spermicide, anticholestérmique et anticancérigène, ce qui élargit encore sa gamme d'applications biomédicales [67]. En outre, la surface polycationique du biopolymère lui permet de former des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, ce qui facilite également son utilisation dans le développement de nouveaux produits biomédicaux [54].

Les pansements à base de chitine purifiée se sont révélés efficaces pour prévenir l'infection des lésions cutanées en empêchant l'infiltration des bactéries. De plus, ils favorisent la régénération du derme et accélèrent le processus de cicatrisation des plaies [68]. Par ailleurs, d'autres caractéristiques telles que la résistance, la flexibilité et les propriétés bio absorbables ont facilité l'utilisation de la chitine comme fils chirurgicaux et matériaux de pansement. Le et al ont confirmé que les pansements à base de fibres de chitine accélèrent la cicatrisation des plaies d'environ 75 %. En outre, la chitine a été utilisé comme revêtement sur des matériaux biomédicaux normaux pour améliorer le processus de cicatrisation des plaies [69].

La greffe de peau artificielle a été identifiée comme une autre application possible de la chitine dans les industries médicales et cosmétiques. Selon Dutta et al, la chitine/chitosane est un candidat prometteur pour le traitement des brûlures. Les auteurs avancent cette hypothèse en raison de la capacité du chitosane à former des films résistants, absorbants et biocompatibles directement sur la brûlure. Ils soulignent que l'utilisation du chitosane dans le traitement des brûlures favorise une excellente perméabilité à l'oxygène, ce qui est crucial pour prévenir la privation d'oxygène des tissus lésés [3].

L'ingénierie tissulaire est un autre domaine florissant d'application biomédicale de la chitine. L'utilisation de la chitine/du chitosane en tant que supports a été signalée comme ayant un effet accélérateur sur les processus d'ingénierie tissulaire en raison de la nature poly cationique qui améliore l'adsorption des cellules sur le polymère. Il a été démontré que le chitosane peut être facilement transformé en tissus, films et billes poreux [70], tandis que Kast et al. ont affirmé que le conjugué chitosane-acide Thio glycolique (chitosane-TGA) est un candidat prometteur en tant que matériau de soutien dans le domaine de l'ingénierie tissulaire [71]. De même, Zhang et al. ont synthétisé et caractérisé le chitosane/phosphate de calcium microporeux d'une vaste gamme de produits très différents [72].

I.4.2 Domaine de l'agriculture

La chitine, avec ses propriétés antibactériennes et antifongiques naturelles, a été largement étudiée dans le développement de produits de désinfection commerciaux [73],[74] et a également été promue pour des applications agrochimiques [75]. Des travaux approfondis ont été menés sur l'utilisation de l'enrobage de chitosane comme barrière protectrice pour prolonger la durée de conservation de nombreux fruits et légumes [76],[77],[78]. Chien et al ont démontré que l'enrobage avec du chitosane à faible M_w retardait le mûrissement, la perte d'eau et le pourrissement des pitayas rouges tranchées [76]. En outre, l'utilisation de la chitine/du chitosane en tant que spray foliaire pour induire une résistance aux maladies et augmenter la qualité et la production des plantes a été rapportée.

Les applications réussies du biopolymère marin dans des cultures telles que le riz, le palmier, le maïs, le manioc et de nombreux autres fruits tropicaux pour inhiber l'infection ont été rapportées [3],[18]. Jeon et al ont comparé l'efficacité de conservation de différentes viscosités de chitosane dans le hareng et la morue de l'Atlantique enrobés et ont démontré le potentiel du chitosane en tant qu'enrobage de conservation pour réduire ou prévenir la perte d'humidité, l'oxydation des lipides et la croissance microbienne du poisson [77].

Dans une étude similaire, le préemballage de filets de poisson avec une solution de chitosane à haute densité a permis de prolonger la durée de conservation de 5 à 9 jours [78]. Des recherches sur l'amélioration de la durée de conservation des œufs ont montré que le chitosane offre une barrière protectrice contre le transfert de dioxyde de carbone et d'humidité à travers la coquille de l'œuf [79].

I.4.3 Domaine agroalimentaire

En raison de ses caractéristiques exceptionnelles, la chitine/le chitosane et ses dérivés ont trouvé un large éventail d'applications uniques dans l'industrie alimentaire [80],[20]. Selon Aranaz et al, la chitine microcristalline (MCC), qui présente de bonnes propriétés émulsifiantes, un épaissement supérieur et une activité gélifiante, a trouvé une application dans la stabilisation des aliments [18]. En raison de son action antimicrobienne contre les micro-organismes de détérioration des aliments et de ses propriétés antioxydantes, l'utilisation de la chitine/du chitosane pour protéger les aliments de la détérioration microbienne a été largement documentée [18],[76]. Des films et des revêtements comestibles et semi-perméables à base de chitosane ont été signalés non seulement pour retarder la maturation, la perte d'eau et réduire la décomposition [76], mais aussi pour créer une atmosphère contrôlée, telle que celle utilisée pour le stockage, à un coût moindre. Cela permet également de conserver la saveur et la couleur de l'aliment conservé et de ne pas l'altérer par les conservateurs, comme c'est généralement le cas avec d'autres enrobages comestibles [3],[18]. Il a également été rapporté que la chitine présente des propriétés anticholestérolémiques, c'est-à-dire une capacité de liaison au cholestérol, qui facilite son application en tant qu'agent diététique dans de nombreux produits de compléments alimentaires [81]. Dutta et al ont suggéré que la chitine peut être utilisée comme support non absorbable pour des ingrédients alimentaires hautement concentrés tels que les colorants alimentaires et les nutriments [3].

I.4.4 Domaine des cosmétiques

La chitine/chitosane et ses dérivés sont utilisés dans trois domaines principaux des cosmétiques : les soins capillaires, les soins de la peau et les soins bucco-dentaires. Selon Dutta et al, une solution claire contenant du chitosane forme un film clair et élastique sur les cheveux, ce qui améliore leur douceur, leur souplesse et leur résistance mécanique. C'est pourquoi la chitine/le chitosane sont présents dans les produits capillaires tels que les shampooings, les rinçages, les agents de permanente, les colorants capillaires, les lotions coiffantes, les sprays capillaires et les toniques capillaires [3]. Les attributs physicochimiques et biologiques du chitosane et de ses dérivés facilitent son utilisation dans le développement de produits de soin de la peau. Le M_v de la plupart des produits à base de chitosane est si élevé qu'ils ne peuvent pas pénétrer dans la peau. Le chitosane a donc été utilisé dans la production de produits hydratants pour la peau et remplacera avantageusement l'acide hyaluronique qui a été utilisé jusqu'à présent comme hydratant pour la peau [82],[83]. Par conséquent, la chitine/le chitosane et ses dérivés se retrouvent dans les produits cosmétiques tels que les crèmes, les lotions, les cosmétiques anti-

âge, les vernis à ongles, les fonds de teint, les ombres à paupières, les rouges à lèvres et les produits nettoyants [3],[83]. Les attributs antimicrobiens et antifongiques de la chitine/du chitosane et de ses dérivés facilitent leur application dans la production de produits d'hygiène bucco-dentaire tels que le dentifrice, les bains de bouche et le chewing-gum [82].

I.4.5 Domaine de photographie

La chitine/chitosane a trouvé d'importantes applications dans la photographie en raison de sa résistance à l'abrasion, de ses caractéristiques optiques et de sa capacité à former des films. Selon Muzzarelli, le chitosane peut facilement libérer les complexes d'argent, utilisés en photographie, de sorte qu'il peut facilement pénétrer d'une couche de film à l'autre par le processus d'inversion du transfert de diffusion [84]. Dutta et al ont rapporté l'utilisation du chitosane comme agent de fixation des colorants acides dans la gélatine et qu'il agit également comme un auxiliaire pour améliorer la diffusion dans la photographie couleur [3].

I.4.6 Domaine des traitements des eaux

La pollution de l'eau causée par la contamination chimique de l'eau par un large éventail de produits toxiques, tels que les métaux, les molécules aromatiques et les colorants, constitue un grave problème environnemental [18],[60]. La recherche de solutions à ce risque est donc essentielle pour prévenir la toxicité potentielle pour l'homme et l'animal qui peut résulter de cette pollution. L'utilisation de la chitine et du chitosane pour éliminer les polluants de l'eau a fait l'objet de nombreuses recherches et documentations [18],[80]. En raison de sa nature polycationique, la chitine/le chitosane peut être utilisé comme agent flocculant et peut également agir comme agent chélateur et comme piège à métaux lourds [3]. Guibal et al ont examiné l'effet des propriétés du chitosane sur l'adsorption des métaux, des colorants et des composés organiques [85]. De même, l'utilisation de matériaux à base de chitine/chitosane pour l'élimination des colorants anioniques a été largement étudiée et documentée par Crini et Badot [86]. Le processus de coagulation-floculation et le processus d'adsorption dépendent du DD. Saha et al ont affirmé que le chitosane avec un DD plus élevé a une plus grande efficacité pour l'adsorption d'un colorant azoïque [87]. Comparé à la chitine, le chitosane s'est avéré plus efficace dans l'élimination des ions métalliques [88], des polychlorobiphényles (PCB) [89] et des colorants anioniques [90]. Inversement, la chitine s'est avérée plus efficace que le chitosane pour éliminer les hydrocarbures aromatiques polycycliques des eaux usées pétrochimiques [91]. Le chitosane a été utilisé comme adsorbant, coagulant et bactéricide dans le traitement des eaux usées de l'aquaculture. Weltroski et al ont utilisé des dérivés de N-benzyl sulfonate de chitosane comme

sorbants pour l'élimination des ions métalliques en milieu acide [92]. Des quantités considérables de la production mondiale de chitine, de chitosane et de dérivés ont été signalées comme étant utilisées dans le traitement des eaux usées [93].

I.5 Nouvelles approches pour l'extraction vert de la chitine

L'extraction et le traitement de la chitine à l'aide des solvants conventionnels, par exemple les acides minéraux et les bases, se trouvent confrontés à de nombreux défis. Tout d'abord, la structure intrinsèquement récalcitrante des matières premières riches en chitine nécessite la consommation d'une grande quantité d'acides et de bases pour éliminer les impuretés, telles que le carbonate de calcium et les protéines [94],[95]. Ces acides et ces bases sont corrosifs pour l'équipement et leur élimination directe peut entraîner une grave pollution de l'environnement. Deuxièmement, les traitements acides et alcalins sévères entraînent généralement une hydrolyse inattendue de la chitine et un poids moléculaire inférieur à celui de la chitine vierge [96]. Troisièmement, la chitine préparée avec un degré d'acétylation élevé est peu soluble dans l'eau et les solvants généraux, ce qui limite son champ d'application [97],[98]. Afin d'améliorer l'efficacité de l'utilisation de la chitine, il est nécessaire d'améliorer sa solubilité en modifiant sa surface. Cependant, la plupart des réactifs et des solvants utilisés pour la modification de la surface ne sont pas durables, recyclables et respectueux de l'environnement. Il est donc essentiel de rechercher un solvant relativement écologique, doux et efficace pour l'extraction et le traitement de la chitine.

I.5.1 Les solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents DES)

Par rapport aux solvants conventionnels, les DES sont plus doux, plus durables et plus respectueux de l'environnement. Leurs propriétés physicochimiques, notamment la densité, le pH, la polarité, le point de fusion, la viscosité, la conductivité, la stabilité thermique et la biodégradabilité, peuvent être adaptées grâce à une conception rationnelle de la formulation [99],[100],[101]. En outre, la modification simultanée de la surface de la chitine peut être réalisée au cours du processus d'extraction des DES, ce qui permet d'améliorer la solubilité et la fonctionnalité [102],[103]. Plus important encore, les DES peuvent être recyclés et réutilisés plusieurs fois, ce qui réduit considérablement le coût de production de la chitine (Figure I.5) [104],[105]. C'est pourquoi les DES sont devenus des solvants intéressants pour l'extraction et le traitement de la chitine au cours des dernières années.

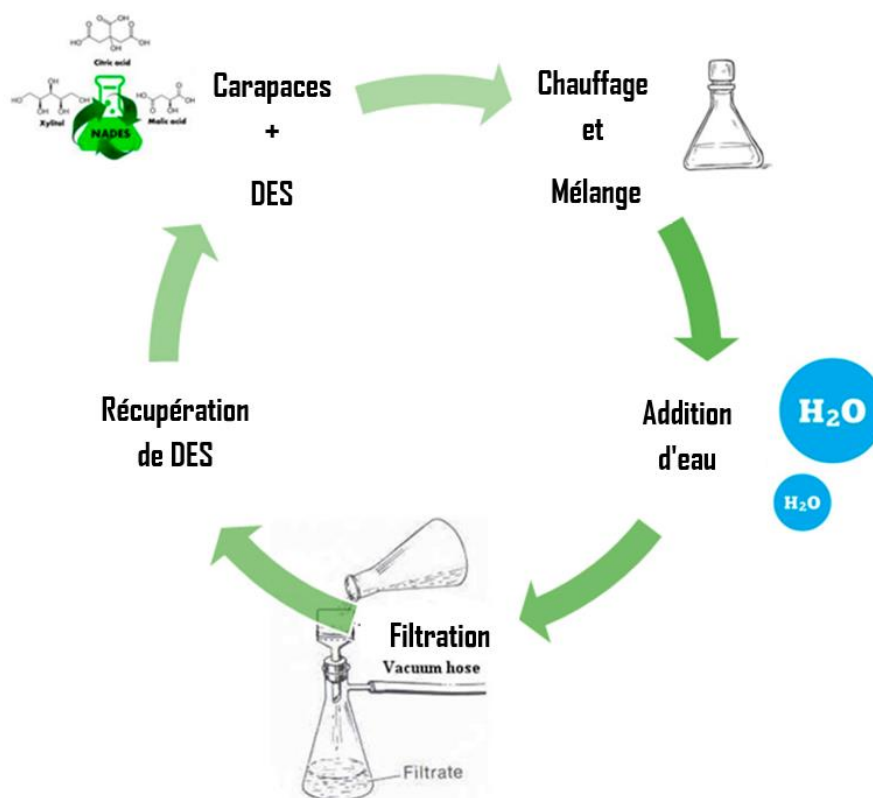


Figure I.5 Procédé vert d'extraction de la chitine à l'aide de solvants eutectiques profonds (DES).

D'après la littérature, les DES peuvent être utilisés comme solvants et réactifs verts pour :

- 1- Extraire la chitine de la carapace des crustacés [104],[105] ;
- 2- Dissoudre la chitine par la rupture des liaisons hydrogène intra/inter-moléculaires de la chitine [106],[107] ;
- 3- Modifier la chimie de surface de la chitine par des réactions d'acylation et de désacétylation [108],[109] ;
- 4- Isoler des nanomatériaux de chitine (ChNM) en combinaison avec la désintégration mécanique [103],[110],[111].

Il convient de noter que la plupart des rapports précédents font référence aux mélanges d'accepteur de liaison hydrogène HBA et de donneur de liaison hydrogène HBD en tant que DES. Dans cette étude, nous qualifions également de DES tous les mélanges de HBA et de

HBD. Toutefois, il convient de préciser que les véritables DES doivent avoir des points de fusion beaucoup plus bas que ceux de chaque DES individuel.

En particulier, la déminéralisation et la déprotéinisation ont lieu pendant l'extraction de la chitine de la carapace des crustacés à l'aide des DES [112]. La HBD acide réagit avec les minéraux pour libérer des cations, du dioxyde de carbone et de l'eau (déminéralisation), laissant une organisation structurale moins serrée des fibrilles de chitine et de protéines. Ensuite, le HBA crée de nouvelles liaisons hydrogène avec la chitine et les protéines, ce qui entraîne la rupture des fibrilles de chitine et de protéines (déprotéinisation). Pour la dissolution de la chitine dans les DES, la liaison hydrogène intra/inter-moléculaire de la chitine est bloquée par les DES, et pendant ce temps, une nouvelle liaison hydrogène entre les molécules de chitine et les DES se forme [106]. Les effets combinés conduisent à une solubilité relativement élevée de $\sim 10\%$, en fonction de la structure chimique des DES et de la chitine appliquée. Il convient de noter que pendant l'extraction et la dissolution de la chitine à l'aide des DES, la modification de la surface de la chitine (par exemple, l'acylation et la désacétylation) peut se produire simultanément [102],[109].

Enfin, le prétraitement avec des DES est bénéfique pour la préparation des ChNM en combinaison avec la désintégration mécanique [110]. Les DES à base d'acide peuvent éliminer efficacement la zone amorphe de la chitine, formant ainsi des nanocristaux de chitine en forme de bâtonnets (ChNC) à haute cristallinité (Figure I.6), tandis que les nanofibres de chitine (ChNF) à haut rapport d'aspect sont préparées en utilisant le prétraitement DES sans acide.

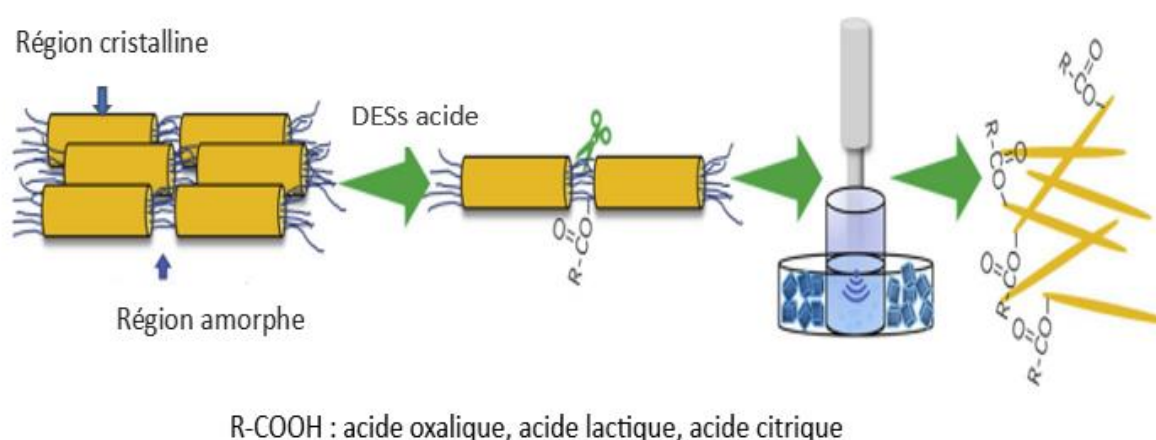


Figure I.6 Illustration mécanique pour la production de ChNC dans l'acide organique DESs.

I.5.2 les Co-solvants à base du glycérol

Le glycérol, solvant naturel à haut point d'ébullition (290 °C) qui possède de nombreuses propriétés, notamment son caractère non volatil, sa facilité de recyclage, sa grande inertie et sa stabilité, a été prouvé comme étant un milieu réactionnel sans risque pour l'environnement [113]. Comparativement à d'autres solvants verts prometteurs le glycérol, sous-produit de la production de biodiesel, est facile à obtenir, inoffensif, peu coûteux et biodégradable [114]. Ces propriétés sont conformes aux exigences du solvant vert le plus idéal et aux processus chimiques durables actuels [113].

Certains chercheurs utilisent déjà le glycérol comme solvant de réaction pour la modification et l'extraction de la chitine. Devi et al ont mis au point un protocole plus écologique pour la production à grande échelle de chitine en moins de temps à partir de déchets de coquilles de crevettes en utilisant du glycérol et de l'acide citrique qui sont obtenus à partir de ressources durables. Ils ont trouvé que le prétraitement des carapaces de crevettes avec du glycérol chaud suivi d'un broyage avec de l'acide citrique permet d'éliminer les protéines et les minéraux en une seule étape [115].

Liu et al ont proposé de manière innovante le glycérol comme solvant de réaction vert pour la préparation du chitosane à partir de la chitine à température élevée, ce qui a permis de réussir la désacétylation de la chitine. Ils montrent que dans les conditions optimisées, il est possible d'obtenir du chitosane avec un DD élevé et un M_v faible [116].

Des études récentes de Zhang et al ont montré que l'état acide était capable de déprotéinisation pendant l'extraction de la chitine des déchets de crustacés [117].

Hong et al ont utilisé le solvant Co préparé à partir de glycérol et d'acide chlorhydrique (HCl) pour réaliser la déminéralisation et la déprotéinisation à basse température afin de produire en une seule étape de la chitine à partir de la carapace de homard. Ces résultats suggèrent que l'effet de la température de réaction et de la concentration d'acide sur le poids moléculaire de la chitine est le plus remarquable. Ils ont constaté qu'au moins 5 % de HCl étaient nécessaires pour la déminéralisation et la déprotéinisation [118].

En raison de la capacité potentielle de déprotéinisation du glycérol, ce travail tente d'utiliser le glycérol comme solvant vert pour l'extraction en une étape de la chitine de la carapace de crevette dans des conditions de réaction relativement modérées.

II. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que la chitine est un biopolymère dont l'importance réside dans ses propriétés biologiques (biodégradabilité, biocompatibilité et non-toxicité) et physicochimiques (degré d'acétylation et poids moléculaire). Ces propriétés uniques offrent de nombreuses applications potentielles dans différents domaines. Récemment, elles ont été largement utilisées dans l'agriculture, la médecine, la pharmacie, la transformation des aliments, la protection de l'environnement et la biotechnologie.

La récupération de la chitine par voie chimique à l'aide d'acides et de bases concentrés afin de déprotéiniser et de déminéraliser à haute température les déchets coquilliers (les plus exploités industriellement) peut détériorer les propriétés physico-chimiques de ce biopolymère et par conséquent ses propriétés biologiques, ce qui aboutit à des produits de qualité variable, non homogènes et non reproductibles.

Aujourd'hui, une nouvelle méthode basée sur l'utilisation des solvants verts pour l'extraction de la chitine. Grâce à cette méthode, il est possible de produire une chitine de haute qualité en une seule étape tout en préservant les qualités exceptionnelles de la chitine et de ses dérivés.

Cette étude s'articule autour de cette problématique de recherche d'une nouvelle approche d'extraction de chitine des crustacés et qui sera caractérisée en termes de paramètres physico-chimiques.

Partie B

Généralité sur l'adsorption

I. Introduction

Le traitement des eaux usées reste un problème critique à l'échelle mondiale, malgré les avancées et les percées technologiques. Les colorants présents dans les eaux usées constituent une grave menace pour la santé humaine s'ils ne sont pas traités correctement, d'où l'importance de leur élimination.

Parmi les différentes techniques de traitement des eaux usées, l'adsorption est la technique la plus courante pour éliminer les différentes substances indésirables en raison de la souplesse de sa conception, de son fonctionnement et de sa rentabilité. On trouve dans la littérature de nombreux modèles théoriques qui permettent de décrire ce phénomène.

Cette partie de chapitre est consacré à la description des phénomènes régissant le mécanisme de la sorption et ses différentes isothermes.

I.1 Définition

L'adsorption est un phénomène qui décrit l'interaction entre deux phases différentes formant une couche d'interface par le transfert d'une molécule d'un fluide (liquide ou gaz) appelé adsorbat vers une surface solide appelé sorbant ou adsorbant. Cette couche est exprimée par deux types d'interactions : les interactions physiques et les interactions chimiques. Ce processus est généralement réversible, et le processus inverse est appelé désorption [119].

Les mécanismes d'adsorption comprennent principalement l'adsorption chimique correspondant à la formation de liaisons chimiques, l'adsorption physique liée à la force de van der Waals et l'échange d'ions (Figure I.1).

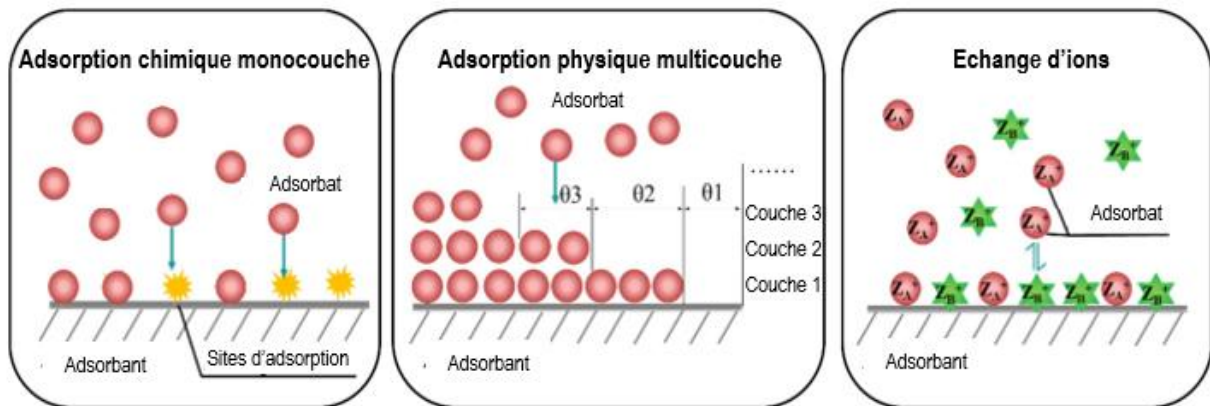


Figure I.1. Mécanismes possibles d'adsorption [120].

I.2 Description du mécanisme D'adsorption

L'adsorption est un processus physico-chimique qui implique généralement le transfert de masse d'adsorbat de la phase gazeuse ou liquide à la surface et/ou à l'interface de l'adsorbant.

En général, le processus d'adsorption se déroule en quatre étapes consécutives :

- 1- Diffusion en masse : généralement, la première étape de diffusion en vrac peut être ignorée si une agitation régulière est appliquée à la solution, car une distribution homogène de l'adsorbant et de l'adsorbat dans la solution peut diminuer l'impact de la résistance au transfert de masse.
- 2- Diffusion de film ou diffusion de masse externe : transport de la solution en masse vers la surface de l'adsorbant par diffusion à travers la couche limite,
- 3- Diffusion dans les pores ou diffusion intraparticulaire : diffusion de la surface externe dans les pores des adsorbants,
- 4- Réaction physique et/ou chimique : adsorption entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant [121].

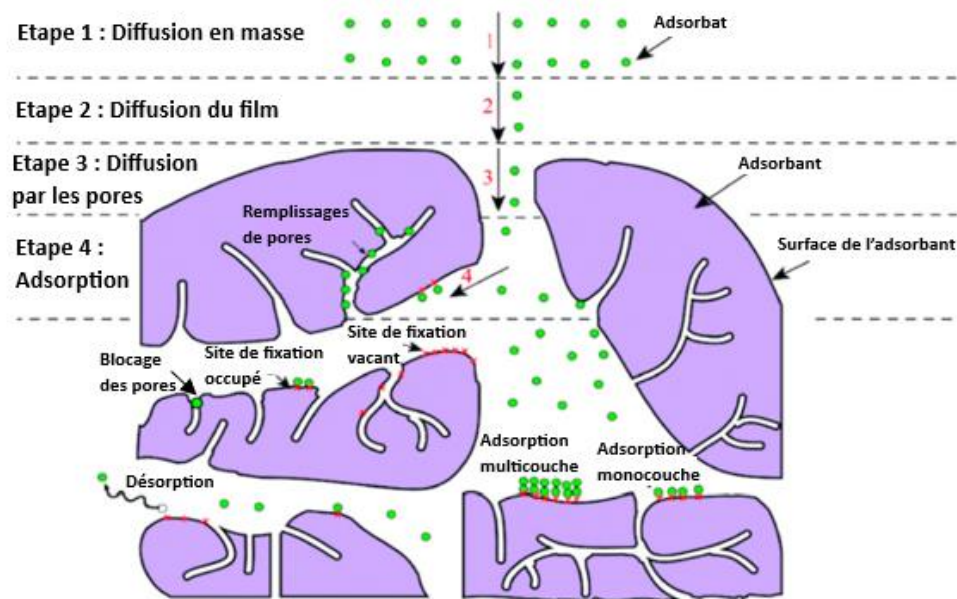


Figure I.2 Schéma d'un processus d'adsorption typique [121].

I.3 Les différents types d'adsorption

Il existe deux principes pour expliquer le mécanisme de la couche interfaciale qui décrit l'équilibre existant entre l'adsorbant et la phase de surface et selon la nature des interactions en jeu :

- **Adsorption physique ou physisorption** correspond à un phénomène où la force de Van der Waals entre le substrat et l'adsorbant est faible, sans altération de la structure chimique du substrat et de l'adsorbant.
- **Adsorption chimique ou chimisorption** se caractérise par la formation d'une liaison chimique entre le substrat et l'adsorbant, par réarrangement de la densité électronique entre l'adsorbant et le substrat, la nature de cette liaison est une liaison ionique ou une liaison covalente. Le tableaux I.1 résume les différences principales entre les deux types d'adsorption [122].

Tableau I.1 les différences principales entre les deux types d'adsorption [122].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals et l'attraction dipôle-dipôle	Liaison ionique forte, ou liaison covalente
Réversibilité	Process réversible	Principalement irréversible
Enthalpie	Faible (20 – 40 kJ/mol)	Supérieur à l'adsorption physique (40- 300 kJ/mol)
Cinétique	Rapide	Lente
Energie d'activation	N'exige pas une énergie d'activation élevée	Exigent une énergie d'activation élevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

I.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des graphiques expérimentaux utilisées pour (i) la caractérisation des solides poreux et (ii) la conception des processus d'adsorption industriels. Ils décrivent le cheminement de l'interaction d'un substrat depuis la solution en vrac jusqu'à la surface de l'adsorbat. Ces valeurs illustrent une corrélation entre la quantité de substrat adsorbé par unité de masse d'adsorbant, qui examine l'impact de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants [123].

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante [124] :

$$q = \left[\frac{C_i - C_e}{m} \right] * V \quad \text{I. 1}$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_i : Concentration initiale de soluté en (mg/l)

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)

V : volume du soluté en litre (L)

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

I.5 Classification des isothermes

Les analyses des équilibres d'adsorption débutent généralement par une classification des isothermes, qui est essentielle pour la modélisation théorique des phénomènes d'adsorption. La version moderne du système de classification de l'UICPA comprend six types d'isothermes pour les équilibres gaz-solide, comme le montre la figure I.3, basée sur une classification précédente de Brunauer qui avait cinq types d'isothermes, et qui couvre le comportement d'un grand nombre de systèmes d'adsorption.

L'isotherme de type I « s'approche d'une valeur limite » et est généralement utilisé pour décrire l'adsorption sur des adsorbants microporeux.

L'isotherme de types II et III décrivent l'adsorption sur des adsorbants macroporeux avec des interactions fortes et faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant respectivement.

L'isotherme de types IV et V représentent l'adsorption monocouche et multicouche plus la condensation capillaire ».

L'isotherme de type VI, qui n'était pas inclus dans la classification de Brunauer, illustre le fait que les isothermes d'adsorption peuvent comporter une ou plusieurs étapes [125].

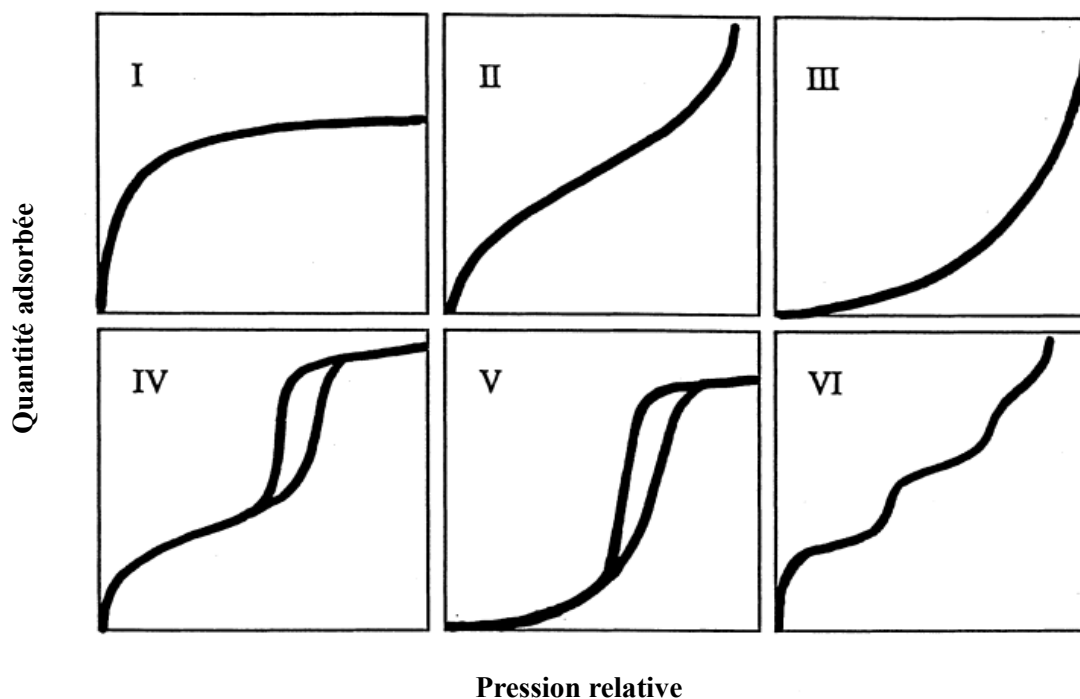


Figure I. 3 Classification UICPA des isothermes d'adsorption pour les équilibres gaz-solide [125].

D'après Giles et al, les isothermes d'adsorption ont été classées en quatre groupes principaux : L (type Langmuir), H (haute affinité), S (coopérative) et C (partition constante) (Figure I.4). La classification dépend de la partie inférieure de la courbe lorsque la solution d'adsorbat est très diluée.

- **Isotherme de type S** : indique une adsorption coopérative qui fonctionne lorsque l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est plus forte que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par conséquent, le regroupement des molécules d'adsorbat est favorisé à la surface car elles interagissent fortement entre elles qu'avec la surface.
- **Isotherme de type L** : indique une forte affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant, ce qui suggère une chimisorption. Ce type d'isotherme se produit lorsque l'interaction entre l'adsorbat et la solution est plus faible que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- **Isotherme de type H** : il s'agit d'un cas étendu de type L qui suggère une affinité extrêmement élevée de l'adsorbat pour l'adsorbant, ce qui signifie qu'en solution diluée, l'adsorbat est presque entièrement adsorbé.
- **Isotherme de type C** : indique une affinité proportionnelle constante des molécules d'adsorbat pour l'adsorbant et n'est toujours observée qu'à faible concentration d'adsorbat [126].

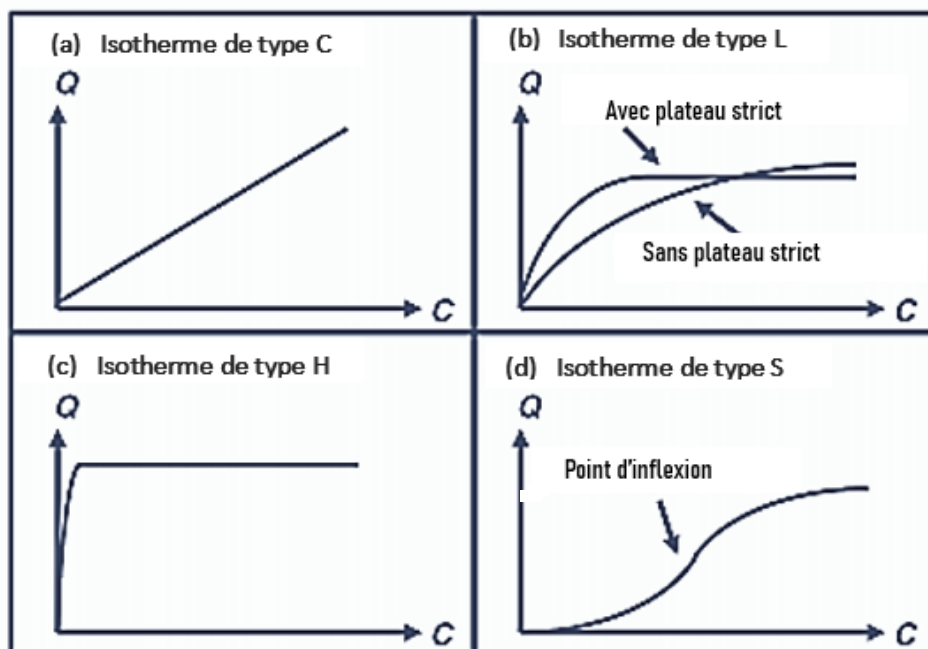


Figure I.4 Classes des isothermes d'après Giles et al (Liquide-solide) [126].

I.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques ont été proposés pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre, des relations non cinétiques, isothermes, traitées en général par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir et Freundlich.

I.6.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est le modèle d'isotherme le plus simple obtenu en 1916, initialement dérivé de l'étude de l'adsorption des gaz par les solides. Il décrit la couche d'adhésion unique sur la surface homogène, où l'attraction entre les molécules adsorbées sur l'adsorbat et les analytes non adsorbés dans la solution en masse diminue au fur et à mesure qu'ils s'éloignent de la surface de l'adsorbat (Figure I.5).

Une limitation de l'équation de Langmuir réside dans le fait qu'elle suppose que l'adsorption est monocouche et qu'il n'y a pas d'attraction entre les molécules à la surface de l'adsorbat. C'est pourquoi, ce modèle s'applique aux systèmes gazeux à faible concentration ou à faible pression [127].

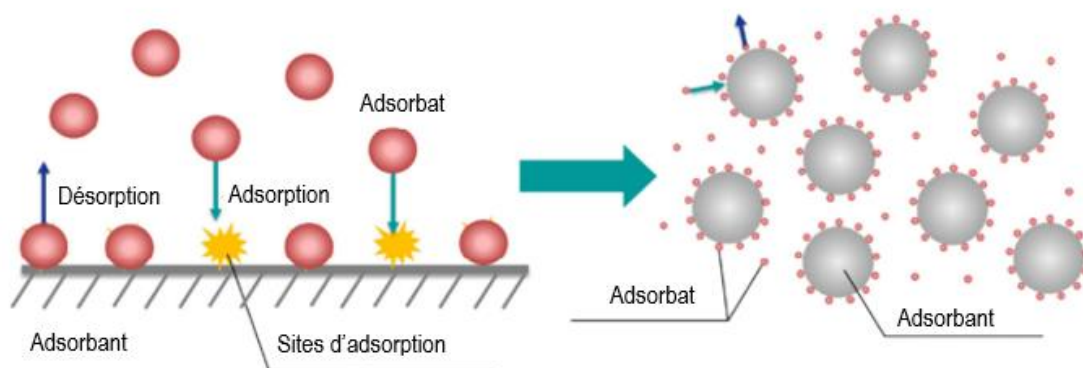


Figure I.5 Mécanismes d'adsorption révélés par le modèle isotherme de Langmuir [120].

L'isotherme de Langmuir est défini selon les équations mathématiques suivantes :

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{I. 2}$$

Où :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L) ;

K_L : coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg).

On peut écrire l'équation I.2 sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{I.3}$$

L'une des caractéristiques fondamentales du modèle d'isotherme de Langmuir peut être exprimée par une constante sans dimension appelée paramètre d'équilibre R_L qui est défini comme suit [128] :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L c_i} \quad \text{I.4}$$

La valeur de R_L indique que le comportement de l'isotherme est décrit comme une adsorption défavorable ($R_L > 1$), une adsorption linéaire ($R_L = 1$), aucune adsorption ($R_L = 0$) et une adsorption favorable ($0 < R_L < 1$), où C_i est la concentration initiale la plus élevée.

I.6.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un cas particulier de Langmuir, utilisé pour modéliser les multicouches adsorbées sur des surfaces hétérogènes ; il peut être expliqué par les équations suivantes [129] :

$$q_e = KF C_e^{1/n} \quad \text{I.5}$$

Où q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g), C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat en solution (mg/L) ; KF est la constante de l'isotherme de Freundlich, et n est l'intensité de l'adsorption.

La forme linéaire logarithmique de l'équation de Freundlich est donnée comme suit :

$$\ln q_e = \ln KF + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \text{I.6}$$

La structure de l'isotherme sera influencée par la valeur de $1/n$, qui traduit l'intensité d'adsorption, et pourra fournir des informations essentielles sur les mécanismes qui régulent

l'adsorption du composé sur l'adsorbant. On peut distinguer les cas suivants en fonction de la valeur de $1/n$ [130]:

- $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

I.7 Cinétique d'adsorption

La cinétique des processus d'adsorption fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers l'intérieur des particules adsorbants. Elle nous permet également de déterminer certains paramètres cinétiques, tels que la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

I.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Lagergren [131] a proposé ce modèle cinétique qui suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t respectivement.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{I.7}$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

L'intégration de l'équation I.7 donne l'expression suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{I.8}$$

La valeur de k_1 et de $\ln q_e$ peut être obtenue à partir de la pente et de l'ordonnée respectivement du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . Le fait de comparer les valeurs de q_e obtenues à partir des ordonnées des tracés avec celles obtenues expérimentalement, confirme que le processus d'adsorption est une réaction cinétique du premier ordre [132].

I.7.2 Modèle de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption sur deux sites de la surface est du pseudo-second ordre (certains auteurs l'appellent « modèle de Blanchard »), elle peut donc être expliquée par l'équation différentielle du second ordre suivante [133]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I.9}$$

Où :

K_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol/min).

En intégrant l'équation (I.9) entre les instants initiaux (à $t=0$, $q_t = 0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{I.10}$$

Pour tester cette isotherme, il suffit de représenter graphiquement t/q_t en fonction du temps de contact t et de noter le coefficient de détermination R^2 .

I.7.3 Modèle de la diffusion intraparticulaire

En général, le processus d'adsorption par les solides poreux se déroule en quatre étapes :

- 1) Transfert du soluté de la solution à la couche limite entourant la particule ;
- 2) Transfert du soluté de la couche limite à la surface de l'adsorbant ;
- 3) Transfert du soluté vers les sites adsorbants : Diffusion dans les micropores et macropores ;
- 4) Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : Adsorption, complexation et précipitation [132].

De nombreuses études se rapportant à cette approche cinétique de la diffusion intraparticulaire se basent généralement sur les travaux de Weber et Morris (1963) relatifs à l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif et montrent que la concentration d'adsorbant (C) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse selon l'équation suivante [134]:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad \text{I.11}$$

Avec :

K_{id} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}) ;

C : est l'ordonnée à l'origine ; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite.

I.8 Etude thermodynamique de l'adsorption

On peut facilement évaluer les paramètres thermodynamiques des processus d'adsorption, qui dépendent de la température. Il est nécessaire de prendre en compte les considérations thermodynamiques pour les expériences d'adsorption afin d'établir la spontanéité et la faisabilité de ces processus [135].

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) ont été estimés à l'aide des équations suivantes [136] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad \text{I.12}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{I.13}$$

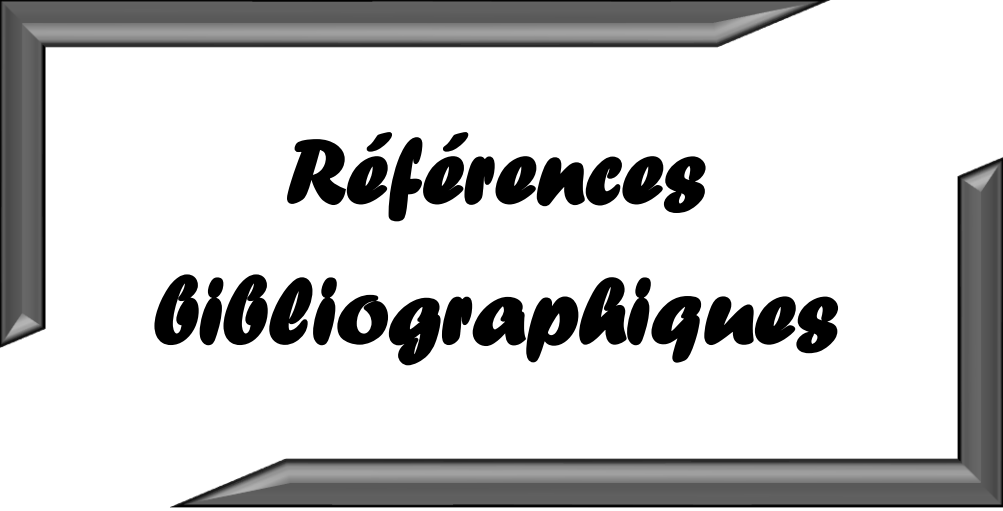
$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{I.14}$$

Avec : K : La constante d'équilibre ; T : température (K) ; R : La constante des gaz parfait (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹) ; ΔG° : l'enthalpie libre (KJ.mole⁻¹) ; ΔH° : variation de l'enthalpie (KJ.mole⁻¹) ; ΔS° : variation de l'entropie (J.mol⁻¹.K⁻¹).

I. Conclusion

L'adsorption joue un rôle important dans la remédiation environnementale et a reçu une attention significative à la fois dans la recherche scientifique et dans les applications commerciales.

Dans cette partie du chapitre, nous avons décrit les isothermes d'adsorption ainsi que les paramètres thermodynamiques et cinétiques, afin de déterminer leur influence sur le processus d'adsorption. Notre travail a consisté à étudier l'efficacité de la chitine dans l'adsorption de colorants anioniques tels que le Rouge Congo CR.



***Références
Bibliographiques***

- [1] S.-K. Kim, *Chitin and chitosan derivatives: advances in drug discovery and developments*. CRC press, 2013.
- [2] M. Rinaudo, “Chitin and chitosan: Properties and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 603–632, 2006.
- [3] P. K. Dutta, J. Dutta, and V. S. Tripathi, “Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications,” 2004.
- [4] C. Hatchett, “XVIII. Experiments and observations on shell and bone,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, no. 89, pp. 315–334, 1799.
- [5] H. Braconnot, “Sur la nature des champignons,” *Ann Chi*, vol. 79, pp. 265–304, 1881.
- [6] H. Braconnot, “Nouvelles recherches analytiques sur la nature des champignons, pour servir de suite à celles qui ont été insérés dans les tomes LXXIX et LXXX des Annales de chimie,” *Ann. Chim. Recl. Mémoires Concern. la Chim. les arts qui en dépendent spécialement la Pharm.*, vol. 31, pp. 237–270, 1813.
- [7] A. Odier, “Mémoire sur la composition chimique des parties cornées des insectes,” *Mem. Soc. Hist. Paris*, vol. 1, pp. 29–42, 1823.
- [8] G. Crini and C. Hatchett, “Historical review on chitin and chitosan biopolymers,” *Environ. Chem. Lett.*, no. Ilkewitsch 1908, 2019, doi: 10.1007/s10311-019-00901-0.
- [9] F. N. Hafdani and N. Sadeghinia, “A review on application of chitosan as a natural antimicrobial,” *Int. J. Pharmacol. Pharm. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 46–50, 2011.
- [10] C. P. Souza, B. C. Almeida, R. R. Colwell, and I. N. G. Rivera, “The importance of chitin in the marine environment,” *Mar. Biotechnol.*, vol. 13, pp. 823–830, 2011.
- [11] X. Yang *et al.*, “Cytotoxicity and wound healing properties of PVA/ws-chitosan/glycerol hydrogels made by irradiation followed by freeze–thawing,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 5, pp. 606–611, 2010.
- [12] K. Y. Zhu, H. Merzendorfer, W. Zhang, J. Zhang, and S. Muthukrishnan, “Biosynthesis, turnover, and functions of chitin in insects,” *Annu. Rev. Entomol.*, vol. 61, pp. 177–196, 2016.
- [13] A. Einbu, “Characterisation of chitin and a study of its acid-catalysed hydrolysis,” 2007.
- [14] M. Zuber, K. M. Zia, and M. Barikani, “Chitin and chitosan based blends, composites and nanocomposites,” *Adv. Nat. Polym. Compos. Nanocomposites*, pp. 55–119, 2013.
- [15] L. Bastiaens, L. Soetemans, E. D’Hondt, and K. Elst, “Sources of chitin and chitosan and their isolation,” *Chitin chitosan Prop. Appl.*, pp. 1–34, 2019.
- [16] K. Kurita, “Controlled functionalization of the polysaccharide chitin,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 1921–1971, 2001.
- [17] K. Kurita, “Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans,” *Mar. Biotechnol.*, vol. 8, pp. 203–226, 2006.

- [18] I. Aranaz *et al.*, “Functional characterization of chitin and chitosan,” *Curr. Chem. Biol.*, vol. 3, no. 2, pp. 203–230, 2009.
- [19] D. Raabe, C. Sachs, and P. Romano, “The crustacean exoskeleton as an example of a structurally and mechanically graded biological nanocomposite material,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 15, pp. 4281–4292, 2005.
- [20] S. Kaur and G. S. Dhillon, “The versatile biopolymer chitosan: potential sources, evaluation of extraction methods and applications,” *Crit. Rev. Microbiol.*, vol. 40, no. 2, pp. 155–175, 2014.
- [21] M. Bo *et al.*, “Isolation and identification of chitin in the black coral *Parantipathes larix* (Anthozoa: Cnidaria),” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 51, no. 1–2, pp. 129–137, 2012.
- [22] A. O. Borisanova, “Entoprocta (Kamptozoa),” *Handb. Zool. Misc. Invertebr. Berlin Gruyter*, pp. 111–162, 2018.
- [23] L. H. Hyman, “The occurrence of chitin in the lophophorate phyla,” *Biol. Bull.*, vol. 114, no. 1, pp. 106–112, 1958.
- [24] H. Ehrlich, “Chitin and collagen as universal and alternative templates in biomineralization,” *Int. Geol. Rev.*, vol. 52, no. 7–8, pp. 661–699, 2010.
- [25] H. Ehrlich *et al.*, “Identification and first insights into the structure and biosynthesis of chitin from the freshwater sponge *Spongilla lacustris*,” *J. Struct. Biol.*, vol. 183, no. 3, pp. 474–483, 2013.
- [26] F. A. Al Sagheer, M. A. Al-Sughayer, S. Muslim, and M. Z. Elsabee, “Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 2, pp. 410–419, 2009.
- [27] R. A. A. Muzzarelli, J. Boudrant, D. Meyer, N. Manno, M. DeMarchis, and M. G. Paoletti, “Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: A tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 2, pp. 995–1012, 2012.
- [28] C. Aumeier and D. Menzel, “Secretion in the diatoms,” *Secretions exudates Biol. Syst.*, pp. 221–250, 2012.
- [29] M. A. Rahman and J. Halfar, “First evidence of chitin in calcified coralline algae: New insights into the calcification process of *Clathromorphum compactum*,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 6162, 2014.
- [30] Y. Nemcova, “Detection of cell wall structural polysaccharides by cellulase-gold and chitinase-gold complexes,” 2003.
- [31] I. Maier, E. Parodi, R. Westermeier, and D. G. Müller, “*Maullinia ectocarpii* gen. et sp. nov. (Plasmodiophorea), an intracellular parasite in *Ectocarpus siliculosus* (Ectocarpales, Phaeophyceae) and other filamentous brown algae,” *Protist*, vol. 151, no. 3, pp. 225–

- 238, 2000.
- [32] M. Kaya, T. Baran, and M. Karaarslan, “A new method for fast chitin extraction from shells of crab, crayfish and shrimp,” *Nat. Prod. Res.*, vol. 29, no. 15, pp. 1477–1480, 2015.
- [33] M. Kaya *et al.*, “Comparison of physicochemical properties of chitins isolated from an insect (*Melolontha melolontha*) and a crustacean species (*Oniscus asellus*),” *Zoomorphology*, vol. 133, pp. 285–293, 2014.
- [34] M. Kaya, O. Seyyar, T. Baran, S. Erdoğan, and M. Kar, “A physicochemical characterization of fully acetylated chitin structure isolated from two spider species: With new surface morphology,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 65, pp. 553–558, 2014.
- [35] T. Kawahara, “Invasion into Japanese waters by the European barnacle *Balanus improvisus* Darwin,” *Nature*, vol. 198, no. 4877, p. 301, 1963.
- [36] A. Sombke and G. D. Edgecombe, “Morphology and evolution of Myriapoda,” *Arthropod Struct. Dev.*, vol. 43, no. 1, pp. 3–4, 2014.
- [37] V. Zargar, M. Asghari, and A. Dashti, “A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications,” *ChemBioEng Rev.*, vol. 2, no. 3, pp. 204–226, 2015.
- [38] S. Kaur and G. S. Dhillon, “Recent trends in biological extraction of chitin from marine shell wastes: a review,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 35, no. 1, pp. 44–61, 2015.
- [39] E. S. Abdou, K. S. A. Nagy, and M. Z. Elsabee, “Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 5, pp. 1359–1367, 2008.
- [40] M. Rhazi, J. Desbrieres, A. Tolaimate, A. Alagui, and P. Vottero, “Investigation of different natural sources of chitin: influence of the source and deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan,” *Polym. Int.*, vol. 49, no. 4, pp. 337–344, 2000.
- [41] N. H. Marei, E. Abd El-Samie, T. Salah, G. R. Saad, and A. H. M. Elwahy, “Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 82, pp. 871–877, 2016.
- [42] M. Kaya, S. Erdogan, A. Mol, and T. Baran, “Comparison of chitin structures isolated from seven Orthoptera species,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 72, pp. 797–805, 2015.
- [43] T. Spranghers *et al.*, “Nutritional composition of black soldier fly (*Hermetia illucens*) prepupae reared on different organic waste substrates,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 97, no. 8, pp. 2594–2600, 2017.
- [44] M. D. Finke, “Complete nutrient content of four species of feeder insects,” *Zoo Biol.*, vol. 32, no. 1, pp. 27–36, 2013.
- [45] H. Yu *et al.*, “Effect of venom from the jellyfish *Nemopilema nomurai* on the silkworm

- Bombyx mori L,” *Toxins (Basel)*, vol. 7, no. 10, pp. 3876–3886, 2015.
- [46] S. M. Holl, J. Schaefer, W. M. Goldberg, K. J. Kramer, T. D. Morgan, and T. L. Hopkins, “Comparison of black coral skeleton and insect cuticle by a combination of carbon-13 NMR and chemical analyses,” *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 292, no. 1, pp. 107–111, 1992.
- [47] T. Wu, S. Zivanovic, F. A. Draughon, and C. E. Sams, “Chitin and chitosan value-added products from mushroom waste,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 26, pp. 7905–7910, 2004.
- [48] T. Wu, S. Zivanovic, F. A. Draughon, W. S. Conway, and C. E. Sams, “Physicochemical properties and bioactivity of fungal chitin and chitosan,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 10, pp. 3888–3894, 2005.
- [49] W. Arbia, L. Arbia, L. Adour, and A. Amrane, “Chitin extraction from crustacean shells using biological methods—a review,” *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 51, no. 1, pp. 12–25, 2013.
- [50] D. Elieh-Ali-Komi and M. R. Hamblin, “Chitin and chitosan: production and application of versatile biomedical nanomaterials,” *Int. J. Adv. Res.*, vol. 4, no. 3, p. 411, 2016.
- [51] K. Mohan, T. Muralisankar, R. Jayakumar, and C. Rajeevgandhi, “A study on structural comparisons of α -chitin extracted from marine crustacean shell waste,” *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, vol. 2, p. 100037, 2021.
- [52] S.-O. Fernandez-Kim, *Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols*. Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, 2004.
- [53] A. Einbu, S. N. Naess, A. Elgsaeter, and K. M. Vårum, “Solution properties of chitin in alkali,” *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 5, pp. 2048–2054, 2004.
- [54] I. Younes and M. Rinaudo, “Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications,” *Mar. Drugs*, vol. 13, no. 3, pp. 1133–1174, 2015.
- [55] Y. S. Puvvada, S. Vankayalapati, and S. Sukhavasi, “Extraction of chitin from chitosan from exoskeleton of shrimp for application in the pharmaceutical industry,” *Int. Curr. Pharm. J.*, vol. 1, no. 9, pp. 258–263, 2012.
- [56] N. O. HK, “Preparation of chitin and chitosan,” *Chitin Handb.*, 1997.
- [57] J. Synowiecki, Z. E. Sikorski, and M. Naczka, “The activity of immobilized enzymes on different krill chitin preparations,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 23, no. 10, pp. 2211–2215, 1981.
- [58] H. K. No, S. P. Meyers, and K. S. Lee, “Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 37, no. 3, pp. 575–579, 1989.
- [59] S. Gopi, S. Thomas, and A. Pius, *Handbook of Chitin and Chitosan*. Elsevier, 2020.

- [60] S. Mao, X. Shuai, F. Unger, M. Simon, D. Bi, and T. Kissel, “The depolymerization of chitosan: effects on physicochemical and biological properties,” *Int. J. Pharm.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 45–54, 2004.
- [61] W. Yue, P. Yao, and Y. Wei, “Influence of ultraviolet-irradiated oxygen on depolymerization of chitosan,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 5, pp. 851–858, 2009.
- [62] S. Seo, J. M. King, and W. Prinyawiwatkul, “Simultaneous depolymerization and decolorization of chitosan by ozone treatment,” *J. Food Sci.*, vol. 72, no. 9, pp. C522–C526, 2007.
- [63] E. Belamie, A. Domard, and M. Giraud-Guille, “Study of the solid-state hydrolysis of chitosan in presence of HCl,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 35, no. 15, pp. 3181–3191, 1997.
- [64] N. C. Minh *et al.*, “Swelling-assisted reduction of chitosan molecular weight in the solid state using hydrogen peroxide,” *Polym. Bull.*, vol. 74, pp. 3077–3087, 2017.
- [65] G. Crini and E. Lichtfouse, “Chitin and chitosan: applications in food, agriculture, pharmacy, medicine and wastewater treatment. Sustainable Agriculture Review 36.” Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16581-9>, 2018.
- [66] M. Rinaudo, “Materials based on chitin and chitosan,” *Bio-Based Plast. Mater. Appl.*, pp. 63–87, 2013.
- [67] J. Kumirska, M. X. Weinhold, J. Thöming, and P. Stepnowski, “Biomedical activity of chitin/chitosan based materials—influence of physicochemical properties apart from molecular weight and degree of N-acetylation,” *Polymers (Basel)*, vol. 3, no. 4, pp. 1875–1901, 2011.
- [68] N. L. B. M. Yusof, L. Y. Lim, and E. Khor, “Preparation and characterization of chitin beads as a wound dressing precursor,” *J. Biomed. Mater. Res. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater.*, vol. 54, no. 1, pp. 59–68, 2001.
- [69] Y. Le, S. C. Anand, and A. R. Horrocks, “Recent developments in fibres and materials for wound management,” 1997.
- [70] C. Jarry, C. Chaput, A. Chenite, M. Renaud, M. Buschmann, and J. Leroux, “Effects of steam sterilization on thermogelling chitosan-based gels,” *J. Biomed. Mater. Res. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.*, vol. 58, no. 1, pp. 127–135, 2001.
- [71] C. E. Kast, W. Frick, U. Losert, and A. Bernkop-Schnürch, “Chitosan-thioglycolic acid conjugate: a new scaffold material for tissue engineering?,” *Int. J. Pharm.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 183–189, 2003.
- [72] Y. Zhang and M. Zhang, “Synthesis and characterization of macroporous chitosan/calcium phosphate composite scaffolds for tissue engineering,” *J. Biomed. Mater. Res. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.*, vol. 55, no. 3, pp. 304–312, 2001.

- [73] Z. Zhong *et al.*, “Synthesis and antifungal properties of sulfanilamide derivatives of chitosan,” *Carbohydr. Res.*, vol. 342, no. 16, pp. 2390–2395, 2007.
- [74] Z. Limam, S. Selmi, S. Sadok, and A. El Abed, “Extraction and characterization of chitin and chitosan from crustacean by-products: Biological and physicochemical properties,” *African J. Biotechnol.*, vol. 10, no. 4, pp. 640–647, 2011.
- [75] S.-L. Wang and J.-R. Hwang, “Microbial reclamation of shellfish wastes for the production of chitinases,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 28, no. 4–5, pp. 376–382, 2001.
- [76] P.-J. Chien, F. Sheu, and H.-R. Lin, “Quality assessment of low molecular weight chitosan coating on sliced red pitayas,” *J. Food Eng.*, vol. 79, no. 2, pp. 736–740, 2007.
- [77] Y.-J. Jeon, J. Y. V. A. Kamil, and F. Shahidi, “Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, no. 18, pp. 5167–5178, 2002.
- [78] G. U. O. Tsai, W.-H. Su, H.-C. Chen, and C.-L. Pan, “Antimicrobial activity of shrimp chitin and chitosan from different treatments,” *Fish. Sci.*, vol. 68, no. 1, pp. 170–177, 2002.
- [79] S. H. Kim, H. K. No, and W. Prinyawiwatkul, “Effect of molecular weight, type of chitosan, and chitosan solution pH on the shelf-life and quality of coated eggs,” *J. Food Sci.*, vol. 72, no. 1, pp. S044–S048, 2007.
- [80] F. Shahidi and R. Abuzaytoun, “Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, production, applications, and health effects,” *Adv. Food Nutr. Res.*, vol. 49, no. 4526, pp. 49003–49008, 2005.
- [81] J. Liu, J. Zhang, and W. Xia, “Hypocholesterolaemic effects of different chitosan samples in vitro and in vivo,” *Food Chem.*, vol. 107, no. 1, pp. 419–425, 2008.
- [82] P. Morganti, “37 Chitin Nanofibrils and Their Derivatives as Cosmeceuticals,” *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides Their Deriv.*, p. 531, 2010.
- [83] P. Morganti *et al.*, “A phosphatidylcholine hyaluronic acid chitin–nanofibrils complex for a fast skin remodeling and a rejuvenating look,” *Clin. Cosmet. Investig. Dermatol.*, pp. 213–220, 2012.
- [84] R. A. A. Muzzarelli, “Some modified chitosan and their niche applications,” *Chitin Handb.*, pp. 47–52, 1997.
- [85] E. Guibal, M. Van Vooren, B. A. Dempsey, and J. Roussy, “A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 11, pp. 2487–2514, 2006.
- [86] G. Crini, “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 38–70, 2005.
- [87] T. K. Saha, S. Karmaker, H. Ichikawa, and Y. Fukumori, “Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxy-1, 1'-azonaphthalene-3, 4', 6-trisulfonate adsorption onto chitosan,”

- J. Colloid Interface Sci.*, vol. 286, no. 2, pp. 433–439, 2005.
- [88] E. Guibal, “Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 43–74, 2004.
- [89] J. P. Thome and Y. V Daele, “Adsorption of Polychlorinated Biphenyls (PCB) on Chitosan and Application to Decontamination of Polluted Stream Waters’ in Chitin in Nature and Technology,(Muzzarelli, RAA, Jeuniaux, C., Gooday, GW, eds).” Plenum Press, New York, USA, 1986.
- [90] H. K. No and S. P. Meyers, “Application of chitosan for treatment of wastewaters,” *Rev. Environ. Contam. Toxicol. Contin. Residue Rev.*, pp. 1–27, 2000.
- [91] R. Crisafully, M. A. L. Milhome, R. M. Cavalcante, E. R. Silveira, D. De Keukeleire, and R. F. Nascimento, “Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 4515–4519, 2008.
- [92] M. Weltrowski, B. Martel, and M. Morcellet, “Chitosan N-benzyl sulfonate derivatives as sorbents for removal of metal ions in an acidic medium,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 4, pp. 647–654, 1996.
- [93] T. R. Sridhari and P. K. Dutta, “Synthesis and characterization of maleilated chitosan for dye house effluent,” 2000.
- [94] Y. Zhong, J. Cai, and L.-N. Zhang, “A review of chitin solvents and their dissolution mechanisms,” *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 38, pp. 1047–1060, 2020.
- [95] M. Maddaloni, I. Vassalini, and I. Alessandri, “Green routes for the development of chitin/chitosan sustainable hydrogels,” *Sustain. Chem.*, vol. 1, no. 3, pp. 325–344, 2020.
- [96] P. Liu *et al.*, “Unexpected selective alkaline periodate oxidation of chitin for the isolation of chitin nanocrystals,” *Green Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 745–751, 2021.
- [97] H. El Knidri, R. Belaabed, A. Addaou, A. Laajeb, and A. Lahsini, “Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 120, pp. 1181–1189, 2018.
- [98] W. Zhang *et al.*, “Superfine grinding induced amorphization and increased solubility of α -chitin,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 237, p. 116145, 2020.
- [99] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, “Deep eutectic solvents (DESs) and their applications,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, 2014.
- [100] B. B. Hansen *et al.*, “Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 121, no. 3, pp. 1232–1285, 2020.
- [101] M. Zdanowicz, K. Wilpiszewska, and T. Szychaj, “Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 200, pp. 361–380, 2018.

- [102] M. Feng *et al.*, “Direct conversion of shrimp shells to O-acylated chitin with antibacterial and anti-tumor effects by natural deep eutectic solvents,” *Green Chem.*, vol. 21, no. 1, pp. 87–98, 2019.
- [103] S. Hong *et al.*, “Choline chloride-zinc chloride deep eutectic solvent mediated preparation of partial O-acetylation of chitin nanocrystal in one step reaction,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 220, pp. 211–218, 2019.
- [104] W.-C. Huang, D. Zhao, N. Guo, C. Xue, and X. Mao, “Green and facile production of chitin from crustacean shells using a natural deep eutectic solvent,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 66, no. 45, pp. 11897–11901, 2018.
- [105] P. Zhou *et al.*, “Selectivity of deproteinization and demineralization using natural deep eutectic solvents for production of insect chitin (*Hermetia illucens*),” *Carbohydr. Polym.*, vol. 225, p. 115255, 2019.
- [106] M. Sharma, C. Mukesh, D. Mondal, and K. Prasad, “Dissolution of α -chitin in deep eutectic solvents,” *Rsc Adv.*, vol. 3, no. 39, pp. 18149–18155, 2013.
- [107] X. Wang, P. Zhou, X. Lv, and Y. Liang, “Insight into the structure-function relationships of the solubility of chitin/chitosan in natural deep eutectic solvents,” *Mater. Today Commun.*, vol. 27, p. 102374, 2021.
- [108] F. A. Vicente, B. Bradić, U. Novak, and B. Likozar, “ α -Chitin dissolution, N-deacetylation and valorization in deep eutectic solvents,” *Biopolymers*, vol. 111, no. 5, p. e23351, 2020.
- [109] F. A. Vicente, M. Huš, B. Likozar, and U. Novak, “Chitin deacetylation using deep eutectic solvents: ab initio-supported process optimization,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 10, pp. 3874–3886, 2021.
- [110] C. Mukesh, D. Mondal, M. Sharma, and K. Prasad, “Choline chloride–thiourea, a deep eutectic solvent for the production of chitin nanofibers,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 103, pp. 466–471, 2014.
- [111] Y. Yuan, S. Hong, H. Lian, K. Zhang, and H. Liimatainen, “Comparison of acidic deep eutectic solvents in production of chitin nanocrystals,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 236, p. 116095, 2020.
- [112] P. Zhu, Z. Gu, S. Hong, and H. Lian, “One-pot production of chitin with high purity from lobster shells using choline chloride–malonic acid deep eutectic solvent,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 177, pp. 217–223, 2017.
- [113] Y. Gu and F. Jérôme, “Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 1127–1138, 2010.
- [114] A. Wolfson, G. Litvak, C. Dlugy, Y. Shotland, and D. Tavor, “Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 30, no. 1, pp. 78–81, 2009.

- [115] R. Devi and R. Dhamodharan, “Pretreatment in Hot Glycerol for Facile and Green Separation of Chitin from Prawn Shell Waste,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 846–853, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03195.
- [116] C. Liu, G. Wang, W. Sui, L. An, and C. Si, “Preparation and characterization of chitosan by a novel deacetylation approach using glycerol as green reaction solvent,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 6, pp. 4690–4698, 2017.
- [117] J. Zhang *et al.*, “Base-free preparation of low molecular weight chitin from crab shell,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 190, pp. 148–155, 2018.
- [118] S. Hong, Q. Yang, Y. Yuan, L. Chen, Y. Song, and H. Lian, “Sustainable co-solvent induced one step extraction of low molecular weight chitin with high purity from raw lobster shell,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 205, pp. 236–243, 2019.
- [119] A. Dąbrowski, “Adsorption—from theory to practice,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001.
- [120] J. Wang and X. Guo, “Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,” *ECSN*, p. 127279, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [121] H. N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, and H.-P. Chao, “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review,” *Water Res.*, vol. 120, pp. 88–116, 2017.
- [122] M. Alaqarbeh, “Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review,” *RHAZES Green Appl. Chem.*, vol. 13, pp. 43–51, 2021.
- [123] V. Bolis, “Fundamentals in adsorption at the solid-gas interface. Concepts and thermodynamics,” *Calorim. Therm. methods Catal.*, pp. 3–50, 2013.
- [124] B. A. Bhanvase, A. Veer, S. R. Shirsath, and S. H. Sonawane, “Ultrasound assisted preparation, characterization and adsorption study of ternary chitosan-ZnO-TiO₂ nanocomposite: Advantage over conventional method,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 52, pp. 120–130, 2019.
- [125] J. U. Keller and R. Staudt, “Adsorption isotherms,” *Gas Adsorpt. Equilibria Exp. Methods Adsorpt. Isotherms*, pp. 359–413, 2005.
- [126] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974.
- [127] E. F. Covelo, F. A. Vega, and M. L. Andrade, “Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 419–430, 2007.
- [128] R. S. Juang, F. C. Wu, and R. L. Tseng, “The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions,” *Environ. Technol.*, vol. 18, no. 5, pp. 525–531, 1997.

- [129] D. M. Manohar, B. F. Noeline, and T. S. Anirudhan, “Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 31, no. 3–4, pp. 194–206, 2006.
- [130] H. Aksas, “Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des métaux lourds par l’utilisation des adsorbants naturels.” Université de Boumerdès-M’hamed Bougara, 2013.
- [131] S. Lagergren, “Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe,” 1898.
- [132] M. Benjelloun, Y. Miyah, G. Akdemir, F. Zerrouq, and S. Lairini, “Recent Advances in Adsorption Kinetic Models : Their Application to Dye Types,” *Arab. J. Chem.*, vol. 14, no. 4, p. 103031, 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103031.
- [133] P. Naderi, M. Shirani, A. Semnani, and A. Goli, “Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with Centaurea stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 163, pp. 372–381, 2018.
- [134] W. J. Weber Jr and J. C. Morris, “Kinetics of adsorption on carbon from solution,” *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, no. 2, pp. 31–59, 1963.
- [135] S. K. Thaligari, V. C. Srivastava, and B. Prasad, “Adsorptive desulfurization by zinc-impregnated activated carbon: characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 18, pp. 1021–1030, 2016.
- [136] M. Auta and B. H. Hameed, “Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue,” *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 352–361, 2014.

CHAPITRE II



***Matériels et
Méthodes***

II. Introduction

Ce chapitre décrit le matériel utilisé et les différentes méthodes et techniques expérimentales. La préparation des coquilles de crevettes, les protocoles d'extraction, les principes et les paramètres d'étude de chaque technique analytique sont présentés, à savoir SEM, FTIR, DRX et UV, ainsi que la valorisation de la chitine préparée, notamment dans le domaine du traitement de l'eau.

II.1 Matière première

Dans cette étude, Les carapaces de crevettes collectées dans les déchets de restaurants (Skikda, Algérie) sont lavées soigneusement à l'eau du robinet et séchées à température ambiante (Figure II.1). Elles sont ensuite réduites en poudre fine à l'aide d'un broyeur domestique, avec une granulométrie moyenne de 50 μm .



Figure II.1 Les carapaces de crevettes.

II.2 Réactifs

Les réactifs employés pour la préparation de la chitine incluent : de l'hydroxyde de sodium, une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 %, du LiCl (BIOCHEM Chemopharma, France), de l'acide citrique (avec une masse molaire de 210,14 g/mol), du glycérol à 99 % (CHEM-LAB, Belgique), de l'acide chlorhydrique à 37 % (HCl), du N,N-diméthylacétamide à 99,5 % (LOBA Chemie PVT.LTD, Inde), le réactif de Bradford (SIGMA-ALDRICH, UK) et le colorant Rouge de Congo CR (BIOCHEM Chemopharma, France). Tous ces réactifs ont été utilisés sans subir de purification supplémentaire.

II.3. Méthodes d'extraction de la chitine

II.3.1 Extraction selon l'Approche Verte

Dans le cadre du concept de chimie verte, l'extraction en une étape de la chitine des carapaces de crevettes a été réalisée selon la méthode de Hong et al., avec de légères modifications [1]. La poudre de carapace de crevette a été directement dissoute dans un co-solvant, mélange de glycérol et d'acide (acide chlorhydrique ou acide citrique soit CGH et CGAC respectivement) dans un rapport massique de 1:10, à des concentrations allant de 5 % à 9 % pendant 2 heures à différentes températures. Les conditions opératoires pour l'extraction de la chitine en utilisant cette approche verte sont résumées dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : les conditions opératoires de l'extraction de la chitine par le Co-solvant.

<i>CODE D'échantillon</i>	<i>Température de réaction (°C)</i>	<i>Concentration d'acide (%)</i>	<i>Temps (h)</i>
<i>CGH 5%</i>	90	5	2
<i>CGH 7%</i>	90	7	2
<i>CGH 9%</i>	90	9	2
<i>T-CGH 7%</i>	120	7	2
<i>CGAC5%</i>	120	7	2
<i>CGAC7%</i>	120	9	2
<i>CGAC9%</i>	90	7	2
<i>T-CGAC7%</i>	120	7	2

➤ Récupération du CO-solvant

Le solvant résultant après l'extraction du polymère a d'abord été dilué en ajoutant de l'eau distillée (1 :1 p/p) pour réduire la viscosité.

Le mélange a été centrifugé à 7000 tr/min pendant 5 minutes pour obtenir le surnageant, qui a ensuite été concentré à l'aide d'une étuve ventilée à 70°C pendant 12 heures.



Figure II. 2 Extraction de la chitine en une seule étape.



Figure II.3 Centrifugeuse.

II.3.2 Extraction chimique

Contrairement à la chitine extraite précédemment, l'extraction acide/alcaline par la méthode conventionnelle (nommée CH-C) a été réalisée en deux étapes selon Percot et al. [2] :

- La déminéralisation, 30 g d'échantillons ont été traités avec une solution de HCl 1 M (300 ml) pendant 1 h à température ambiante. Ensuite, les échantillons déminéralisés ont été collectés par centrifugation, puis lavage à l'eau distillée jusqu'à neutralité.
- La déprotéinisation a été effectuée en traitant l'échantillons prélevés avec une solution de NaOH 2,5 M (600 ml) pendant 3 h à 90 ° C. La résultante la chitine a été lavée avec de l'eau distillée et séchée dans un four à vide.

II.3.3 Décoloration de la chitine

La chitine extraite a ensuite été soumise à un processus de décoloration en utilisant 10 % de H₂O₂ à 80 °C pendant 90 minutes, avec un rapport de poids solide/solution de 1:30. Après chaque étape, les échantillons ont été recueillis par centrifugation, lavés à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH modéré, puis séchés dans une étuve à 100 °C (Figure II.4).

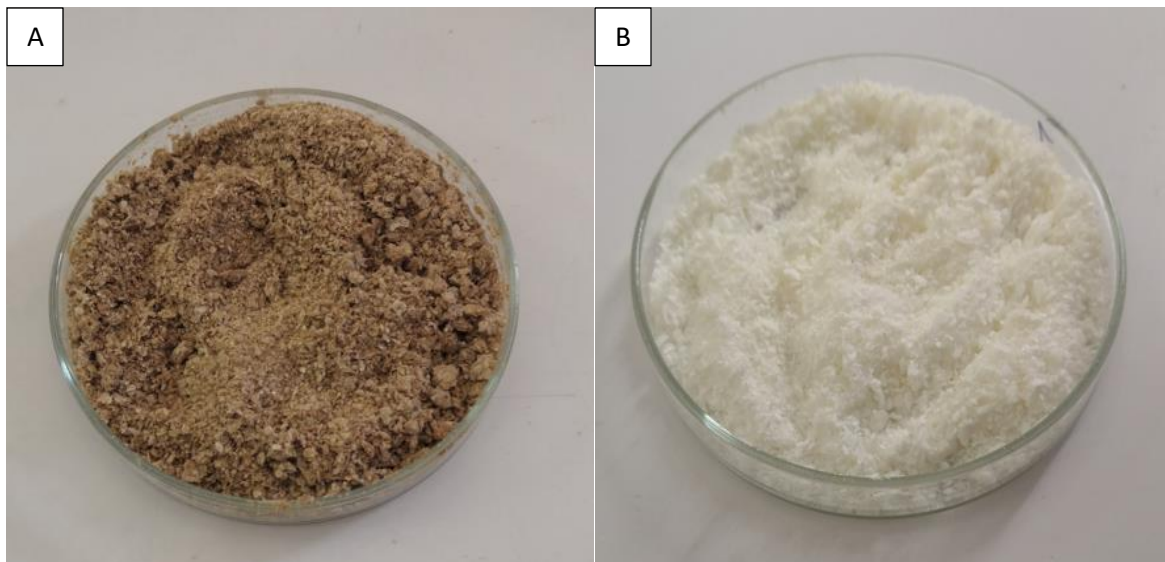


Figure II.4 A/ chitine extraire avant décoloration, B/ chitine extraire après décoloration.

Les processus utilisés sont résumés dans la figure II.5 ci- dessous.

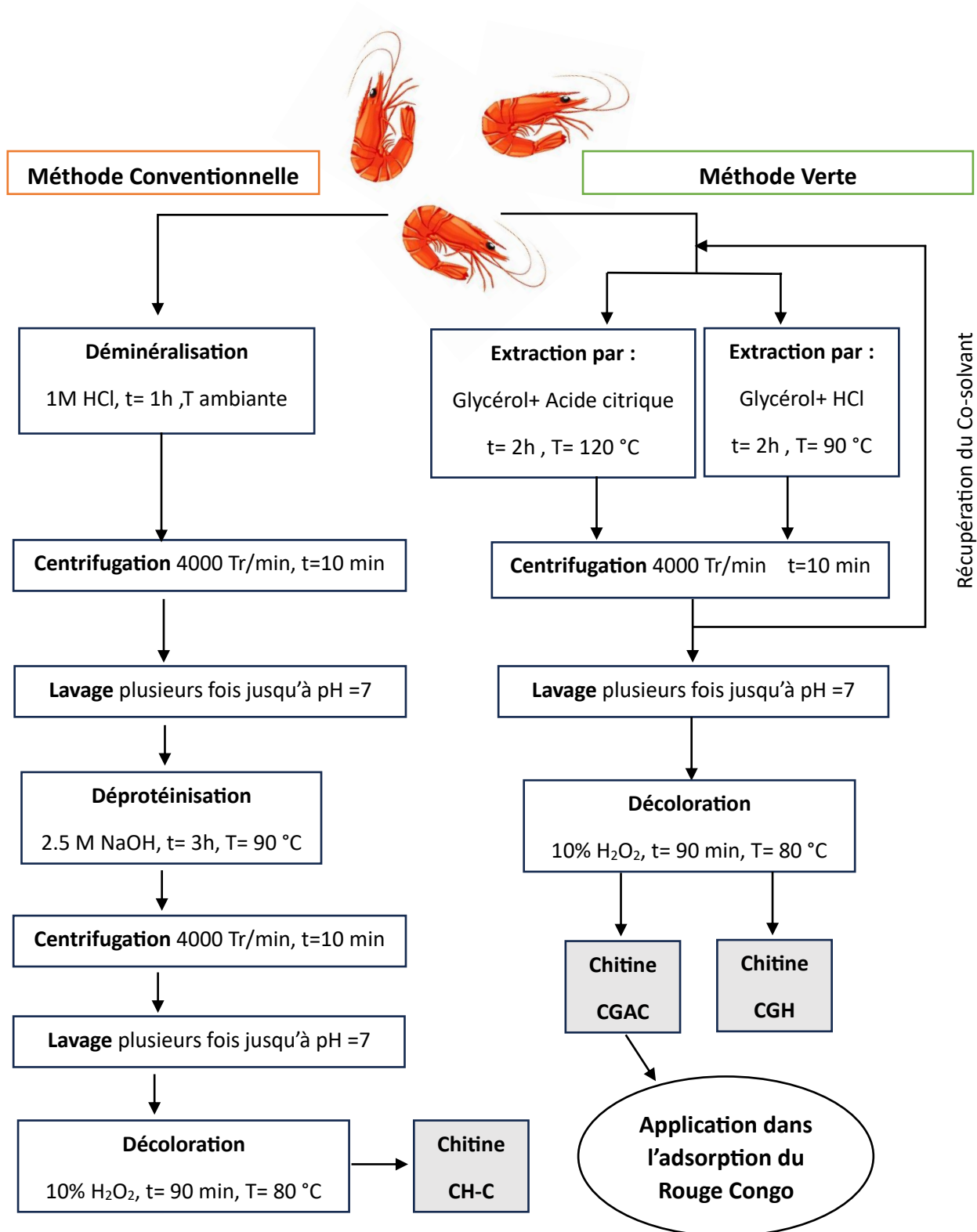


Figure II.5 Schéma représentant le protocole d'extraction de la chitine.

II.4 Méthodes de caractérisation

II.4.1 Composition chimique de la chitine

II.4.1.1 La teneur en eau et en cendre

Les teneurs en eau et en cendres ont été déterminées en soumettant les échantillons à un processus en deux étapes. Dans un premier temps, les échantillons ont été chauffés dans une étuve pendant 24 heures à 105°C. Ensuite, les mêmes échantillons ont été traités dans un four à moufle pendant 5 heures à 700°C, selon une procédure décrite dans un rapport précédent de Sajomsang & Gonil [3].

Une fois le premier séchage effectué, nous avons déterminé la teneur en eau en calculant le pourcentage de perte de poids par rapport au poids initial de l'échantillon, à l'aide de l'équation suivante :

$$w\% = \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{humide}} * 100 \quad \text{II.1}$$

Où m_{humide} et $m_{sèche}$ sont les masses de l'échantillon avant et après le séchage à l'étuve, respectivement.

La teneur en cendres a été déterminée après le second séchage dans un four à moufle en calculant le pourcentage de résidus de cendres par rapport au poids initial de l'échantillon non humidifié.

$$Cendre\% = \frac{m_{cendre}}{m_{sèche}} * 100 \quad \text{II.2}$$

II.4.1.2 La teneur en protéine

La teneur en protéines des échantillons a été évaluée à l'aide d'un test chimique qualitatif (test de Biuret), comme indiqué dans les travaux antérieurs de Devi et Dhamodharan [4], et d'un test quantitatif par la méthode Bradford [5].

➤ Test Biuret

La méthode du biuret est un test chimique qualitatif basée sur la réaction entre les ions cuivre (II) et les groupes amines des liaisons peptidiques des protéines à doser, en milieu alcalin (Figure II.6). Ce dosage est adapté aux polypeptides comportant au moins trois liaisons peptidiques (trois acides aminés), de manière à ce qu'un complexe puisse se former. Cette réaction produit une coloration bleu-violet, proportionnelle au nombre de liaisons peptidiques impliquées dans la réaction, et donc à la concentration totale en protéines dans

le milieu. Le réactif colorant utilisé est le réactif de Gornall, composé de sulfate de cuivre pour donner à la solution sa couleur bleue, d'hydroxyde de sodium pour rendre le milieu basique, de tartrate double de sodium et de potassium pour piéger les ions Cu^{2+} et empêcher leur précipitation, et d'iodure de potassium pour empêcher la réduction des ions cuivriques.

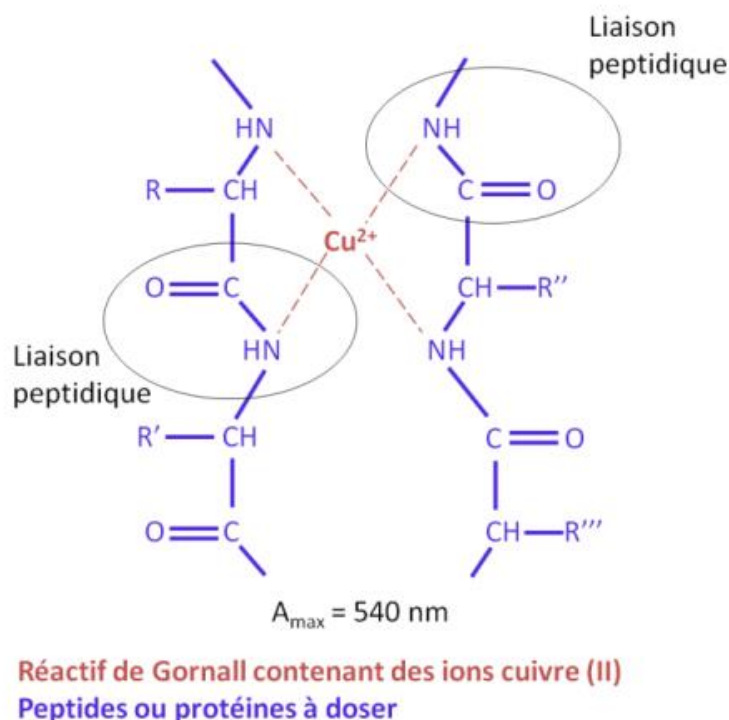


Figure II.6 Schéma de la réaction de biuret de l'ion cuivre (II) avec les liaisons peptidiques des protéines à doser [6].

Les principaux avantages de cette méthode sont sa rapidité d'exécution et son bas coût. En revanche, elle est peu sensible puisqu'elle possède une limite de quantification élevée (de l'ordre du mg/mL) et ne peut donc être appliquée que pour des échantillons très concentrés en protéines. De plus, des problèmes d'interférences avec d'autres substances que les protéines d'intérêt peuvent fausser les résultats de dosage (lipides, bilirubine, hémoglobine, dextran, citrate, tris, acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), etc.) [6].

Le test est réalisé en ajoutant 20 mg de l'échantillon de chitine dans 2 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 1% suivi de l'ajout de 1 ml de solution de sulfate de cuivre (II) à 1 %. On obtient ainsi un changement de couleur de la solution de sulfate de cuivre, qui devient violette. [4].

➤ La méthode de Bradford

La méthode de fixation des protéines au bleu de Coomassie ou méthode Bradford pour la détermination quantitative des protéines a été introduite pour la première fois par Marion M. Bradford en 1976 [5], et est encore utilisée dans certains travaux aujourd'hui [7].

Cette méthode consiste à mettre en contact un colorant appelé bleu de Coomassie (bleu brillant de Coomassie G-250) avec l'échantillon de protéine à analyser. Dans son état anionique, le bleu de Coomassie est rouge, avec un maximum d'absorption à 465 nm. Une fois le colorant mélangé aux protéines, un complexe se forme sur les chaînes latérales basiques et aromatiques des acides aminés, et le bleu de Coomassie est visible sous sa forme cationique bleue, avec un maximum d'absorption à 595 nm (figure II.7).

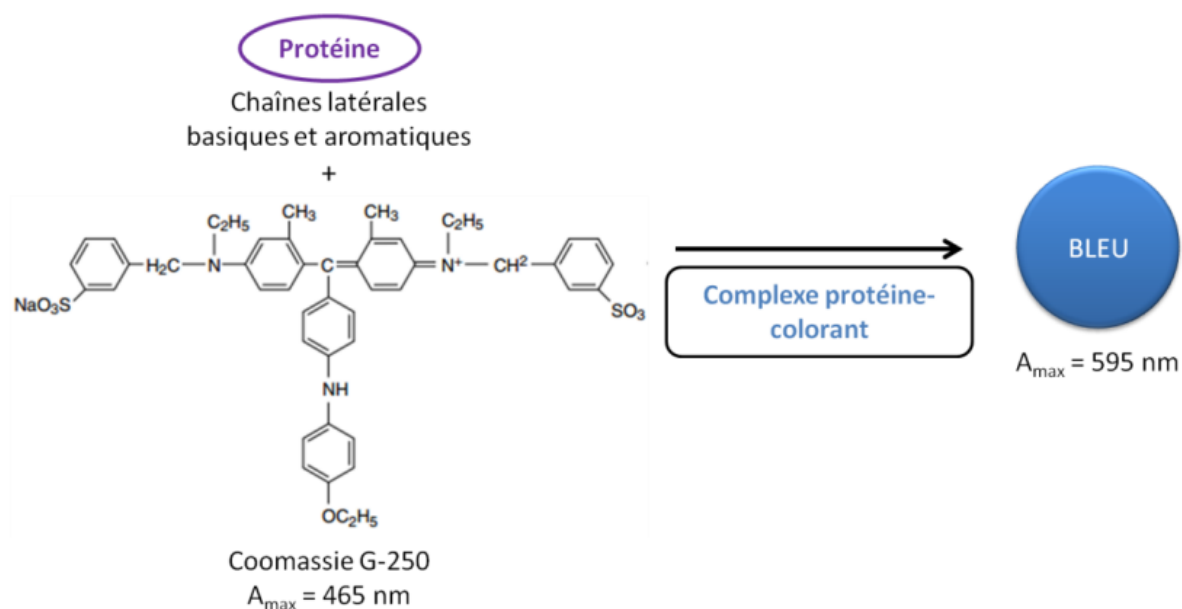


Figure II.7 Schéma de la réaction de la méthode de Bradford [6].

La quantité de protéines présentes dans l'échantillon est proportionnelle à l'intensité de la coloration bleue. Cette complexation est très rapide (quelques minutes) et stable dans le temps (environ une heure), ce qui la rend facile à mettre en œuvre. La mesure de l'absorbance du colorant par spectrophotométrie UV à 595 nm permet d'établir une droite d'étalonnage selon la relation de Beer-Lambert et de déterminer la concentration totale en protéines d'un échantillon donné [5], [6].

La présente méthode est plus sensible, avec une limite de quantification dans la gamme des $\mu\text{g/ml}$. Cependant, la linéarité de l'intensité de la coloration est observée sur une gamme étroite de concentrations et diminue significativement pour des concentrations de l'ordre du mg/ml . Il

est donc nécessaire de diluer les échantillons de protéines avant le dosage. Les interférences avec les cations ou les hydrates de carbone sont peu nombreux.

Toutefois, des interférences sont observées en présence d'agents tampons et de détergents fortement alcalins (dodecyl sulfate de sodium, Triton X-100, détergents pour verrerie). En outre, cette méthode n'est pas applicable aux peptides de faible poids moléculaire, en raison des variations importantes de la réponse [5], [6], [8].

➤ **Procédure opératoire :**

1- Pour préparer le réactif de Bradford, on dissout 100 mg de Coomassie Brilliant Blue G-250 dans 50 ml d'éthanol à 95 %, puis on ajoute 100 ml d'acide phosphorique à 85 % (p/v). On dilue le mélange à 1 litre une fois que le colorant est complètement dissous, puis on le filtre juste avant utilisation.

2- On prétraite un échantillon de chitine (0,05 g) en ajoutant 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 5 %, puis on chauffe et on agite le mélange à 95 °C pendant 2,5 h pour extraire les protéines solubles [9]

3- Si nécessaire, on dilue l'échantillon de chitine pour obtenir entre 5 et 100 µg de protéines dans au moins un tube à essai contenant 100 µl d'échantillon.

4- On prépare des étalons contenant une gamme de 5 à 100 microgrammes de protéines (albumine ou gamma globuline recommandées) dans un volume de 100 µl.

5- On ajoute 1 ml de réactif colorant à chaque tube et on incube pendant 5 min.

6- On mesure l'absorbance des étalons ainsi que de l'échantillon de chitine à l'aide d'un spectrophotomètre UV 1900 i à 595 nm.

Il est important de souligner que le réactif de Bradford doit être de couleur marron clair. Il peut être nécessaire de répéter la filtration pour débarrasser le réactif des composants bleus.

II.4.1.3 Le taux de récupération et la Pureté de la chitine

Le pourcentage de rendement ou le taux de récupération du produit a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$y\% = \frac{m_{produit}}{m_{carapace}} * 100 \quad \text{II.3}$$

Où m produit est la masse de chitine extraite et m carapace est la masse de poudre de carapace de crevette utilisée.

La pureté de la chitine est définie comme le pourcentage de poids de la matière extraite qui ne contient pas de CaCO_3 ou de protéines selon Feng et al [10].

Nous avons calculé le pourcentage de pureté à l'aide de la formule suivante :

$$P\% = 100 - \text{Cendres \%} - \text{protéines \%} - \text{eau \%} \quad \text{II.4}$$

II.4.1.4 Viscosité (poids moléculaire moyen M_v)

Les mesures de viscosité de la solution de chitine préparé à 5% LiCl/DMAc [9], [11] ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire Ubbelohde à 25 °C (Figure II.8). La masse moléculaire moyenne (M_v) a été calculée à partir de la viscosité intrinsèque. Les données de viscosité résultantes ont été utilisées dans l'équation de Mark-Houwink-Sakurada, qui permettait d'obtenir la masse moléculaire de la chitine allant de 80 à 710 KDa.

$$[\eta] = kM_v^\alpha \quad \text{II.5}$$

Avec :

η : la viscosité intrinsèque de la solution de la chitine.

M_v : la masse moléculaire moyenne de la chitine en KDa.

α et K : sont des constantes empiriques valables pour un système polymère-solvant spécifique à une température donnée, Les paramètres utilisés sont $\alpha = 0.95$ et $K = 7.6 \times 10^{-5}$ dl/g.

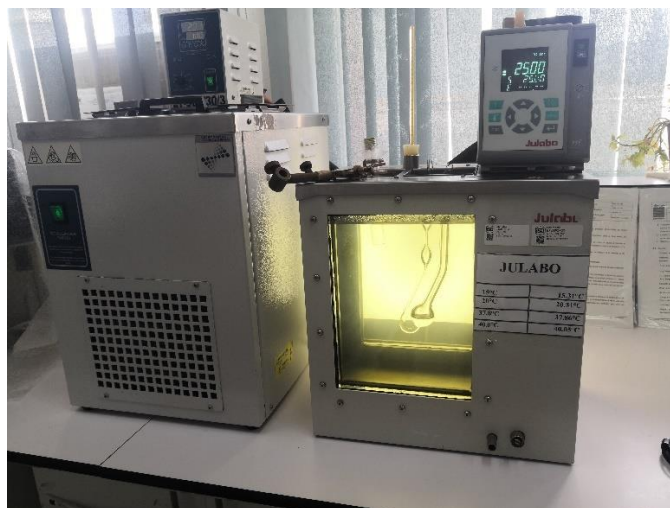


Figure II.8 Viscosimètre capillaire Ubbelohde.

➤ **Procédure opératoire :**

- 1- Le composé LiCl a été séché sous vide pendant une nuit à 100° C avant utilisation
- 2- Préparation d'une solution de chitine (0.03-0.05 g/dl) dans DMAc/LiCl 5% (p/p).
- 3- Filtration des solutions à travers des filtres en nylon de 0.45 μm séchés et pré-pesés.
- 4- Lavage du filtre par l'eau distillé pour éliminer les traces du solvant puis séchage du filtre à 100 °C et pesée (pour assurer que toutes les particules insolubles ont été éliminées).
- 5- Quatre dilutions avec le solvant ont été effectuées pour chaque échantillon de chitine ; celles-ci ont été réalisées directement dans le viscosimètre [11].

II.4.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

II.4.2.1 Introduction

Depuis sa découverte en 1905 par William Coblentz, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier constitue une technique de caractérisation essentielle et cruciale pour comprendre la structure de la matière à l'échelle moléculaire.

En effet, cette technique est depuis longtemps considérée comme un outil analytique unique, puissant, non destructif et rapide pour étudier la composition chimique et l'arrangement des liaisons des composants des matériaux polymères en général, et de la chitine en particulier [12]. Elle nous permet également de déterminer le degré d'acétylation [13],[14] et de garantir la pureté de la chitine extraite [15].

II.4.2.2 Principe

Cette technique d'analyse consiste en l'absorption et la transmission d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à caractérisé, qui peut être un gaz, un liquide ou un solide, avec un minimum de préparation.

Contrairement à un spectrophotomètre classique, un spectrophotomètre à transformée de Fourier fournit le spectre infrarouge beaucoup plus rapidement en réalisant la transformée de Fourier du signal provenant d'un interféromètre à miroir mobile pour produire une transformation optique du signal infrarouge. Le résultat de l'analyse numérique de Fourier donne la relation entre l'intensité et la fréquence, c'est-à-dire le spectre infrarouge qui représente l'absorption et la transmission moléculaires, créant ainsi une empreinte moléculaire de l'échantillon. De même que deux empreintes digitales ne correspondent jamais, il n'y a pas deux structures moléculaires uniques qui produisent le même spectre IR [16]. La figure II.9 illustre schématiquement les principaux composants d'un spectrophotomètre FTIR simple.

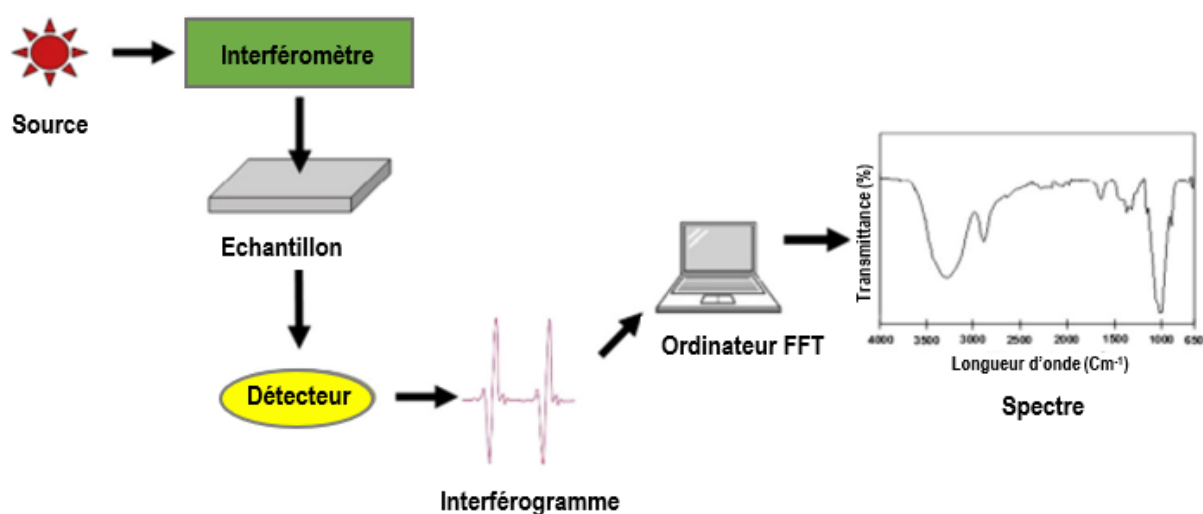


Figure II.9 les principaux composants d'un spectrophotomètre FTIR simple.

Pour de nombreux groupes fonctionnels, les énergies de transition correspondant aux changements d'état d'énergie vibratoire se situent dans la région de l'IR moyen ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) et, par conséquent, l'apparition d'une bande d'absorption dans cette région peut être utilisée pour déterminer si des groupes fonctionnels spécifiques existent dans la molécule [17].

II.4.2.3. Paramètres de l'étude

Les spectres FTIR de la chitine extraite ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre FT-IR JASCO 4600 (JASCO, Tokyo, Japon), figure II.10. Les spectres FTIR ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde 4000-400 cm^{-1} , avec une résolution de 0,7 cm^{-1} .



Figure II.10 Spectromètre FT-IR JASCO 4600 (JASCO, Tokyo, Japon).

II.4.2.4 Détermination du degré d'acétylation DA

Le degré de N-acétylation DA de la chitine/du chitosane est l'un des facteurs les plus importants affectant l'efficacité, le comportement et les diverses propriétés, notamment biologiques, physiques, chimiques et mécaniques. Il est également utilisé pour différencier la chitine du chitosane. On parle de chitine lorsque $DA > 50\%$ et que l'échantillon est insoluble ; dans le cas contraire, on parle de chitosane. On peut également utiliser la solubilité ou l'insolubilité des polymères dans les solutions aqueuses/acides organiques en général pour distinguer la chitine du chitosane[18], [19].

Plusieurs méthodes ont déjà été mises au point pour déterminer DA. La spectroscopie IR est une technique relativement rapide pour une évaluation qualitative du degré d'acétylation DA par la détermination des rapports d'absorption. Brugnerotto et al. [13] ont déterminé le DA en utilisant le rapport A_{1320}/A_{1420} . La corrélation entre les valeurs expérimentales de DA et le rapport a été exprimée par la relation suivante :

$$DA\% = 31.92 \frac{A_{1320}}{A_{1420}} - 12.20 ; r = 0.990 \quad \text{II.6}$$

II.4.3 Diffractométrie de rayons X (DRX)

II.4.3.1 Introduction

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative qui représente un excellent outil de caractérisation non destructif nécessitant une préparation minimale de l'échantillon [20].

Elle fournit les premières informations sur les phases des matériaux, la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites, les micro et macro-déformations, les paramètres d'orientation, le coefficient de texture, le degré de cristallinité, les défauts des cristaux, etc. ce qui est très intéressant dans divers domaines de la science et de l'ingénierie des matériaux [21].

II.4.3.2 Principe

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffusion des rayons X par les électrons tournant autour des noyaux des atomes lorsqu'ils touchent des matériaux solides. Selon la direction et le type d'interaction des ondes, l'interférence entre ces ondes diffusées, est soit constructive, soit destructive. Cette interférence constructive des rayons X diffusés est appelée diffraction [22].

Cette technique s'appuie sur la loi de Bragg, qui corrèle les pics XRD apparaissant à un certain angle d'incidence (thêta) avec l'espacement inter planaire du cristal étudié :

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad \text{II.7}$$

Où :

d_{hkl} : l'espacement inter planaire du plan (hkl) ;

θ_B : l'angle de Bragg ;

λ : la longueur d'onde du rayon X incident ;

n : un nombre entier.

Il s'agit d'une preuve directe de la structure atomique régulière des cristaux, postulée depuis des siècles [23]. La figure II.11 représente la loi de Bragg pour une géométrie d'espace réel et réciproque.

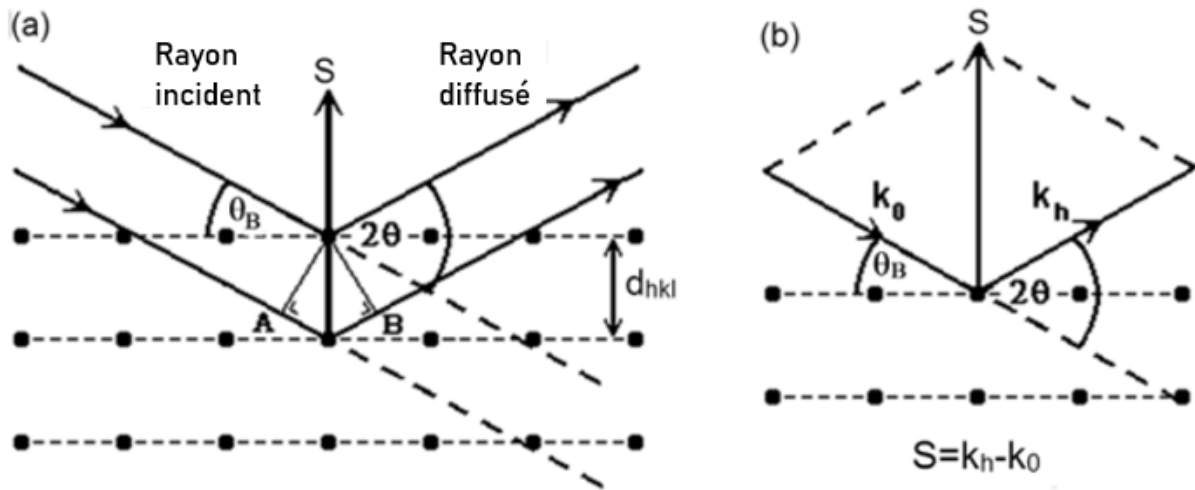


Figure II. 11 la loi de Bragg pour (a) une géométrie d'espace réel et (b) réciproque [24].

II.4.3.3 Paramètre de l'étude

Les analyses DRX ont été effectuées avec un diffractomètre à rayons X (modèle Rigaku) (figure II.12) avec une vitesse de balayage de $5^\circ/\text{min}$, allant de 5° à 80° . Les résultats du XRD ont été obtenus avec un pas de rotation de $0,02^\circ$ et un pas angulaire de $0,05^\circ$ ($t = 2 \text{ s}$).



Figure II.12 Diffractomètre à rayons X (modèle Rigaku).

L'indice de cristallinité (CrI ; %) a été calculé selon l'équation II.8.

$$CrI\ 110 = \left[\frac{I_{110} - I_{am}}{I_{110}} \right] * 100 \quad \text{II.8}$$

Où :

I_{110} : représente l'intensité maximale à $2\theta \approx 19,2^\circ$;

I_{am} : représente l'intensité correspondant à la diffraction amorphe à $2\theta \approx 16$ [25].

II.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.4.4.1 Introduction

La microscopie électronique à balayage (MEB), a été utilisée dans le monde entier dans de nombreuses applications. Elle peut être considérée comme une méthode efficace d'analyse de la morphologie des matériaux organiques et inorganiques à l'échelle du nanomètre ou du micromètre (μm).

Le MEB est capable d'obtenir des images tridimensionnelles de surfaces à des grossissements élevés allant jusqu'à 300 000x et même 1000000 (dans certains modèles modernes), produisant des images très précises d'une large gamme de matériaux [26],[27].

II.4.4.2 Principe

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet de voir les mondes invisibles du micro-espace et du nano-espace. Il permet de révéler les détails et la complexité qui sont inaccessibles au microscope optique [28].

Cette analyse est réalisée en appliquant un faisceau d'électrons (haute énergie) généré par Canon à un espace contenant entre 100 et 30 000 MeV. En complément du spot, le MEB est équipé d'une lentille qui dirige la focalisation des électrons sur l'écran afin de créer une image claire.

Le MEB se compose des éléments suivants :

- Une source pour générer des électrons de haute énergie, appelée canon à électrons.
- Une colonne pour faire passer les électrons à travers deux ou plusieurs lentilles électromagnétiques.
- Le système de déviation est constitué de bobines de balayage.
- Détecteur d'électrons pour les électrons rétrodiffusés et secondaires.

- Une chambre pour l'échantillon.
- Le système informatique se compose d'un écran de visualisation pour afficher les images scannées et d'un clavier pour contrôler le faisceau d'électrons. Le fonctionnement du MEB est illustré par la figure II.13.

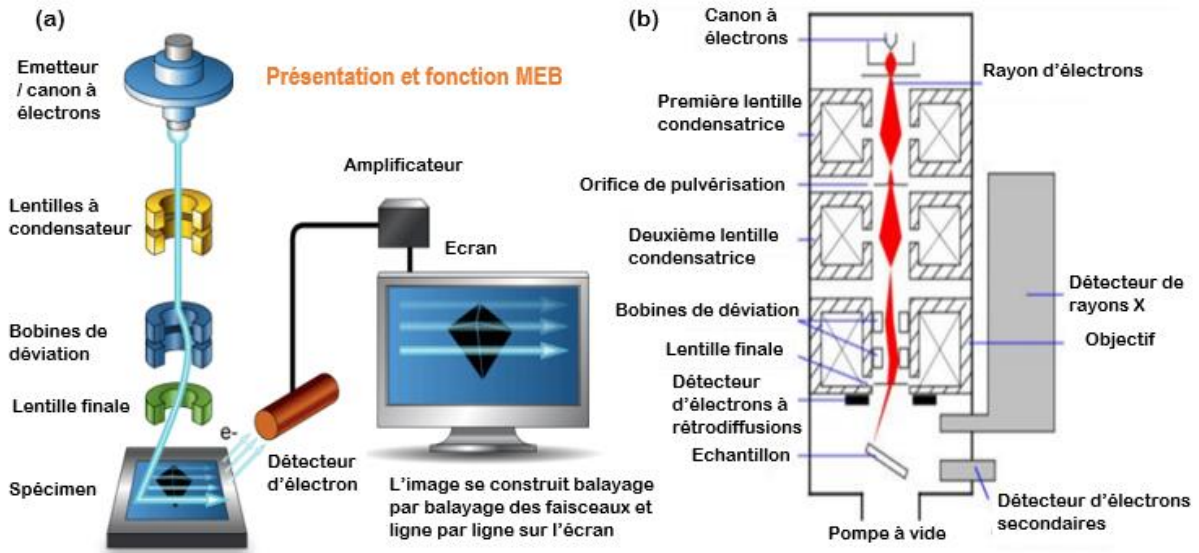


Figure II.13 (a) les composants du MEB, (b) Schéma du microscope électronique à balayage (MEB) [29].

II.4.4.3 Paramètre de l'étude

Les morphologies de surface des échantillons de chitine ont été examinées avec le FEI QUANTA FEG 650 (figure II.14). Les images SEM ont été acquises à différentes tensions d'accélération.



Figure II.14 Microscope électronique à balayage (MEB) FEI QUANTA FEG 650.

II.4.5 Spectrophotométrie d'absorption UV/visible

II.4.5.1 Introduction

La spectroscopie UV-VIS est considérée comme la technique analytique la plus ancienne aux applications très variées, ce qui en fait une pierre angulaire de la recherche et de l'analyse scientifiques.

Cette technique se caractérise par sa précision et sa simplicité et permet une analyse quantitative et qualitative efficace. Elle permet de mesurer l'intensité lumineuse dans les régions UV (10-400 nm) et VIS (400-800 nm) en fonction de la longueur d'onde, ce qui permet d'analyser les composés incolores et colorés dans les régions UV et VIS [30],[31].

II.4.5.2 Principe

La spectroscopie UV-VIS est basée sur le phénomène d'absorption du rayonnement lumineux, où la quantité de lumière absorbée est directement proportionnelle à la quantité de substance à analyser présente dans la solution de l'échantillon (figure II.15). Dans la région UV-VIS, l'absorption du rayonnement dépend de la configuration électronique des espèces absorbantes telles que les atomes, les molécules, les ions ou les complexes [31].

Cette méthode repose principalement sur le principe de la loi de Beer-Lambert, comme indiqué dans l'équation II.9 à travers laquelle nous pouvons déterminer le λ_{\max} (longueur d'onde à laquelle l'échantillon présente une absorbance maximale) de l'échantillon et, par conséquent, sa concentration [32].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad \text{II.9}$$

Avec :

A : absorbance

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau émergent de la solution ;

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm) ;

C : concentration de la solution à analyser ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

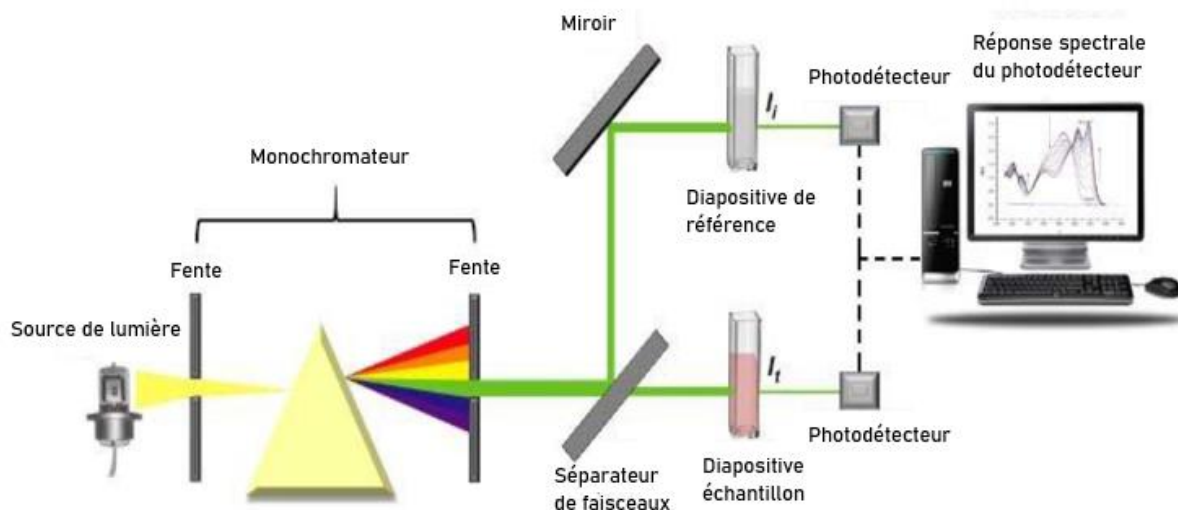


Figure II.15 Principe du spectrophotomètre UV-visible [30].

II.4.5.3 Paramètre de l'étude

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-1900i, Shimadzu, Japan (figure II.15). Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 400-800 nm. Des cuves en plastique de 1cm de trajet optique sont utilisées lors du dosage des échantillons.



Figure II.15 UV-VIS spectrophotomètre 1900i, Shimadzu.

II.5 Etude de l'adsorption de colorant Rouge de Congo sur la chitine

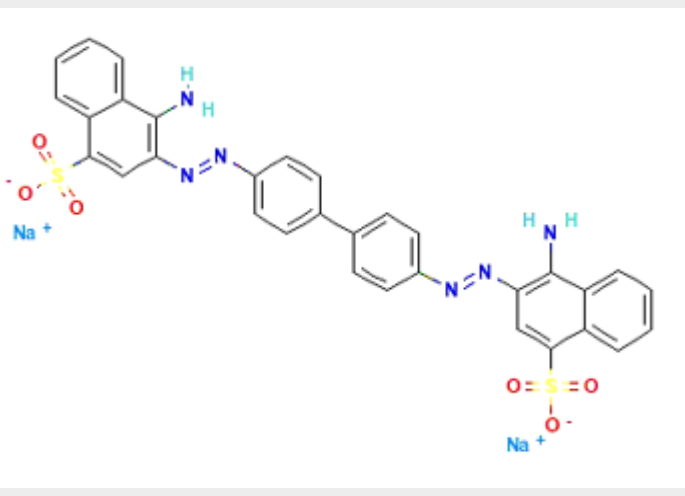
Nous avons étudié l'efficacité de la chitine extraite dans le traitement des eaux usées en tant qu'adsorbant, et le rouge Congo a été choisi comme substance adsorbée (BIOCHEM Chemopharma, France).

Au cours de notre travail, nous avons d'abord effectué une étude cinétique de l'adsorption pour déterminer le temps de contact optimal entre la chitine et la solution de colorant à l'équilibre. Ensuite, nous avons analysé l'influence de divers paramètres expérimentaux, tels que les concentrations initiales de colorant, le temps de contact, le pH initial de la solution et la température du milieu. Enfin, nous avons réalisé des isothermes d'adsorption pour évaluer la capacité maximale d'adsorption des couples (colorant-chitine).

II.5.1 Caractéristiques du colorant Rouge de Congo

Le rouge Congo est un composé chimique hétérocyclique aromatique dont la formule moléculaire est $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. Son nom chimique est le sel de sodium de l'acide benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonique. Ce composé est classé parmi les colorants diazoïques secondaires et se voit attribuer le numéro d'indice de couleur 22120 [33]. Le rouge Congo est utilisé comme indicateur de pH en raison de sa transition de couleur du bleu au rouge dans la plage de pH de 3,0 à 5,0. Il présente une forte affinité pour les fibres de cellulose. Les propriétés du colorant rouge de Congo CR sont illustrées dans le tableau II.1 ci- dessous.

Tableau II.2 les propriétés du colorant rouge de Congo CR.

<i>Propriétés</i>	<i>Colorant rouge de Congo</i>
Structure moléculaire	
Masse molaire (g/mol)	696.67
Taille des molécules (nm)	0.7 nm. 2.5 nm
Indice de couleur	22120
Solubilité dans l'eau (mg/dm ³)	1.104
pKa	4.5
Longueur d'onde maximale (nm)	497

II.5.2 Détermination du λ_{\max}

Avant de commencer l'étude des équilibres d'adsorption de colorant, nous avons d'abord déterminé le λ_{\max} , pour lequel l'absorbance est maximale. La mesure a été effectuée sur une solution fille de 5 mg/l préparée par dilution de la solution mère de 100 mg/l du colorant Congo Red CR. Le spectre obtenu dans le domaine visible pour ce colorant est reproduit ci-dessous (figures II.16). On constate que la solution CR a l'absorbance la plus élevée à 498,0 nm.

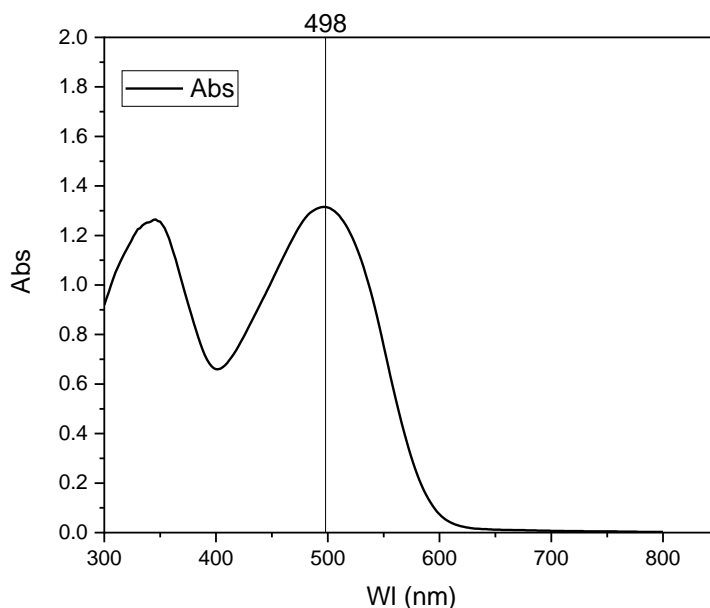


Figure II.16 Spectre visible de Rouge Congo.

II.5.3 Courbe d'étalonnage

À partir des résultats précédents, nous avons tracé la courbe d'étalonnage du colorant CR, afin de déterminer les plages de concentration pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions de différentes concentrations, préparées à partir d'une solution mère de concentration 100 mg/l. Le tableau II.3 présente les résultats de la gamme d'étalonnage.

Tableau II.3 Plage d'étalonnage pour le Rouge de Congo CR.

C (mg/l)	0	1	5	10	20	50	75
A	0	0.044	0.157	0.304	0.708	1.732	2.029

Les résultats obtenus sont utilisés pour tracer la courbe d'étalonnage (figures II.17). Cette courbe peut alors être utilisée pour déterminer la concentration inconnue de la solution de colorant.

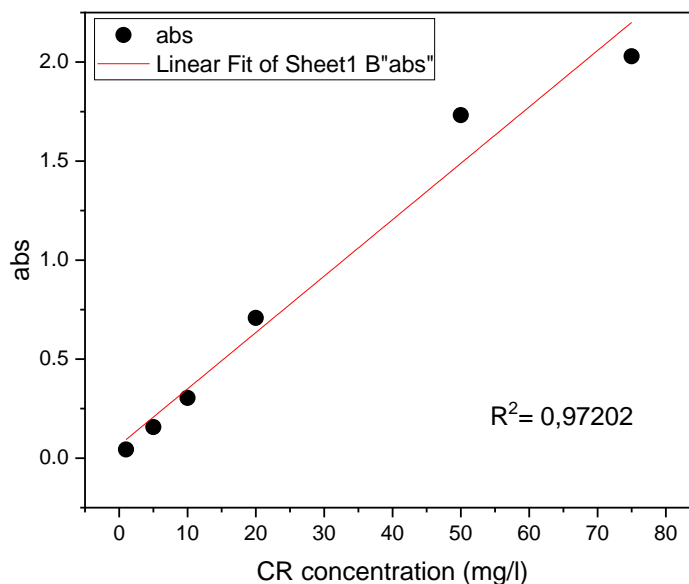


Figure II.17 Courbe d'étalonnage de Rouge Congo CR.

II.5.3 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption pour un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien définis.

Pour cette étude, une masse de 0,75 g d'échantillons de chitine (CGAC 1, CGAC 2 et CGAC 3) a été mise en contact avec un volume fixe de 50 ml de solution de colorant sous agitation à 250 tr/min pendant une durée déterminée. Les particules d'adsorbant ont été séparées de la solution par centrifugation pendant 10 minutes à 5000 tr/min après chaque expérience, afin de déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λ_{\max}) déjà déterminée.

Le spectrophotomètre UV-visible nous fournit l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage, qui vérifie la loi de Beer-Lambert, ainsi de déterminer la quantité de colorant fixée par la chitine et le pourcentage de d'élimination (RE %), comme indiqué par les équations II.10 et II.11 respectivement :

$$qt = \left[\frac{Ci - Ct}{m} \right] * V \quad \text{II.10}$$

$$RE \% = \left[\frac{Ci - Ce}{100} \right] * 100 \quad \text{II.11}$$

Où :

qt : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

Ci, Ct et Ce : sont respectivement les concentrations initiale, instantanée et à l'équilibre du colorant (mg/l) ;

V : le volume de la solution (l) ;

m : la masse de l'adsorbant utilisé (g) [34].

II.5.4 Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc})

De manière générale, les adsorbants ont des propriétés d'échange d'ions à la surface. La capacité d'échange est liée à la charge de surface portée par l'adsorbant. On appelle point de charge nulle le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives sur la même surface (également connu sous le nom de point isoélectrique).

La détermination du pH au point de charge zéro (pH_{pzc}) a été effectuée en ajustant le pH de 25 ml/0,01 mol/L de solutions de NaCl à des valeurs comprises entre 2 et 12. Après avoir ajouté 0,0375 g de chitine et agité pendant 24 heures, le pH final a été testé. L'intersection le long de l'axe du pH initial, où pH_f - pH_i = 0, est définie comme le pH_{pzc}. La valeur de pH_{pzc} peut-être tirée à partir de la courbe pH_{final}=f(pH_{initial}). Cette valeur correspond au point d'intersection de la courbe avec la droite d'équation pH_{final}=pH_{initial} [35].

II.5.5 Isothermes d'adsorption

De nombreux modèles isothermes sont disponibles pour caractériser l'équilibre du processus d'adsorption. Les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich [36], [37] ont été utilisés pour évaluer et modéliser l'équilibre d'adsorption. Le coefficient de détermination (R²) a été utilisé pour analyser statistiquement les données expérimentales. L'équation de Langmuir est exprimée par l'équation II.12:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{II.12}$$

Où q_m (mg/g) et K_L (l/mg) sont des constantes de Langmuir liées à la capacité d'adsorption maximale des adsorbants et à l'affinité entre l'adsorbat et les adsorbants, respectivement. q_e

(mg/g) et C_e (mg/l) sont la quantité de colorant adsorbé par unité de poids de l'adsorbant et la concentration de colorant non adsorbé dans la solution à l'équilibre, respectivement.

Par ailleurs, en utilisant l'isotherme de Langmuir, la constante désignée sous le nom de facteur de séparation (RL) et décrite par l'équation II.13 a été calculée [38], [39]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad \text{II. 13}$$

Avec C_i (mg/l) la concentration initiale du colorant et K_L (l/mg) la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

L'isotherme de Freundlich est exprimée par l'équation suivante II.14:

$$q_e = K F C_e^{1/n} \quad \text{II. 14}$$

Où KF est la constante de Freundlich et n (g/L) est un paramètre empirique représentant l'affinité de l'adsorbant et des molécules d'adsorbat.

II.5.6 Paramètres cinétiques et thermodynamiques du processus d'adsorption

L'adsorption de CR sur la chitine a été étudiée à l'aide de concepts cinétiques et thermodynamiques [40]. Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, les équations de diffusion du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intra-particulaire ont été utilisées [38], [41].

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés par la constante d'équilibre et le diagramme de Van't Hoff. Afin de comprendre la nature de l'adsorption de CR sur différents échantillons de chitine, les caractéristiques thermodynamiques de base du changement d'entropie (ΔS°), du changement d'enthalpie (ΔH°) et du changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) ont été déterminées pendant l'adsorption selon les équations II.15, II.16 et II.17 suivantes :

$$R_L = -\frac{\Delta G}{RT} \quad \text{II. 15}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{II. 16}$$

$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{II. 17}$$

Où R est la constante des gaz (8,314 J/mol/K) et T le degré Kelvin. K est La constante d'équilibre [42].

II. Conclusion

Les techniques et le matériel expérimental utilisés dans ce travail ont été exposés en détail. Plus spécifiquement, nous avons détaillé le protocole d'extraction, étape par étape, ainsi que l'utilisation de la chitine extraite comme adsorbant des colorants présents dans les eaux usées. De plus, nous avons exposé les principes fondamentaux et les critères d'étude de chaque technique analytique utilisée.

- [1] S. Hong, Q. Yang, Y. Yuan, L. Chen, Y. Song, and H. Lian, “Sustainable co-solvent induced one step extraction of low molecular weight chitin with high purity from raw lobster shell,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 205, pp. 236–243, 2019.
- [2] A. Percot, C. Viton, and A. Domard, “Optimization of chitin extraction from shrimp shells,” *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 1, pp. 12–18, 2003.
- [3] W. Sajomsang and P. Gonil, “Preparation and characterization of α -chitin from cicada sloughs,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 3, pp. 357–363, 2010.
- [4] R. Devi and R. Dhamodharan, “Pretreatment in hot glycerol for facile and green separation of chitin from prawn shell waste,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 846–853, 2018.
- [5] M. M. Bradford, “A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding,” *Anal. Biochem.*, vol. 72, no. 1–2, pp. 248–254, 1976.
- [6] R. I. Krohn, “The colorimetric detection and quantitation of total protein,” *Curr. Protoc. Toxicol.*, vol. 23, no. 1, p. A-3I, 2005.
- [7] S. Iranpour, V. Nejati, N. Delirezh, P. Biparva, and S. Shirian, “Enhanced stimulation of anti-breast cancer T cells responses by dendritic cells loaded with poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) nanoparticle encapsulated tumor antigens,” *J. Exp. Clin. Cancer Res.*, vol. 35, pp. 1–11, 2016.
- [8] J. E. Noble and M. J. A. Bailey, “Quantitation of protein,” *Methods Enzymol.*, vol. 463, pp. 73–95, 2009.
- [9] T. Setoguchi, T. Kato, K. Yamamoto, and J. Kadokawa, “Facile production of chitin from crab shells using ionic liquid and citric acid,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 50, no. 3, pp. 861–864, 2012.
- [10] M. Feng *et al.*, “Separation of chitin from shrimp shells enabled by transition metal salt aqueous solution and ionic liquid,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 133–141, 2023.
- [11] M. Poirier and G. Charlet, “Chitin fractionation and characterization in N, N-dimethylacetamide/lithium chloride solvent system,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 50, no. 4, pp. 363–370, 2002.
- [12] R. Bhargava, S.-Q. Wang, and J. L. Koenig, “FTIR microspectroscopy of polymeric systems,” *Liq. Chromatogr. Microspectrosc. Assist. Synth.*, pp. 137–191, 2003.
- [13] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrieres, and M. Rinaudo, “An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 8, pp. 3569–3580, 2001.
- [14] C. Ng, S. Hein, S. Chandkrachang, and W. F. Stevens, “Evaluation of an improved acid hydrolysis-HPLC assay for the acetyl content in chitin and chitosan,” *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.*, vol. 76, no. 1, pp. 155–160, 2006.
- [15] J. Majtán, K. Bíliková, O. Markovič, J. Gróf, G. Kogan, and J. Šimúth, “Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*),” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 40, no. 3, pp. 237–241, 2007.
- [16] V. A. E. Barrios, J. R. R. Méndez, N. V. P. Aguilar, G. A. Espinosa, and J. L. D.

- Rodríguez, *FTIR-an essential characterization technique for polymeric materials*, vol. 4. InTech, 2012.
- [17] M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. Abd. Mutalib, and S. M. Jamil, "Feasibility of recycled newspaper as cellulose source for regenerated cellulose membrane fabrication," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 43, 2015.
- [18] M. H. Ottey, K. M. Vårum, and O. Smidsrød, "Compositional heterogeneity of heterogeneously deacetylated chitosans," *Carbohydr. Polym.*, vol. 29, no. 1, pp. 17–24, 1996.
- [19] H. Nmr, C. Nmr, N. Nmr, and H. Nmr, "Various Methods for Determination of the Degree of N-Acetylation of Chitin and Chitosan : A Review," pp. 1667–1676, 2009.
- [20] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, "X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions," *Minerals*, vol. 12, no. 2, p. 205, 2022.
- [21] A. Pandey, S. Dalal, S. Dutta, and A. Dixit, "Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 32, pp. 1341–1368, 2021.
- [22] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [23] W. H. Bragg and W. L. Bragg, "The reflection of X-rays by crystals," *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913.
- [24] M. A. Moram and M. E. Vickers, "X-ray diffraction of III-nitrides," *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, no. 3, p. 36502, 2009.
- [25] B. Focher, P. L. Beltrame, A. Naggi, and G. Torri, "Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. Reaction kinetics and structure modifications," *Carbohydr. Polym.*, vol. 12, no. 4, pp. 405–418, 1990.
- [26] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. springer, 2017.
- [27] A. Mohammed and A. Abdullah, "Scanning electron microscopy (SEM): A review," in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, 2018, vol. 2018, pp. 7–9.
- [28] J. I. Goldstein *et al.*, "Special topics in scanning electron microscopy," *Scanning Electron Microsc. X-ray Microanal. Third Ed.*, pp. 195–270, 2003.
- [29] A. Microscopy, "Microanalysis Research Facility-AMMRF," *Scanning Electron Microsc. Train. Modul. Available <http://www.ammrf.org.au/myscope/pdfs/sem.pdf>*. Consult., pp. 1–30, 2019.
- [30] A. Mandru, J. Mane, and R. Mandapati, "A Review on UV-visible spectroscopy," *J. Pharma Insights Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 91–96, 2023.
- [31] M. S. H. Akash and K. Rehman, "Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy BT - Essentials of Pharmaceutical Analysis," M. S. H. Akash and K. Rehman, Eds. Singapore: Springer Nature Singapore, 2020, pp. 29–56. doi: 10.1007/978-981-15-1547-7_3.

-
-
- [32] V. T. Mangam, P. N. K. Sarella, S. Siddhantapu, S. Sudhabattula, and V. A. Surampudi, "Novel colorimetric approach for amikacin estimation in pure powder and its pharmaceutical formulations," *World J. Biol. Pharm. Heal. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 270–279, 2023.
- [33] M. Sardar, M. Manna, M. Maharana, and S. Sen, "Remediation of dyes from industrial wastewater using low-cost adsorbents," *Green adsorbents to remove Met. Dye. boron from polluted water*, pp. 377–403, 2021.
- [34] B. A. Bhanvase, A. Veer, S. R. Shirsath, and S. H. Sonawane, "Ultrasound assisted preparation, characterization and adsorption study of ternary chitosan-ZnO-TiO₂ nanocomposite: Advantage over conventional method," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 52, pp. 120–130, 2019.
- [35] B. Belhamdi, Z. Merzougui, M. Trari, and A. Addoun, "A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones)," *J. Appl. Res. Technol.*, vol. 14, no. 5, pp. 354–366, 2016.
- [36] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [37] H. M. F. Freundlich, "Over the Adsorption in Solution," *J. Phys. Chem.*, vol. VOL.57, pp. 385–470, 1906.
- [38] G. Crini, H. N. Peindy, F. Gimbert, and C. Robert, "Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 53, no. 1, pp. 97–110, 2007.
- [39] A. E. Ofomaja and Y.-S. Ho, "Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent," *Dye. Pigment.*, vol. 74, no. 1, pp. 60–66, 2007.
- [40] O. J. Al-Sareji *et al.*, "Efficient removal of pharmaceutical contaminants from water and wastewater using immobilized laccase on activated carbon derived from pomegranate peels," *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 11933, 2023.
- [41] K. G. Bhattacharyya and A. Sharma, "Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions," *J. Environ. Manage.*, vol. 71, no. 3, pp. 217–229, 2004.
- [42] M. Auta and B. H. Hameed, "Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue," *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 352–361, 2014.

CHAPITRE III

***Résultat et Discussion
de l'extraction***

III. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'extraction de la chitine à partir de carapaces de crevettes. Trois méthodes d'extraction ont été utilisées, comprenant une méthode chimique tandis que les deux autres reposent sur le concept de durabilité de la « chimie verte ». De plus, nous exposons divers résultats de caractérisation de la chitine.

III.1 Extraction de la chitine

Deux voies d'extraction de la chitine ont été utilisées, l'une conventionnelle et l'autre nouvelle, basée sur la chimie verte. Dans chaque expérience, nous avons utilisé 20 g de carapaces de crevettes récupérées dans les déchets des restaurants de Skikda.

La méthode classique d'extraction de la chitine repose sur deux étapes fondamentales :

Les protéines sont éliminées par un traitement chimique à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium, qui détruit les liaisons chimiques covalentes entre les complexes chitine-protéine (les protéines sont liées à la chitine par des liaisons covalentes et forment ainsi des complexes stables). Elle permet également d'éliminer de petites quantités de graisses et de pigments [1].

Un autre traitement acide avec une solution d'acide hydraulique a été effectué pour éliminer les impuretés minérales résiduelles de la chitine. Mohan et al, ont démontré que l'utilisation de l'acide chlorhydrique pendant l'extraction de la chitine des insectes produisait une chitine de qualité supérieure contrairement à d'autres acides [2], [3].

Le traitement acide permet de décomposer le carbonate de calcium en chlorure de calcium et en dioxyde de carbone. Bien que l'acide chlorhydrique soit le réactif le plus couramment utilisé pour la déminéralisation des carapaces d'insectes et de crustacés, des efforts sont déployés pour le remplacer par des acides organiques plus respectueux de l'environnement [4].

À la différence de la méthode traditionnelle, l'extraction chimique verte se fait en une seule étape avec des solvants verts à base de glycérol et d'acide. L'incorporation de quelques gouttes d'eau d'environ 1 ml dans le mélange d'extraction permet de diminuer la viscosité du mélange et d'éviter le moussage. Étant donné la capacité potentielle du glycérol à déprotéiniser, Zhang et al. ont démontré que l'état acide du mélange était capable de déprotéiniser et de déminéraliser lors de l'extraction de la chitine des déchets de crustacés [5]. L'utilisation du co-solvant est donc le choix parfait pour extraire la chitine des crustacés.

III.2 Avantages de la nouvelle méthode par rapport à la méthode conventionnelle

Le glycérol et l'acide ont été utilisés comme co-solvant pour réaliser la déminéralisation et la déprotéinisation à basse température afin de produire de la chitine à partir de la carapace de crevette en une seule étape, ce qui permet de raccourcir les étapes et de gagner du temps par rapport à la méthode traditionnelle qui en consomme énormément. L'avantage de la nouvelle méthode réside également dans la préservation de l'environnement grâce à l'utilisation de co-solvant à base de produits chimiques verts qui peuvent être réutilisés jusqu'à trois fois.

Malgré l'utilisation persistante de l'acide chlorhydrique (HCl) dans l'une de ces méthodes, la quantité d'acide est réduite par rapport à la méthode traditionnelle [6], [7].

L'autre avantage de la nouvelle méthode est la quantité d'eau utilisée pendant le lavage, car elle était très faible contrairement à la méthode traditionnelle, dans laquelle nous obtenons un rapport acide et alcalin à chaque étape, ce qui entraîne la consommation de grandes quantités d'eau pour obtenir de la chitine pure avec un pH neutre [5], [8].

De plus, le lavage en deux étapes dans la méthode traditionnelle entraîne une perte notable de chitine, comme dans la méthode écologique, où le taux d'extraction était élevé. La dilution du Co-solvant avec de l'eau distillée a donc permis de réduire la viscosité, ce qui facilite une séparation efficace et l'extraction du pourcentage le plus élevé de chitine.

III.3 Analyse de la composition chimique des chitines isolées

Afin de clarifier la capacité d'élimination des protéines de la méthode du Co-solvant (CGH & CGAC) et de la méthode conventionnelle CH-C, nous avons comparé les échantillons de chitine extraite avec un échantillon de carapaces de crevettes CP en poudre, où nous avons remarqué grâce au test de biuret que la couleur de ce dernier tournait au violet au fond de tube, indiquant la présence d'un faible pourcentage de La protéine était contrairement aux échantillons de chitine extraite, que ce soit à l'aide du Co-solvant (Glycérol+ HCl ou Glycérol + Acide citrique) ou de la méthode traditionnelle, car la couleur des solutions d'échantillons n'a pas changé, ce qui confirme le succès de la déprotéinisation de la chitine extraite, comme le montre la figure III.1.

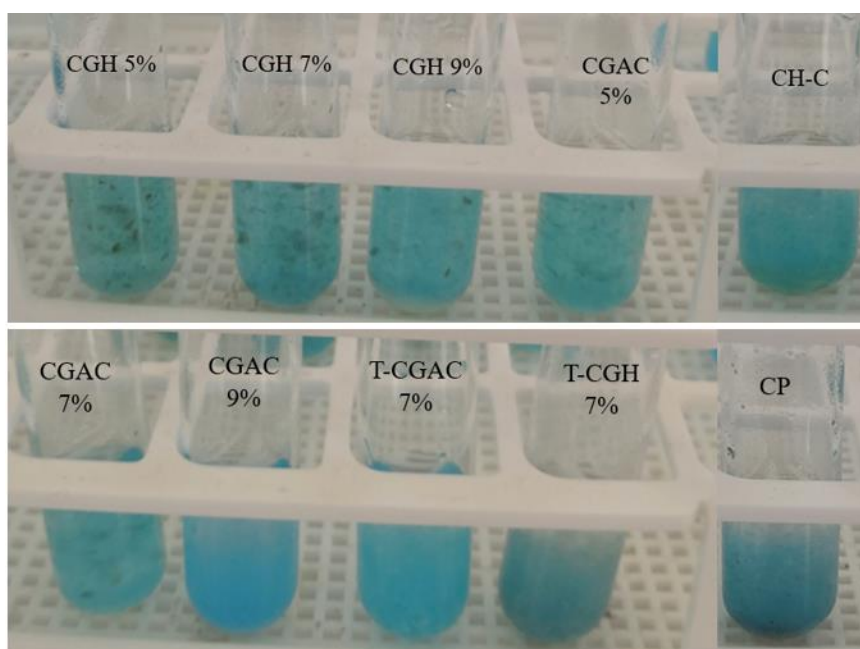


Figure III.1 Test de Biuret pour la détection des protéines présentes dans les échantillons de chitine extraits et les carapaces de crevettes en poudre.

Pour une confirmation supplémentaire, l'analyse quantitative du degré d'élimination des protéines a été déterminée par la méthode Bradford.

Les principales compositions chimiques de la carapace de crevette et des échantillons de chitine extraits sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Composition chimique des carapaces de crevettes et de la chitine extraite.

Echantillons	Humidité (%)	Cendre (%)	Protéine (%)	Pureté (%)
CP	9.90±0.14	38.30±1.05	27.845±2.29	-
CGH 5%	3.99±0.35	0.310±0.39	7.970±0.37	88
CGH 7%	2.65±0.41	0.240±0.55	4.253±0.76	91
CGH 9%	2.14±0.32	0.213±0.72	2.603±0.23	93
T-CGH 7%	1.65±0.26	0.173±0.24	0.383±0.63	98
CGAC 5%	3.33±0.61	0.354±0.19	1.797±0.54	94
CGAC 7%	3.05±0.21	0.177±0.34	1.724±0.27	95
CGAC 9%	2.62±0.15	0.165±0.28	0.646±0.41	97
T-CGAC 7%	3.67±0.92	0.361±0.37	2.755±1.27	93
CH-C	4.64±1.21	0.433±0.62	2.817±0.87	92

D'après les résultats du tableau III.1, La teneur en cendres des échantillons de chitine varie de $0,17 \pm 0,34\%$ à $0,433 \pm 0,62\%$, La concentration d'acide de 5 % dans le mélange CO-solvant était donc suffisante pour la déminéralisation afin d'éliminer le carbonate de calcium dans les carapaces de crevettes.

La quantité de protéines présente dans les différents échantillons de chitine varie de $0,383 \pm 0,63\%$ à $7,970 \pm 0,37\%$. On constate que cette quantité diminue à une température de réaction élevée de 120°C . Cependant, une température de réaction plus basse ne permet pas une déprotéinisation efficace, mais peut fragiliser la liaison entre la chitine et les protéines. Cette affirmation est soutenue par Devi & Dhamodharan, qui explique que dans le glycérol, la déprotéinisation de la carapace de crevette est induite par la température, ce qui pourrait dissocier les liaisons peptidiques [9].

Cette variation peut être attribuée aussi à la quantité d'acide consommée au cours des processus de déminéralisation et de déprotéinisation. Ces résultats confirment la conclusion selon laquelle l'utilisation de l'acide citrique ou bien HCl dans le processus d'extraction ne se limite pas à la déminéralisation, mais contribue également à la déprotéinisation.

III.4 Rendements massiques de la chitine en fonction de Concentration d'acide et température

La concentration de l'acide utilisé dans le mélange a un impact sur le taux de récupération de la chitine. On a constaté que le rendement massique en chitine CGH diminue de 43,12% à 27,60%, tandis que le CGAC diminue de 41,25% à 28,07 % lorsque la concentration en acide augmente. Cela nous a permis d'obtenir une carapace de crevette qui était parfaitement déminéralisée et dépourvue de protéines. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.2.

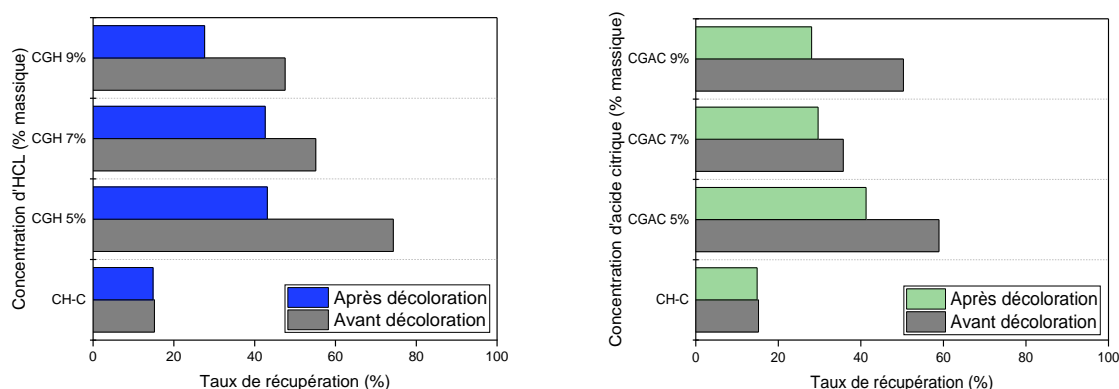


Figure III. 2 Rendements massiques de la chitine en fonction de la concentration d'acide.

Il est possible de constater que la température a également un impact important sur l'extraction de la chitine à partir de carapaces de crevette. Lorsque la température de réaction est élevée, on obtient des rendements élevés, ce qui est dû à la diminution de la viscosité du co-solvant, ce qui nous a permis d'obtenir une récupération optimale de la chitine (figure III.3).

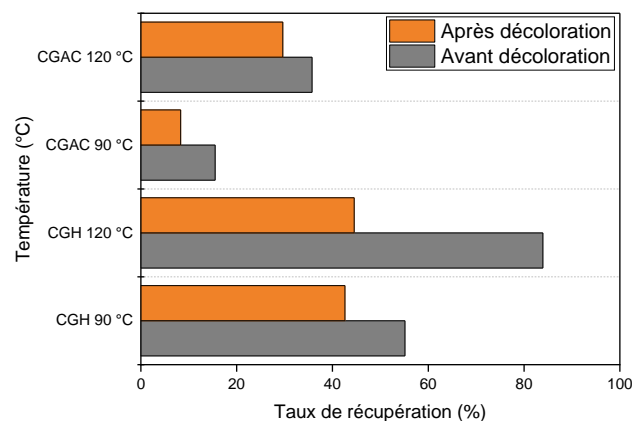


Figure III. 3 Rendements massiques de la chitine en fonction de la température.

Nous concluons également que le rendement en chitine diminue significativement après la décoloration, que ce soit en changeant la température ou la concentration en acide de la solution. Ceci prouve l'efficacité du peroxyde d'hydrogène à l'élimination du pigment et à la perte partielle lors de la séparation.

III.5 Poids moléculaire de la chitine en fonction de la concentration d'acide

La chitine sert à une grande variété d'applications, cependant l'efficacité du matériau dépend de sa DA, de sa cristallinité et de son M_v [10]. Le DA et le M_v de la chitine sont fortement affectées par les conditions de réaction telles que la température, les concentrations de réactifs, la répétition des étapes alcalines, le temps [11].

Dans ce cas, la concentration d'acide a joué un rôle dans la dépolymérisation, le M_v a diminué de façon spectaculaire, de 167 KDa à 113 KDa (Figure III.4), lorsque la concentration d'acide a augmenté de 5% à 7%, ce qui a montré qu'une concentration d'acide plus élevée était bien déminéralisée, déprotéinée et efficace dans la dépolymérisation de la chitine.

L'étude précédente de Huang et al. 2019 a démontré qu'une augmentation de l'acide chlorhydrique de 5 % à 9 % entraînait une diminution du M_v de 95 KDa à 55 KDa, confirmant ainsi l'influence de la concentration d'acide sur le poids moléculaire.

En fonction de M_v , la chitine est classée en trois types différents, à savoir la chitine de faible poids moléculaire (LMWC ; <50 KDa), la chitine de poids moléculaire moyen (MMWC ; 50-250 KDa) et la chitine de poids moléculaire élevé (HMWC) (>250 KDa) [12]. On peut donc classer la chitine extraite par le glycérol et l'acide citrique (CGAC) dans la catégorie des chitines de poids moléculaire moyen (MMWC).

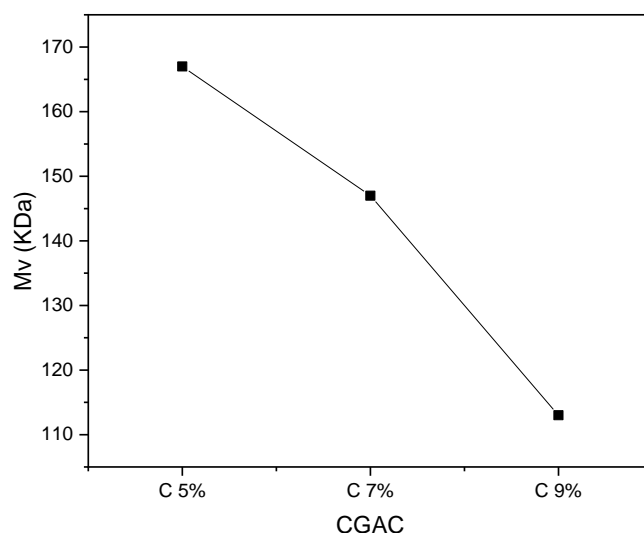


Figure III. 4 Poids moléculaire de la chitine en fonction de la concentration d'acide citrique.

III.6 Le degré d'acétylation DA de la chitine en fonction de la concentration d'acide

Le degré d'acétylation (DA%) a été déterminé à l'aide de spectres infrarouges par l'équation de Domszy et al. suivante :

$$DA\% = \frac{A_{1655}}{A_{3450}} * \frac{100}{1.33} \quad \text{III.1}$$

Où A_{1655} et A_{3450} sont l'absorbance à 1655 et 3450 cm^{-1} des groupes amide I et hydroxyle respectivement.

A partir de la figure III.5, nous remarquons que les valeurs de DA de la chitine extraite CGAC sont affectées par la variation de la concentration d'acide citrique. Comme on peut le constater, la valeur de DA diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide citrique et le faible DA a été obtenu dans le CGAC 9% (69,69 %). Le groupe acétyle est peu affecté par la variation d'acide chlorhydrique dans les chitines CGH est le DA trouvé environ (73 %). Nous

considérons que cette raison est due à la différence de température de réaction entre CGH et CGAC, qui est respectivement de 90 °C et 120 °C. L'utilisation d'une température élevée a eu un effet plus important sur le groupe acétyle.

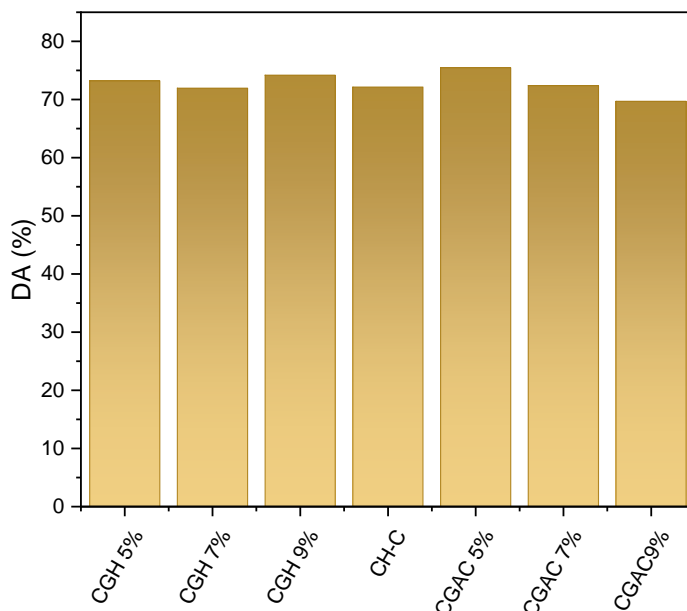


Figure III.5 le degré d'acétylation des chitines extraites en fonction d'acide concentration.

III.7 Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier – FTIR

On peut distinguer les chitines (α -, β - et γ -chitine) grâce aux spectres FT-IR. Dans le cas de l' α -chitine, deux pics distincts sont observés à ~ 1662 et ~ 1630 cm^{-1} . Ils représentent la bande amide-I présente dans l' α -chitine. Ils sont associés à l'apparition de la bande d'hydrogène intermoléculaire CO...HN et CO. . . . HOCH₂ [13]. En revanche, dans le cas de la β -chitine, une seule bande est observée à 1656 cm^{-1} en raison de la liaison hydrogène présente entre le groupe amide (-C=O) de la chaîne intra-feuillet voisine [14]. La β -chitine présente une liaison hydrogène inter- et intramoléculaire plus faible et une structure plus désordonnée que la α -chitine. De plus, la γ -chitine présente deux pics nets à 1660 et 1620 cm^{-1} pour la bande amide-I, qui est également présente dans l' α -chitine [15].

Les spectres FT-IR des échantillons de chitine extraits et des carapaces de crevettes sont représentés dans les figures III.6, III.7, III.8 et III.9.

Selon les figures III.6, III.7 et III.8, on constate que la chitine extraite par les méthodes conventionnelle et verte révèle la présence de bandes α -chitine caractéristiques à 1650 cm^{-1} et

1621 cm^{-1} résultant de liaisons hydrogène intermoléculaires (CO...HN-) et intramoléculaires (-CO--HOCH₂-), respectivement [16]. En outre, une bande amide II a été trouvée à 1552 cm^{-1} . Le pic plus net à 3456 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement O-H (C6-OH...O=C) [17].

Deux bandes d'adsorption à 3265 cm^{-1} et 3104 cm^{-1} sont respectivement attribuées à la liaison hydrogène intermoléculaire -C=O...H-N et aux groupes NH intramoléculaires [18], [19]. Un pic d'absorption à 2882 cm^{-1} correspondant à l'étirement CH a également été observé.

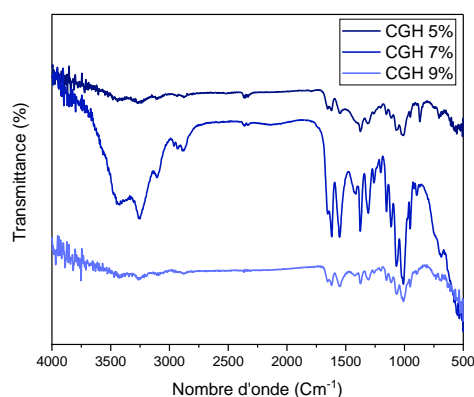


Figure III. 6 Spectres FT-IR de chitine CGH extraite par glycérol et acide chlorhydrique.

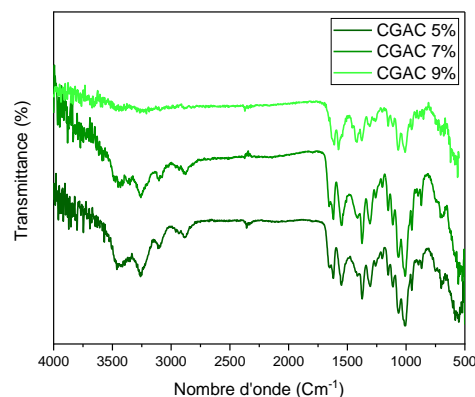


Figure III. 7 Spectres FT-IR de chitine CGAC extraite par glycérol et acide citrique.

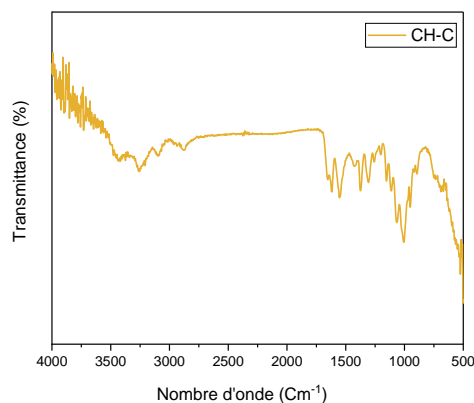


Figure III. 8 Spectres FT-IR de chitine CH-C extraite par la méthode traditionnelle.

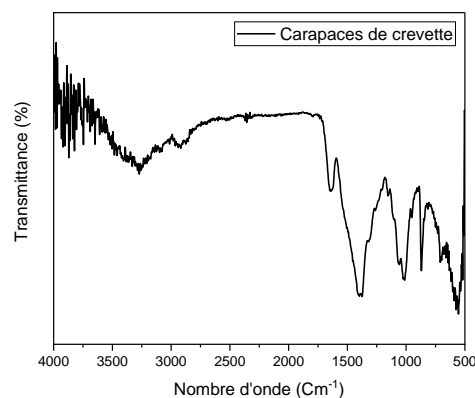


Figure III. 9 Spectres FT-IR de la poudre des carapaces de crevettes.

Par contre, le spectre des carapaces de crevettes (figure III.9) est significativement différent des spectres de la chitine extraite (figures III.6, III.7 et III.8). Dans le spectre des carapaces de crevettes, la bande d'amide I reste non divisée en raison du chevauchement de la bande d'amide I de la chitine avec les pics d'amide des protéines dans les carapaces de crevettes, ce qui montre l'efficacité du co-solvant glycérol/acide citrique dans l'élimination des protéines des carapaces

de crevettes [20]. En outre, la bande observée autour de 1420 cm^{-1} confirme également l'élimination réussie des protéines de la structure et l'achèvement du processus de déprotéinisation [21].

III.8 Analyse de diffraction des rayons X

Les données de diffraction des rayons X (XRD) des échantillons de chitine sont illustrées dans la figure III.10 et III.11. Les pics cristallins notables liés à la chitine aux valeurs 2θ de $9,2^\circ$ (020), $12,6^\circ$ (021), $19,2^\circ$ (110), $20,6^\circ$ (120), $23,3^\circ$ (130) et $26,3^\circ$ (013) sont attribués à la chitine (carte JCPDS n° 39-1894) [22]–[24]. L'absence de pics associés à la calcite suggère que la chitine est essentiellement pure dans les limites de l'analyse XRD et qu'elle est libre de phases minérales. De plus, les valeurs CrI des chitines sont de 97,97% pour le CGAC 5%, 97,67% pour le CGAC 7% et 96,96% pour le CGAC 9% [25]. Cette diminution de l'indice de cristallinité indique une réduction de DA [26].

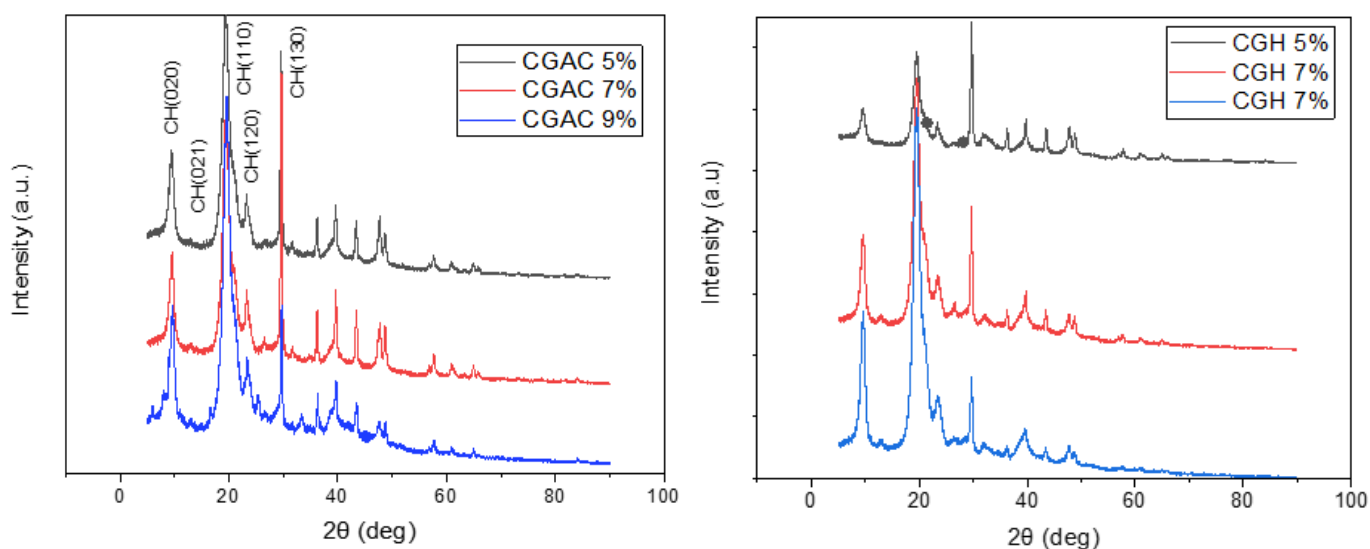


Figure III.10 Diffractogrammes de rayons X (DRX) de la chitine séparée des carapaces de crevettes par la nouvelle méthode.

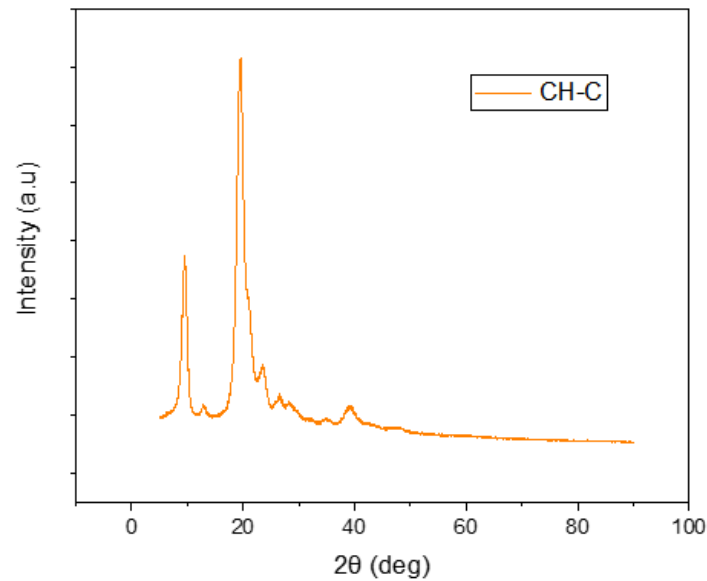


Figure III.11 Diffractogrammes de rayons X (DRX) de la chitine séparée des carapaces de crevettes par la méthode traditionnelle.

Les diagrammes ci-dessus nous permettent de conclure clairement que notre chitine extraite soit par la méthode conventionnelle CH-C, soit par les nouvelles méthodes CGAC et CGH est de forme alpha. Ceci confirme les résultats déjà obtenus par analyse infrarouge [26]–[30].

III.9 Analyse par microscopie à balayage MEB

La morphologie des surfaces est un critère essentiel qui influence de manière significative l'utilisation optimale de la chitine et de ses dérivés. D'après Kaya et al., la chitine peut être classée en cinq catégories principales en fonction de la morphologie de sa surface. Ces morphologies sont les suivantes : (1) surface rugueuse et dure sans fibres ni pores, (2) avec uniquement des fibres, (3) fibres et pores ensemble, (4) deux types de pores avec des fibres, (5) uniquement des pores [31].

Les échantillons de chitine extraits avec un mélange de glycérol et d'acide citrique à une température élevée de 120 °C et différents pourcentages d'acide (Figure III.12) illustrent une amélioration de la surface de la chitine à mesure que la quantité d'acide utilisée dans le co-solvant augmente. Il en résulte que le CGAC 5% présente une surface dure, plate et homogène sans pores visibles. En revanche, le CGAC 7 % présente une surface rugueuse et irrégulière avec des cavités remarquable. Par ailleurs, pour le CGAC 9%, une combinaison de nanofibres et de pores a été observée. Nous pouvons donc conclure que la chitine, avec sa structure de surface fibreuse et poreuse, présente des propriétés significatives favorisant l'absorption de

colorants. Sa capacité à absorber les colorants en fait ainsi le choix le plus approprié pour les applications textiles [32], [33].

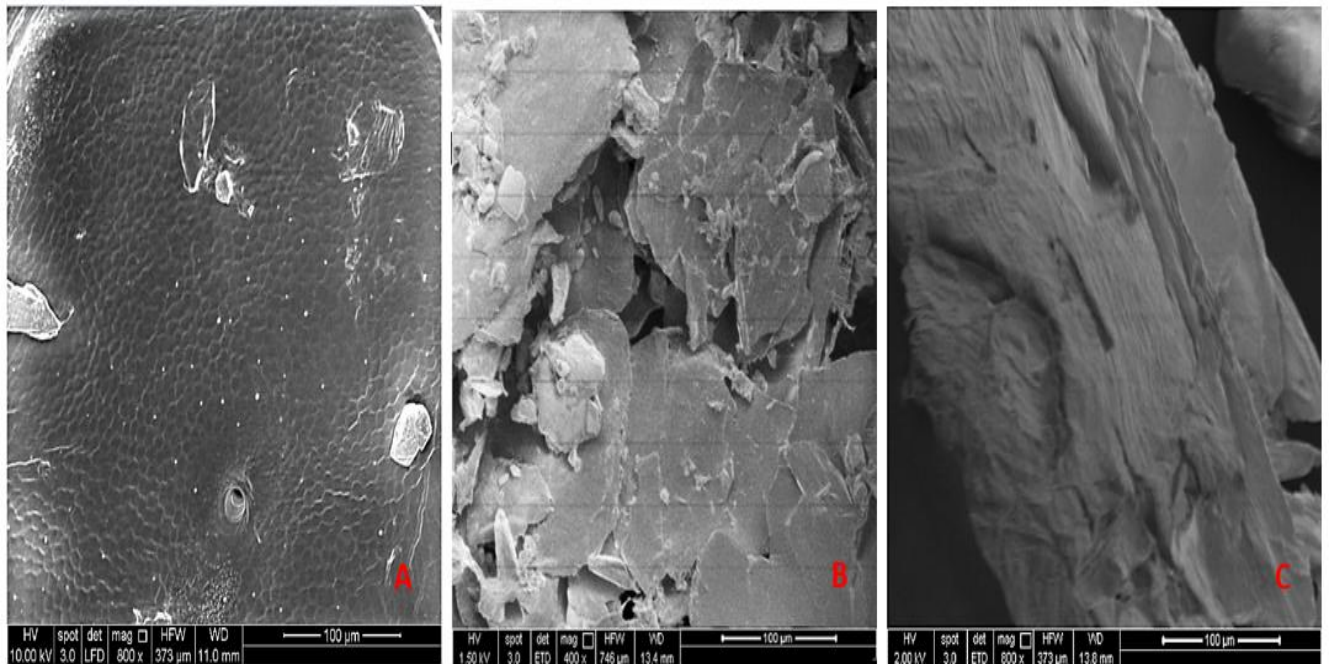


Figure III.12 Microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de chitine extraits. CGAC 5% (A), CGAC 7% (B), et CGAC 9% (C).

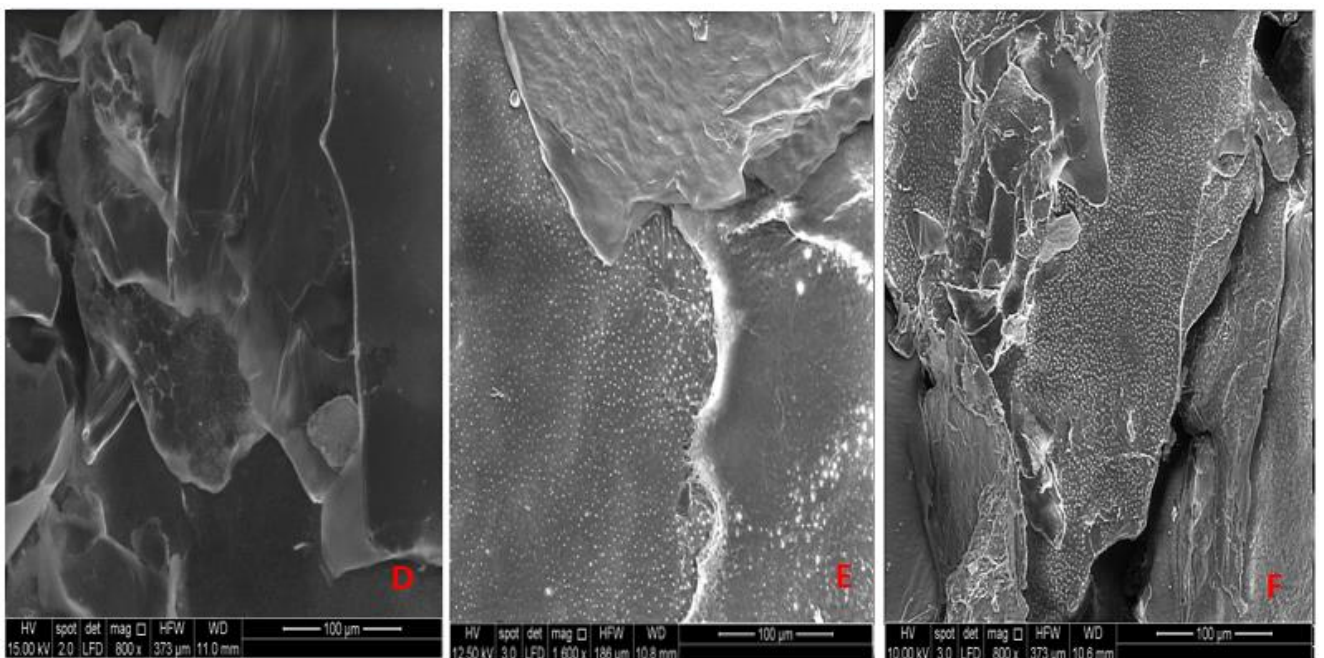


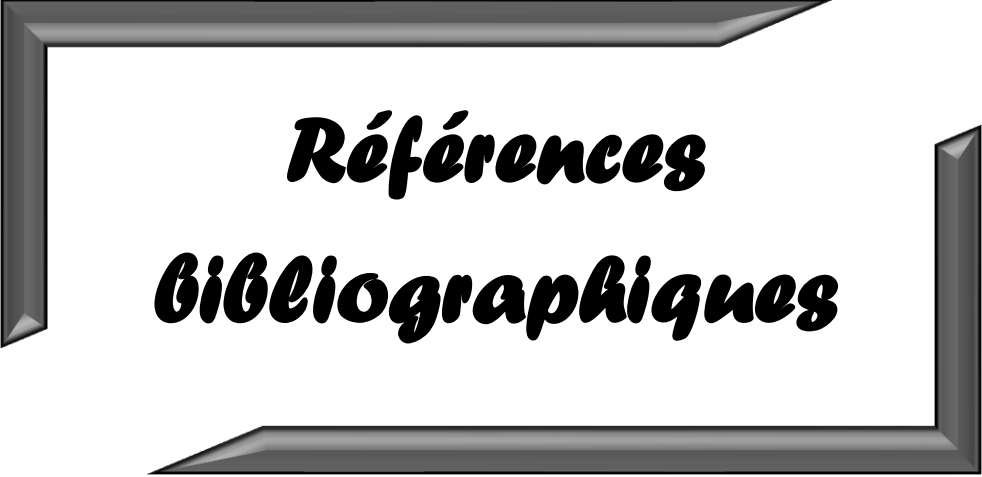
Figure III.13 Microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons de chitine extraits. CGH 5% (D), CGH 7% (E), et CGH 9% (F).

Les morphologies de surface des échantillons de chitine extraits en utilisant le co-solvant (glycérol et HCL) CGH ont été observées comme le montre la figure III.13.

Selon l'étude de Kaya et al. [25], la chitine appartient au type VI et présente une surface poreuse de petite taille. À mesure que la concentration en acide chlorhydrique augmente, le nombre de ces pores augmente également. Contrairement aux conclusions de Hong et al. [19], nous proposons que la différence de taille des pores soit attribuable à la faible température de réaction (90 °C).

III. Conclusion

Dans ce chapitre, une approche innovante d'extraction utilisant des solvants verts a été proposée pour obtenir de la chitine à moyen poids moléculaire et haute pureté. La dépolymérisation de la chitine a été principalement influencée par la température et la concentration d'acide. Une température de réaction de 120 °C avec une concentration de 9 % d'acide citrique pendant 2 heures a été utilisée pour optimiser les conditions d'extraction, produisant une chitine avec un poids moléculaire de 113 kDa. Cette chitine extraite pourrait être utilisée pour éliminer certains polluants, tels que les colorants. Les analyses des éléments chimiques, ainsi que les résultats obtenus par FTIR, XRD et MEB, ont démontré que les chitines obtenues étaient extrêmement pures, avec une consommation limitée d'acide lors de l'extraction.



***Références
Bibliographiques***

- [1] B. Duan, Y. Huang, A. Lu, and L. Zhang, “Recent advances in chitin based materials constructed via physical methods,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 82, pp. 1–33, 2018.
- [2] K. Mohan *et al.*, “Recent insights into the extraction, characterization, and bioactivities of chitin and chitosan from insects,” *Trends food Sci. Technol.*, vol. 105, pp. 17–42, 2020.
- [3] I. Younes and M. Rinaudo, “Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications,” *Mar. Drugs*, vol. 13, no. 3, pp. 1133–1174, 2015.
- [4] T. Philibert, B. H. Lee, and N. Fabien, “Current status and new perspectives on chitin and chitosan as functional biopolymers,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 181, pp. 1314–1337, 2017.
- [5] J. Zhang *et al.*, “Base-free preparation of low molecular weight chitin from crab shell,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 190, pp. 148–155, 2018.
- [6] M. Kaya, K. Sofi, I. Sargin, and M. Mujtaba, “Changes in physicochemical properties of chitin at developmental stages (larvae, pupa and adult) of *Vespa crabro* (wasp),” *Carbohydr. Polym.*, vol. 145, pp. 64–70, 2016.
- [7] C. Y. Soon, Y. B. Tee, C. H. Tan, A. T. Rosnita, and A. Khalina, “Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan from *Zophobas morio* larvae in varying sodium hydroxide concentration,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 108, pp. 135–142, 2018.
- [8] R. Salah *et al.*, “Anticancer activity of chemically prepared shrimp low molecular weight chitin evaluation with the human monocyte leukaemia cell line, THP-1,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 52, pp. 333–339, 2013.
- [9] R. Devi and R. Dhamodharan, “Pretreatment in Hot Glycerol for Facile and Green Separation of Chitin from Prawn Shell Waste,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 846–853, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03195.
- [10] K. T. Hwang, S. T. Jung, G. D. Lee, M. S. Chinnan, Y. S. Park, and H. J. Park, “Controlling molecular weight and degree of deacetylation of chitosan by response surface methodology,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, no. 7, pp. 1876–1882, 2002.
- [11] A. Tolaimate, J. Desbrieres, M. Rhazi, and A. Alagui, “Contribution to the preparation

- of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 26, pp. 7939–7952, 2003.
- [12] I. Bano, M. Arshad, T. Yasin, M. A. Ghauri, and M. Younus, “Chitosan: A potential biopolymer for wound management,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 102, pp. 380–383, 2017.
- [13] R. L. Lavall, O. B. G. Assis, and S. P. Campana-Filho, “ β -Chitin from the pens of *Loligo* sp.: Extraction and characterization,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 13, pp. 2465–2472, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.002>.
- [14] S. Hajji *et al.*, “Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 65, pp. 298–306, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.01.045>.
- [15] M. Kaya *et al.*, “On chemistry of γ -chitin,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 176, pp. 177–186, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.076>.
- [16] B. Focher, A. Naggi, G. Torri, A. Cosani, and M. Terbojevich, “Structural differences between chitin polymorphs and their precipitates from solutions—evidence from CP-MAS ^{13}C -NMR, FT-IR and FT-Raman spectroscopy,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 17, no. 2, pp. 97–102, 1992.
- [17] M. Sharma, C. Mukesh, D. Mondal, and K. Prasad, “Dissolution of α -chitin in deep eutectic solvents,” *Rsc Adv.*, vol. 3, no. 39, pp. 18149–18155, 2013.
- [18] G. Cárdenas, G. Cabrera, E. Taboada, and S. P. Miranda, “Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and ^{13}C cross polarization/mass angle spinning NMR,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 4, pp. 1876–1885, 2004.
- [19] W.-T. Wang, J. Zhu, X.-L. Wang, Y. Huang, and Y.-Z. Wang, “Dissolution behavior of chitin in ionic liquids,” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 49, no. 3, pp. 528–541, 2010.
- [20] W.-C. Huang, D. Zhao, N. Guo, C. Xue, and X. Mao, “Green and facile production of chitin from crustacean shells using a natural deep eutectic solvent,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 66, no. 45, pp. 11897–11901, 2018.
- [21] S. Ifuku, R. Nomura, M. Morimoto, and H. Saimoto, “Preparation of chitin nanofibers from mushrooms,” *Materials (Basel)*, vol. 4, no. 8, pp. 1417–1425, 2011.

- [22] P. Sikorski, R. Hori, and M. Wada, “Revisit of α -chitin crystal structure using high resolution X-ray diffraction data,” *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 5, pp. 1100–1105, 2009.
- [23] J. Kumirska *et al.*, “Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan,” *Mar. Drugs*, vol. 8, no. 5, pp. 1567–1636, 2010.
- [24] A. Elhussieny, M. Faisal, G. D’angelo, N. M. Everitt, and I. S. Fahim, “Experimental investigation of chitosan film reinforced by chitin fibers and chitin whiskers extracted from shrimp shell waste,” *J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 2730–2745, 2020.
- [25] S. Hong, Q. Yang, Y. Yuan, L. Chen, Y. Song, and H. Lian, “Sustainable co-solvent induced one step extraction of low molecular weight chitin with high purity from raw lobster shell,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 205, pp. 236–243, 2019.
- [26] W. Sajomsang and P. Gonil, “Preparation and characterization of α -chitin from cicada sloughs,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 3, pp. 357–363, 2010.
- [27] M. Kaya, T. Baran, A. Mentés, M. Asaroglu, G. Sezen, and K. O. Tozak, “Extraction and characterization of α -chitin and chitosan from six different aquatic invertebrates,” *Food Biophys.*, vol. 9, pp. 145–157, 2014.
- [28] R. M. Abdel-Rahman *et al.*, “Chitin and chitosan from Brazilian Atlantic Coast: Isolation, characterization and antibacterial activity,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 80, pp. 107–120, 2015.
- [29] M. S. Cortizo, C. F. Berghoff, and J. L. Alessandrini, “Characterization of chitin from *Illex argentinus* squid pen,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, no. 1, pp. 10–15, 2008.
- [30] F. A. Al Sagheer, M. A. Al-Sughayer, S. Muslim, and M. Z. Elsabee, “Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 2, pp. 410–419, 2009.
- [31] M. Kaya, M. Mujtaba, E. Bulut, B. Akyuz, L. Zelencova, and K. Sofi, “Fluctuation in physicochemical properties of chitins extracted from different body parts of honeybee,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 132, pp. 9–16, 2015.
- [32] I. Aranaz *et al.*, “Functional characterization of chitin and chitosan,” *Curr. Chem. Biol.*, vol. 3, no. 2, pp. 203–230, 2009.

- [33] G. L. Dotto, J. M. N. Santos, I. L. Rodrigues, R. Rosa, F. A. Pavan, and E. C. Lima, “Adsorption of Methylene Blue by Ultrasonic Surface Modified Chitin,” *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.01.046.

CHAPITRE IV



***Résultats et Discussion
de l'adsorption***

Adsorption du colorant rouge Congo par la chitine extraite selon l'approche écologique CGAC

IV. Introduction

Le présent chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption d'un colorant organique (Rouge Congo CR) sur la chitine préalablement extraite, ainsi qu'à l'influence de pH au point de charge zéro (pH_{pzc}) et certains paramètres tels que : la concentration initiale en colorant, le temps de contact, le pH de la solution et la température sur la capacité d'adsorption de la chitine CGAC utilisée dans cette étude.

Parallèlement, la mise en place de divers modèles pour décrire les résultats expérimentaux des isothermes, de la cinétique de sorption et de l'étude thermodynamique de l'équilibre d'adsorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de déterminer la vitesse, la nature de la liaison et la capacité de sorption. Elle conduit également à identifier le mécanisme de sorption du colorant par la chitine utilisée.

IV.1 Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Selon le pH_{pzc} , la chitine peut être acide, neutre ou basique. Le pH d'une solution aqueuse joue un rôle essentiel dans l'adsorption de colorants anioniques, car il influence à la fois les liaisons à la surface de l'adsorbant et l'ionisation des molécules de colorant. Le pH_{pzc} offre une excellente mesure des caractéristiques chimiques et électroniques des groupes fonctionnels [1], [2]. On peut le calculer en utilisant la courbe du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection de la courbe avec la droite d'équation $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ est connu sous le nom de pH_{pzc} . La surface de l'adsorbant se charge positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{pzc} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), tandis qu'à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, elle se charge négativement [3]. La figure IV.1 présente les résultats de la détermination du pH_{pzc} des échantillons de chitine. On peut observer que le pH_{pzc} est de 6,56 pour le CGAC9%, de 8.6 et de 9.05 pour le CGAC5% et le CGAC7% respectivement.

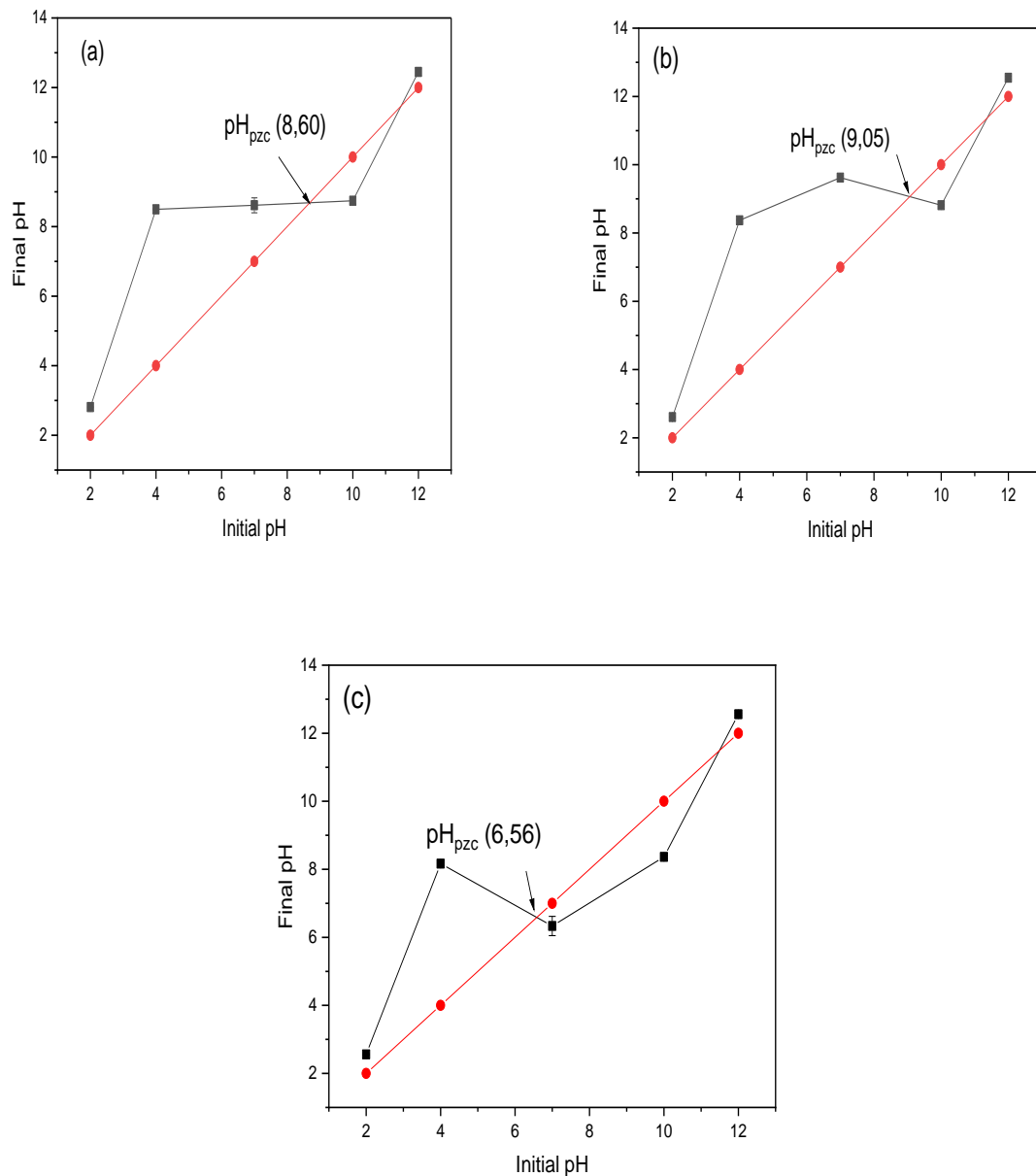


Figure IV.1 Le point isoélectrique pour (a) CGAC 5%, (b) CGAC 7%, and (c) CGAC 9%.

IV.2 Cinétique d'adsorption de Rouge Congo sur chitine CGAC

La cinétique d'adsorption du CR sur les échantillons de CGAC 5%, 7% et 9% est réalisée en mode discontinu. Dans ce mode, une masse de 0,75 g d'adsorbant est mise en contact avec un volume de 50 ml de solution de colorant à une concentration de 50 mg/ml, sous agitation à 250 tr/min pendant un temps déterminé. Le liquide surnageant récupéré après centrifugation pendant 10 minutes est dosé par spectrophotométrie UV-visible.

IV.3 Les conditions expérimentales optimales pour l'adsorption de Rouge Congo

Afin de souligner l'impact de certains paramètres susceptibles d'influencer le processus d'adsorption, nous avons successivement modifié : la concentration initiale de colorant, le temps de contact, le pH initial de la solution et la température.

IV.3.1 L'effet de la concentration initiale du colorant et le temps de contact

La durée de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat permet d'évaluer la quantité de colorant adsorbée à différents moments et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (temps de contact). Nous avons également examiné l'impact de la concentration initiale de colorant, car elle a un impact significatif sur la capacité de rétention du support solide. Les expériences ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- Concentration en soluté : 10 - 20 - 30 -50- 60- 80 mg/L ;
- Masse de la chitine CGAC 5%, 7% et 9% est maintenue à 0.75 g ;
- Agitation à 250 tr/min et la température à 20°C.

Les résultats obtenus sont résumés sur la figure III.1 suivante :

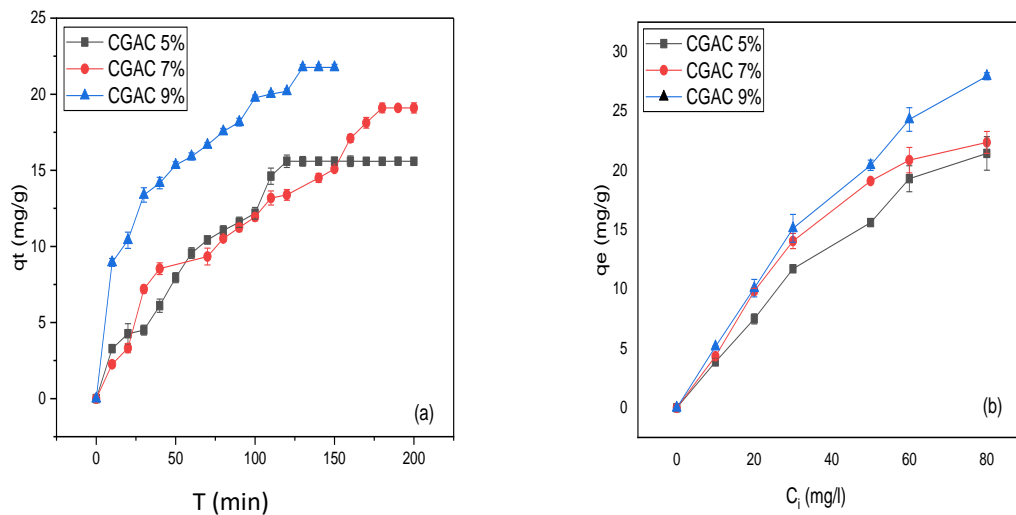


Figure IV.2 (a) L'effet du temps de contact et (b) la concentration initiale sur l'adsorption de colorant Rouge de Congo par la chitine (T=20°C, V=50ml, m=0.75g, v=250tr/min).

D'après l'aspect de ces trois courbes présentées dans la figure IV.2a, il est évident que la capacité d'adsorption augmente considérablement pendant les premières minutes de contact CR-CGAC, puis elle augmente légèrement jusqu'à atteindre un état d'équilibre. On peut expliquer cela par

le fait que lors du début de l'adsorption, le nombre de sites actifs présents à la surface du matériau adsorbant est bien supérieur à celui des sites restants après un certain temps. Il est également observé que le temps de contact requis pour atteindre l'équilibre varie de 120 à 160 minutes. Ces durées sont relativement courtes par rapport à certains temps d'équilibre mentionnés dans la littérature, qui peuvent dépasser 160 minutes [4].

Il est illustré dans la figure IV.2b comment la concentration initiale de CR influence le processus d'adsorption en utilisant divers échantillons de chitine. Au fur et à mesure que la concentration de CR augmente de 10 à 80 mg/L, la q_e (capacité d'adsorption à l'équilibre) pour les divers échantillons de chitine progresse. Ceci est attribué aux concentrations plus élevées de CR, offrant plus d'opportunités d'adsorption sur la surface de la chitine avant d'atteindre une saturation des sites actifs [5]. En surmontant la résistance au transfert de masse et en augmentant la force motrice entre la phase soluble et l'adsorbant, le processus d'adsorption est amélioré. En outre, le plus grand nombre de collisions entre le CR et l'adsorbant améliore encore le processus d'adsorption [6].

De manière particulière, CGAC9% présente une capacité d'adsorption plus élevée que CGAC7% et CGAC5%, ce qui indique que la chitine extraite avec une concentration d'acide plus élevée génère plus de sites actifs. Cela peut être attribué au nombre accru de groupes aminés présents dans les échantillons de chitine, qui constituent d'excellents sites pour l'adsorption de cations. En outre, la présence d'une région amorphe dans la structure de la chitine contribue à augmenter le nombre et la taille des pores sur la surface spécifique de la chitine, favorisant ainsi l'adsorption de CR [7], [8].

IV.3.2 L'effet du pH initial

Le pH est un facteur essentiel dans l'analyse des phénomènes d'adsorption des colorants, car il influence l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant ainsi que les structures moléculaires des adsorbats. Il est donc essentiel d'étudier l'impact de ce facteur sur la capacité de rétention [9]. Pour cela, nous avons examiné l'impact du pH initial sur l'adsorption. L'ajustement du pH est effectué en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) et de soude NaOH (0,1M) en fonction du pH souhaité. La figure IV.3 présente les résultats obtenus.

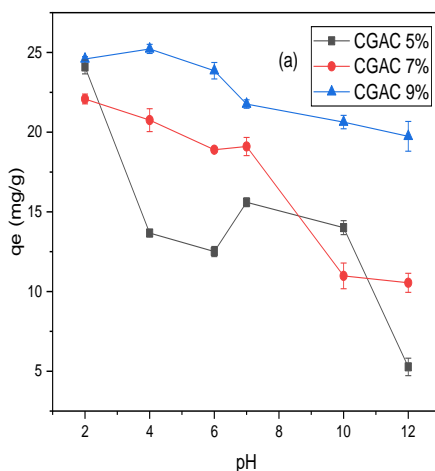


Figure IV.3 L'effet du pH sur l'adsorption de colorant Rouge de Congo par la chitine.

($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m=0.75\text{ g}$, $V=50\text{ ml}$, $C=50\text{ mg/l}$, $V=250\text{ tr/min}$).

L'effet du pH sur l'adsorption de CR avec différents échantillons de chitine est présenté dans la figure ci-dessus. Les quantités de CR à l'équilibre ont été déterminées à différentes valeurs de pH de la solution allant de 2 à 12. L'élimination la plus efficace du colorant s'est produite dans des conditions acides, avec les taux d'élimination les plus élevés observés à pH 2 pour CGAC 5% et CGAC 7%.

Pour CGAC 9%, la capacité d'adsorption a diminué de $25,22 \pm 0,29\text{ mg/g}$ (75,67% d'efficacité d'élimination) à $19,73 \pm 0,94\text{ mg/g}$ (59,22% d'efficacité d'élimination) au fur et à mesure que le pH augmentait de 2 à 12. La capacité d'adsorption maximale a été observée à un pH de 4. L'effet du pH peut s'expliquer par les différentes interactions entre CR et CGAC 9%, qui sont liées à la charge de surface [10]. L'environnement acide a amélioré l'adsorption du colorant sur la chitine. Ce résultat a été obtenu en raison de la présence d'une charge positive à la surface de la chitine, ce qui a conduit à une interaction électrostatique entre les protons et les groupes polaires (R-SO_3^-) du CR. Cependant, à des valeurs pH élevées, la surface de la chitine s'est chargée négativement, ce qui a entraîné une répulsion électrostatique entre la surface chargée négativement et le colorant anionique. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption de CR sur le charbon actif [11]–[13] et l'écorce de pin [14].

IV.3.3 L'effet de la température

Un autre facteur important à considérer dans les études d'adsorption est l'impact de la température, car le processus repose sur un transfert de chaleur entre une phase liquide et une autre phase solide, qu'il soit exothermique ou endothermique.

De ce fait, nous avons effectué des expériences successives à des températures de 20 °C, 30 °C, 40 °C et 50 °C dans un bain thermostaté, réglé à la température étudiée, avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min. Nous avons utilisé une concentration initiale de $C_i = 50$ mg/L et une masse d'adsorbant $m = 0.75$ g. Les résultats sont présentés dans la figure IV.4.

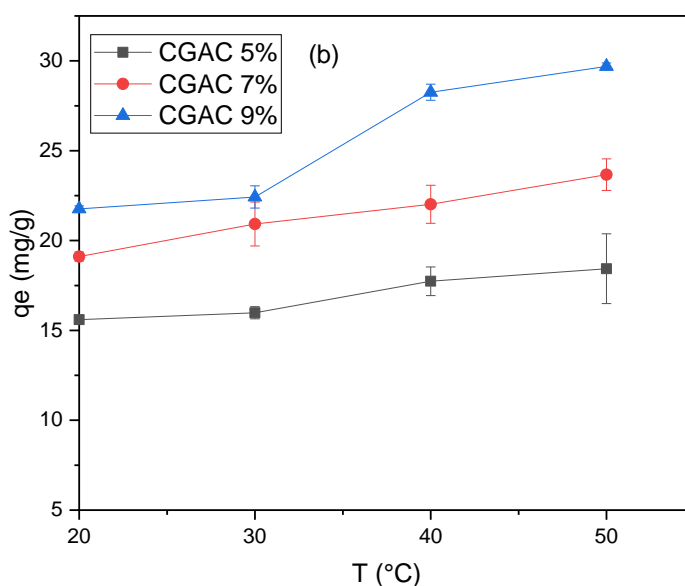


Figure IV.4 L'effet de la température sur l'adsorption de colorant Rouge de Congo par la chitine, ($m=0.75$ g, $V=50$ ml, $C=50$ mg/l, $V=250$ tr/min).

D'après ces résultats, il apparaît que l'augmentation de la température de 20 à 50 °C entraîne une augmentation significative de la capacité d'adsorption du colorant sur les divers échantillons de chitine. L'explication de cette observation expérimentale peut être expliquée comme suit : à mesure que la température augmente, le colorant devient plus soluble, ce qui entraîne une augmentation de l'intensité des forces d'interaction entre le colorant et la solution, favorisant ainsi l'adsorption des molécules d'adsorbats. En augmentant la température, la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbats à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant est accélérée, ce qui réduit la viscosité de la solution [15]–[18].

Ce facteur a un impact positif sur le processus d'adsorption en fournissant une contribution énergétique importante, ce qui permet de surmonter les forces de répulsion situées aux interfaces des milieux liquides et solides.

Il convient donc de souligner que la présence de chauffage joue un rôle crucial dans la vitesse de rétention du colorant, peu importe leur affinité pour le support solide. Dans cette situation, il est possible que la rétention soit endothermique ($\Delta H > 0$) [19].

IV.4 Études des isothermes d'adsorption

Afin d'analyser le processus d'adsorption et de clarifier les interactions d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat, une étude isotherme a été effectuée. Les tracés de q_e en fonction de l'adsorption à l'équilibre de CR sur un substrat de chitine sont illustrés dans la figure IV.5. Les formes non linéaires des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été utilisées pour les générer.

Une analyse de régression non linéaire des isothermes respectifs a permis de déterminer les paramètres du modèle, et leurs valeurs sont présentées dans le tableau IV.1.

Le coefficient de détermination (R^2) est significatif pour les deux modèles. Cependant, l'isotherme de Langmuir a fourni une meilleure adéquation aux données expérimentales, ce qui indique une meilleure adéquation globale. Les capacités maximales d'adsorption monocouche de Langmuir sont de 28,483 mg/g, 34,674 mg/g et 36,123 mg/g pour CGAC7%, CGAC5% et CGAC9%, respectivement. En outre, les valeurs de RL et $1/n_f$ se situent dans la plage de 0-1, ce qui indique que l'adsorption de CR sur les échantillons de chitine est favorable selon les modèles de Langmuir et de Freundlich [20], [21].

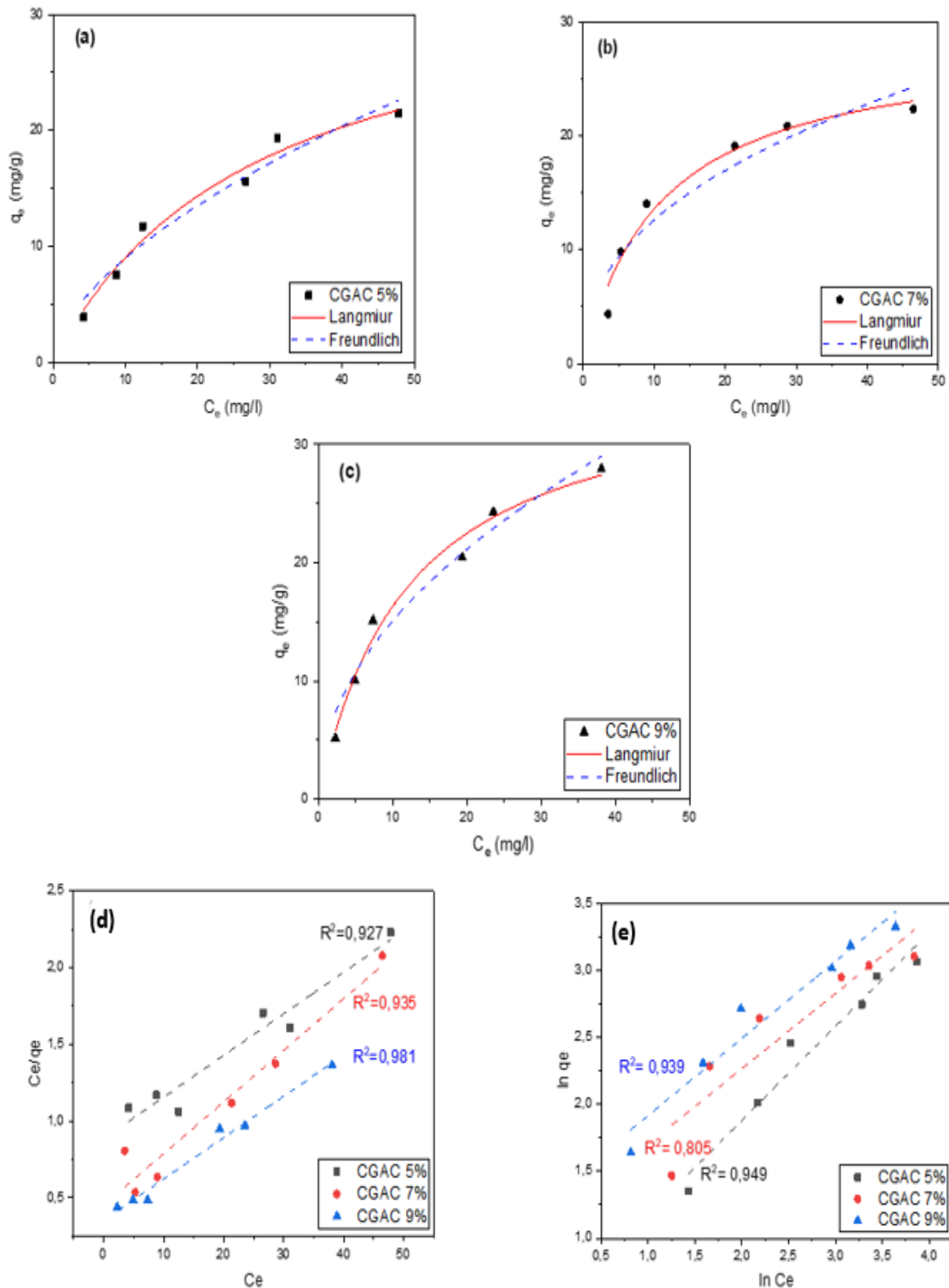


Figure IV.5 Adsorption de CR sur différents échantillons de chitine ((a) CGAC5%, (b) CGAC7%, (c) CGAC9%) par les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich (non linéaire). Les modèles d'isothermes de Langmuir (d) et de Freundlich (e) (linéaire).

Tant le modèle de Langmuir que celui de Freundlich mettent en évidence de manière claire que la capacité d'adsorption maximale du CGAC 9 % dépasse celle du CGAC 5 % et du CGAC 7 %, démontrant ainsi son potentiel supérieur pour l'adsorption du colorant CR. (Tableau IV.1).

Tableaux IV.1 Paramètres d'équilibre pour l'adsorption de CR sur la chitine.

	Langmuir				Freundlich		
	q_m (mg/g)	R_L	K_L	R^2	$1/n_f$	K_f	R^2
CGAC5%	34.674	0.74-0.26	0.035	0.927	0.591	2.299	0.949
CGAC7%	28.483	0.52-0.12	0.091	0.935	0.426	4.731	0.805
CGAC9%	36.123	0.55-0.13	0.082	0.981	0.488	4.899	0.939

IV.5 Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption

Pour étudier le mécanisme de contrôle de l'adsorption, nous avons examiné les modèles de vitesse du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau IV.2.

Pour les échantillons de chitine CGAC5% et CGAC7%, les coefficients de détermination (R^2) pour le modèle du pseudo-premier ordre étaient respectivement de 0,905 et 0,862, et sont plus élevés que ceux du modèle du pseudo-second ordre (0,749 et 0,813). Les valeurs théoriques de q_e obtenues à partir du modèle du pseudo-premier ordre correspondent étroitement aux données expérimentales, ce qui suggère son applicabilité pour décrire le processus d'adsorption de CR avec CGAC5% et CGAC7%.

Tableau IV.2 Paramètres cinétiques pour l'adsorption de CR par des échantillons de chitine.

	Pseudo 1 st ordre				Pseudo 2 nd ordre			Diffusion Intra-particulaire		
	q_e (mg/g) exp	q_e cal(mg/g)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	q_e cal(mg/g)	R^2	K_2 (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	K_{int}	C	R^2
CGAC5%	15.59	18.64	0.905	0.021	29.87	0.749	2.63×10^{-4}	1.66	-3.38	0.975
CGAC7%	19.10	23.42	0.862	0.015	32.80	0.813	2.07×10^{-4}	1.61	-3.04	0.967
CGAC9%	21.76	20.95	0.912	0.024	26.33	0.966	1.15×10^{-3}	1.57	3.81	0.976

Le tracé des paramètres cinétiques pour l'adsorption de CR par des échantillons de chitine est illustré à la figure IV.6. Comme le montre la figure IV.6c, les tracés de q_t en fonction de $t^{1/2}$ présentent une proportion linéaire initiale avec des coefficients de corrélation compris entre 0,967 et 0,976. Ces tracés ne passent pas par l'origine, ce qui suggère la présence d'un certain degré de contrôle de la couche limite, tout en indiquant également que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape de contrôle du taux.

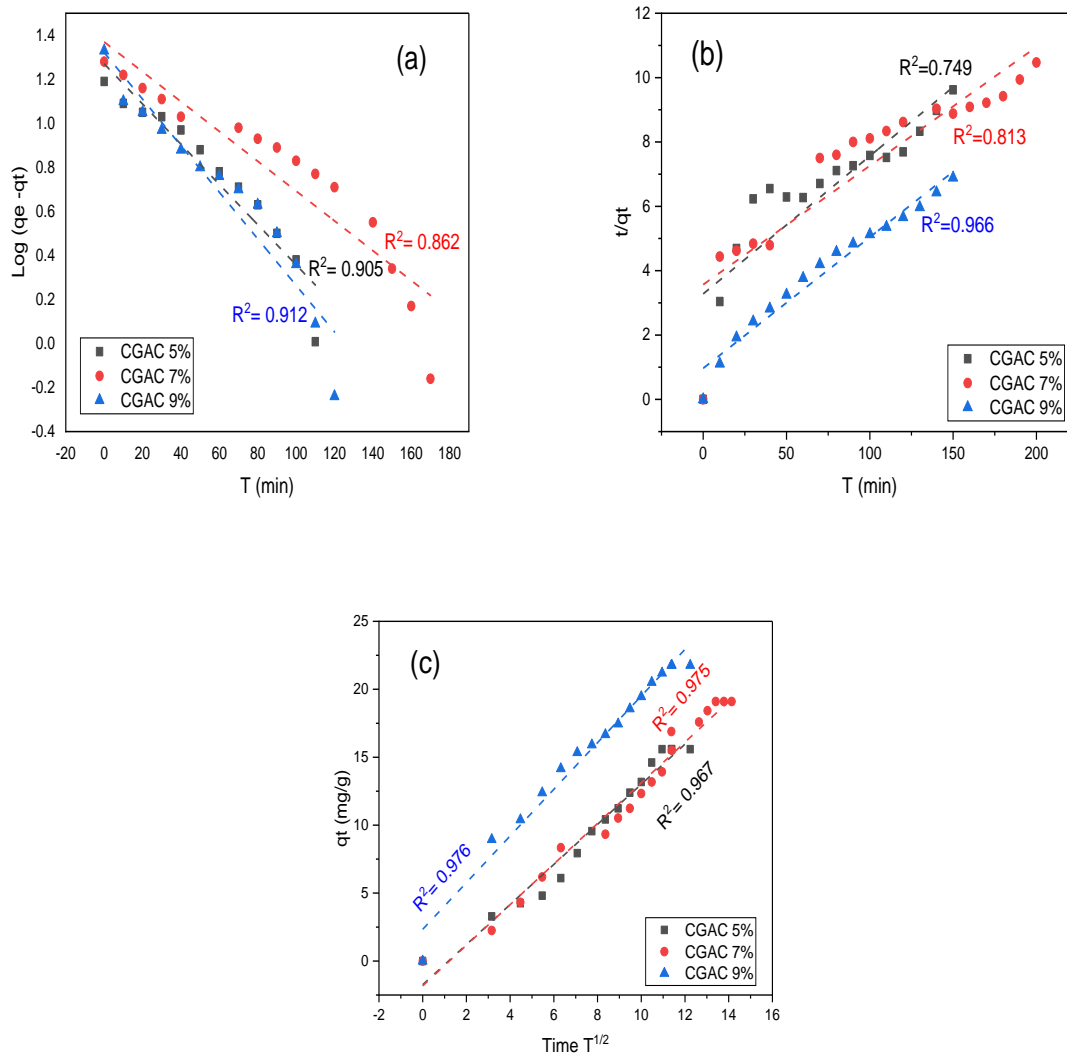


Figure IV.6 Paramètres cinétiques de l'adsorption de CR sur des échantillons de chitine, (a) pseudo-premier ordre, (b) pseudo-second ordre et (c) modèles de diffusion intra-particulaire.

IV.6 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques, tels qu'ils sont décrits dans le tableau IV.3 et représentés dans la figure IV.7, fournissent des informations précieuses sur le processus d'adsorption du CR. Les valeurs positives de ΔH° indiquent que ce processus est naturellement endothermique [22]. De plus, les valeurs de ΔH° , toutes inférieures à 40 kJ/mol, suggèrent une adsorption physique [23]. Par ailleurs, les valeurs positives de ΔS° obtenues indiquent une affinité entre la surface CR et la chitine ainsi qu'une augmentation du caractère aléatoire de l'interface solide-solution à mesure que la température augmente au cours du processus d'adsorption [24].

Tableau IV.3 Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de CR sur différents échantillons de chitine.

Adsorbants	T (K)	K_d	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	R^2
GCAC5%	293	0.586	1.301	7.42	20.64	0.980
	303	0.613	1.231			
	313	0.757	0.724			
	323	0.824	0.519			
GCAC7%	293	0.895	0.270	11.16	37.28	0.922
	303	1.123	-0.292			
	313	1.296	-0.674			
	323	1.633	-1.316			
GCAC9%	293	1.254	-0.551	32.31	110.86	0.965
	303	1.427	-0.895			
	313	3.707	-3.407			
	323	5.437	-4.544			

Les molécules de solvant adsorbées remplacent l'adsorbat, gagnant plus d'entropie de translation que les molécules adsorbées n'en perdent, rendant ainsi le caractère aléatoire du système commun. Pour CGAC 9%, les valeurs ΔG aux températures de 293, 303, 313 et 323 K sont respectivement de -0,551 kJ/mol, -0,895 kJ/mol, -3,407 kJ/mol et -4,544 kJ/mol, ce qui indique que l'interaction de CR avec la chitine est possible et spontanée à différentes températures [25].

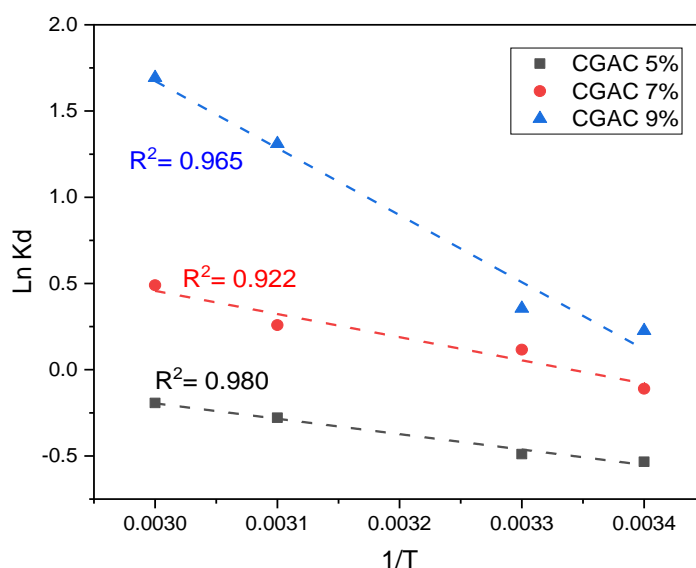


Figure IV.7 Paramètres thermodynamiques des échantillons de chitine à différentes températures.

IV.7 Mécanisme d'adsorption du CR dans la chitine

Le mécanisme d'adsorption peut être influencé par divers facteurs, notamment les caractéristiques de l'adsorbat, les groupes fonctionnels présents sur l'adsorbant et l'adsorbat, le pH de la solution et la charge de surface des nanoparticules, entre autres.

Pour clarifier le mécanisme d'adsorption des molécules du colorant CR, une analyse FT-IR du CGAC 5% a été réalisée avant et après l'adsorption du CR. Comme le montre la figure IV.8, les bandes caractéristiques du CR apparaissent dans le spectre du CGAC 5%+CR (après l'adsorption du CR) mais sont légèrement décalées vers un nombre d'onde plus faible par rapport au colorant rouge Congo libre. Par exemple, la bande d'étirement O-H s'est légèrement déplacée après l'adsorption du CR à 3456 cm^{-1} par rapport à 3510 cm^{-1} , et la bande d'étirement N-H s'est légèrement déplacée après l'adsorption du colorant de 3267 cm^{-1} à 3243 cm^{-1} en raison de la formation d'interactions de liaison hydrogène entre les groupes amine des molécules de CR et les groupes NH/OH figurant sur la face avant de la chitine.

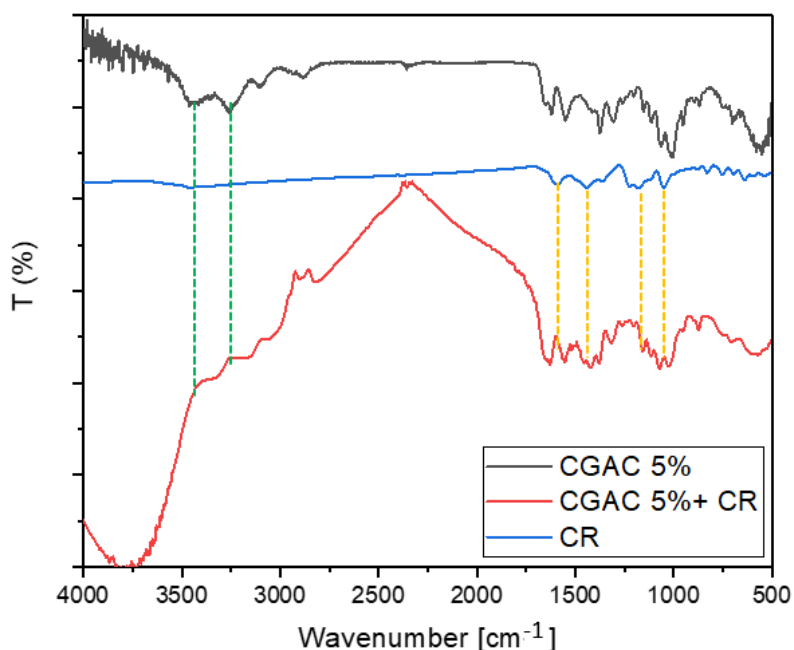


Figure IV.8 Spectres FT-IR du :CR, CGAC 5% et du CGAC5%+CR.

De même, les résultats obtenus à partir des études de pH indiquent que le processus d'adsorption est influencé par la valeur du pH. L'augmentation observée de l'efficacité de l'adsorption à des valeurs de pH inférieures suggère que l'adsorption du colorant anionique CR sur la chitine protonée est principalement due aux interactions électrostatiques entre les charges positives à la surface de la chitine ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$; la chitine est chargée positivement) et les charges négatives du colorant rouge Congo (colorant anionique). Toutefois, il est important de souligner que la molécule de CR présente une charge négative à des niveaux de pH élevés. Par conséquent, l'affinité entre la surface de l'adsorbant et les molécules de CR est réduite, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de l'adsorption en raison de la présence d'une répulsion électrostatique. La faible adsorption observée indique l'existence de liaisons hydrogène. Les résultats de l'étude thermodynamique confirment l'absence de liaison chimique sur la base des résultats d'enthalpie observés. Plus précisément, toutes les valeurs d'enthalpie pour les trois chitines utilisées dans l'étude se sont révélées inférieures à 40 kJ/mol, Cela permet de conclure que le mécanisme d'adsorption implique la physisorption. La figure IV.8 illustre le mécanisme proposé pour cette étude.

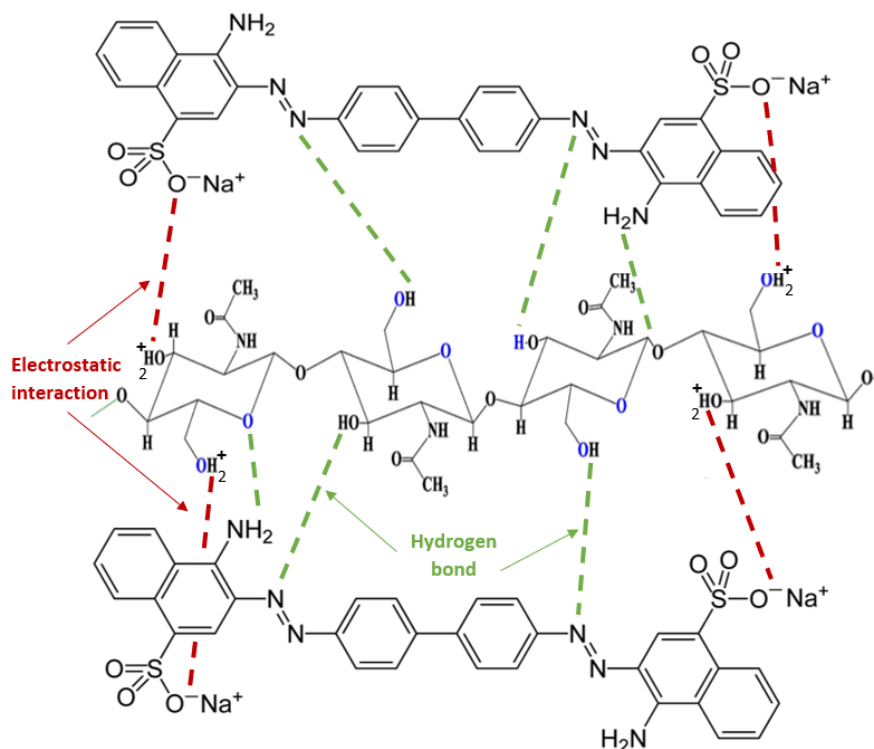
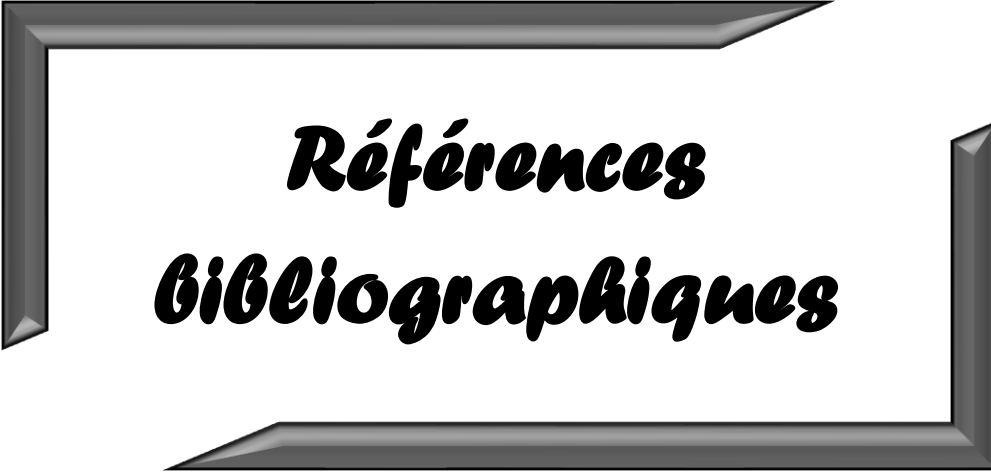


Figure IV.9 Mécanisme proposé d'adsorption du rouge Congo par la chitine à un pH acide.

IV. Conclusion

Les études cinétiques, d'équilibre et thermodynamiques ont permis d'analyser l'adsorption du colorant rouge Congo sur la chitine préparée. Les résultats ont révélé que l'échantillon de chitine CGAC 9 % présentait une capacité d'adsorption élevée de $29,69 \pm 0,2$ mg/g, dans les conditions optimales établies dans cette étude (pH 7, temps de contact de 130 minutes à 50 °C). En outre, l'équilibre d'adsorption s'est avéré favorable selon les modèles isothermes de Freundlich et de Langmuir, avec ce dernier étant plus adapté pour décrire le processus d'adsorption. La cinétique d'adsorption a montré que le modèle du pseudo-premier ordre convenait mieux pour CGAC 5 % et CGAC 7 %, tandis que CGAC 9 % présentait une meilleure adéquation avec le modèle du second ordre. L'analyse thermodynamique suggère que l'élimination du colorant rouge Congo est un processus spontané et endothermique. Le mécanisme d'adsorption du colorant rouge Congo sur la chitine s'est avéré optimal dans un environnement acide en raison de l'effet de la chitine.



***Références
Bibliographiques***

- [1] C. Moreno-Castilla, “Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 1, pp. 83–94, 2004.
- [2] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blánquez, “Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product,” *Chem. Eng. J.*, vol. 211, pp. 310–317, 2012.
- [3] M. Çakmak, Ş. Taşar, V. Selen, D. Özer, and A. Özer, “Removal of astrazon golden yellow 7GL from colored wastewater using chemically modified clay,” *J. Cent. South Univ.*, vol. 24, pp. 743–753, 2017.
- [4] A. Zúñiga-Zamora, J. García-Mena, and E. Cervantes-González, “Removal of Congo Red from the aqueous phase by chitin and chitosan from waste shrimp,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 31, pp. 14674–14685, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1065444.
- [5] J. A. González, M. E. Villanueva, L. L. Piehl, and G. J. Copello, “Development of a chitin/graphene oxide hybrid composite for the removal of pollutant dyes: adsorption and desorption study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 280, pp. 41–48, 2015.
- [6] Z. Aksu and S. Tezer, “Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*,” *Process Biochem.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 1347–1361, 2005.
- [7] L. Guo, J. Li, H. Li, Y. Zhu, and B. Cui, “The structure property and adsorption capacity of new enzyme-treated potato and sweet potato starches,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 144, pp. 863–873, 2020.
- [8] V. V. C. Lima *et al.*, “Synthesis and characterization of biopolymers functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) for the adsorption of sunset yellow dye,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, p. 103410, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103410.
- [9] X.-P. Luo, S.-Y. Fu, Y.-M. Du, J.-Z. Guo, and B. Li, “Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 237, pp. 268–274, 2017.
- [10] B. Onida, B. Bonelli, L. Flora, F. Geobaldo, C. O. Arean, and E. Garrone, “Permeability of micelles in surfactant-containing MCM-41 silica as monitored by embedded dye molecules,” *Chem. Commun.*, no. 21, pp. 2216–2217, 2001.
- [11] R. Lafi, I. Montasser, and A. Hafiane, “Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 160–181, 2019, doi: 10.1177/0263617418819227.
- [12] S. Liu *et al.*, “Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N, N-dimethyl dehydroabietylamine oxide,” *Chem. Eng. J.*, vol. 248, pp. 135–144, 2014.
- [13] M. K. Purkait, A. Maiti, S. Dasgupta, and S. De, “Removal of congo red using activated carbon and its regeneration,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 287–295, 2007.
- [14] K. Litefti, M. S. Freire, M. Stitou, and J. González-Álvarez, “Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–

- 11, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53046-z.
- [15] S. Banerjee and M. C. Chattopadhyaya, “Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product,” *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S1629–S1638, 2017.
- [16] G. Crini, P.-M. Badot, G. A. F. Roberts, and E. Guibal, *Chitine et chitosane: du biopolymère à l’application*. Presses Univ. Franche-Comté, 2009.
- [17] M. P. Tavlieva, S. D. Genieva, V. G. Georgieva, and L. T. Vlaev, “Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 409, pp. 112–122, 2013.
- [18] M. El Haddad, R. Slimani, R. Mamouni, S. ElAntri, and S. Lazar, “Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones,” *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 51–59, 2013.
- [19] R. Gottipati, “Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase.” 2012.
- [20] P. Liu *et al.*, “Unexpected selective alkaline periodate oxidation of chitin for the isolation of chitin nanocrystals,” *Green Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 745–751, 2021.
- [21] D. Mitrogiannis, G. Markou, A. Çelekli, and H. Bozkurt, “Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 670–680, 2015.
- [22] C. Wei, Y. Huang, Q. Liao, A. Xia, X. Zhu, and X. Zhu, “Adsorption thermodynamic characteristics of *Chlorella vulgaris* with organic polymer adsorbent cationic starch: Effect of temperature on adsorption capacity and rate,” *Bioresour. Technol.*, vol. 293, p. 122056, 2019.
- [23] R. Kumar and M. A. Barakat, “Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel,” *Chem. Eng. J.*, vol. 226, pp. 377–383, 2013.
- [24] M. Auta and B. H. Hameed, “Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue,” *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 352–361, 2014.
- [25] B. A. Bhanvase, A. Veer, S. R. Shirsath, and S. H. Sonawane, “Ultrasound assisted preparation, characterization and adsorption study of ternary chitosan-ZnO-TiO₂ nanocomposite: Advantage over conventional method,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 52, pp. 120–130, 2019.



***Conclusion
Générale***

Conclusion générale

Une approche plus rapide et respectueuse de l'environnement pour l'extraction de chitine à partir de déchets de carapace de crevette a été appliquée comme une solution intéressante pour produire de la chitine adaptée à l'élimination du colorant rouge Congo des solutions aqueuses.

Les résultats de cette étude nous ont permis de conclure :

A- Pour l'extraction de la chitine

- ✓ L'extraction de la chitine à partir de déchets de carapace de crevettes en utilisant le co-solvant vert nous a permis de récupérer des quantités significatives de chitine, jusqu'à 44,53%, comparé à seulement 14,85 % obtenus avec l'extraction traditionnelle.
- ✓ Cette nouvelle méthode d'extraction a réduit la consommation d'eau distillée utilisée lors du lavage, limitant ainsi les quantités d'eau acido-basique utilisées dans la méthode conventionnelle, ce qui peut entraîner des problèmes environnementaux graves
- ✓ Nous avons également mené une analyse approfondie de la chitine extraite en utilisant différentes techniques, telles que : FTIR, DRX et MEB. Ces analyses ont révélé que la chitine isolée de la carapace de crevette est de forme alpha-chitine et présente des propriétés prometteuses, notamment un faible taux de cendres inférieur à 0.4%, une élimination des protéines, une humidité inférieure à 5% et une faible masse molaire de 113 KDa. En outre, la chitine avec une cristallinité (ICr) de 96.96% est particulièrement adaptée aux applications d'adsorption, notamment dans le traitement des eaux pour l'élimination des colorants.

B- Pour l'adsorption des colorants « Rouge Congo »

- ✓ Les essais d'adsorption de Rouge Congo CR, en mode batch ont montré que la capacité d'adsorption de la chitine CGAC est influencée par la concentration initiale en colorant, le temps de contact, le pH de la solution et la température.
- ✓ Les mesures du pH en solution et du pH_{PZC} ont révélé que le mécanisme d'adsorption du colorant rouge Congo sur la chitine CGAC était optimal dans un environnement acide en raison des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène présentes.

- ✓ Les résultats ont montré que l'échantillon de chitine CGAC 9% présentait une capacité d'adsorption élevée de $29,69 \pm 0,2$ mg/g, dans les conditions optimales établies dans ce travail (pH 7, temps de contact = 130 min, à 50 °C).
- ✓ Les modèles isothermes de Freundlich et de Langmuir ont indiqué que l'équilibre d'adsorption était favorable, avec le modèle de Langmuir étant plus approprié pour décrire le processus d'adsorption.
- ✓ L'étude cinétique d'adsorption a montré que le modèle du pseudo-premier ordre convenait mieux pour le CGAC 5 % et le CGAC 7 %, contrairement au CGAC 9 %, qui présentait une meilleure adaptation au modèle du second ordre.
- ✓ L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption de Rouge Congo CR est spontané et endothermique ($\Delta G^\circ < 0$, $(\Delta H^\circ > 0)$). Les valeurs ΔH° , toutes inférieures à 40 kJ/mol, indiquent une physisorption.
- ✓ Les valeurs positives de l'entropie standard (ΔS°) montrent une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-liquide pour la solution étudiée.

Les résultats de cette étude posent les bases pour des travaux futurs visant à améliorer et à modifier la surface de la chitine afin d'obtenir des propriétés fonctionnelles exceptionnelles et d'élargir les applications correspondantes.