REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE

LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

Boudari Gheziel

Sabour Asma

Thème :

Contribution à l'élimination de composés organiques et/ou inorganiques par des systèmes à base de biopolymères

Déposé le : 14 /09/2020, au jury composé de :

MADANI Leila	Grade : MCB	Univ-Médéa	Président
ZOUAMBIA Yamina	Grade : MCA	Univ-Médéa	Examinateur
MAACHOU Hamida	Grade : MCA	Univ-Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2019/2020

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير النظم البيوادمصاصية من الكيتوزان والبكتين للاستخدام البيئي. أولاً، تم تحليل هذين البوليميرين الحيويين بالتنظير الطيفي FTIR وسمحت النتائج بتحديد بصمات كل بيوبولمر في مجموعات وظيفية. وبالإضافة إلى ذلك، أسفر حساب درجة نزع وظيفة الأسيتيل من الكيتوزان عن قيمة 83.18 في المائة. بعد ذلك، تم تحضير الأنظمة البيوادمصاصية على شكل أغشية باستخدام طريقة التجميد. أغشية الكيتوزان الناتجة هي في شكل أغشية مستمرة وشفافة في حين فشل التحضير باستخدام البكتين. وأخيراً، لم يتم التطبيق البيئي بسبب جائحة "كوفيد-19".

كلمات مفتاح: بيوبوليمر; غشاء; كيتوزان؛ بكتين؛ الادمصاص

Résumé

L'objectif de ce présent travail est l'élaboration de systèmes biosorbants à base de chitosane et de pectine pour usage environnementale. En premier lieu, les deux biopolymères ont été caractérisés par spectroscopie FTIR et les résultats ont permis de cerner les empreintes de chaque biopolymère en groupements fonctionnels. De plus, le calcul du degré de désacétylation du chitosane a donné une valeur de 83.18 %. Par la suite, les sysèmes biosorbants ont été préparés sous forme de membranes en utilisant la méthode de gélification. Les membranes de chitosane obtenues sont sous forme de films continus et transparents tandis que la préparation en utilisant la pectine a échoué. Enfin l'application environnementale n'a pas été faite en raison de la pandémie Covid-19.

Mots clés : Biopolymère ; Membrane ; Chitosane ; Pectine ; Adsorption

Abstract

The aim of the present work is the elaboration of biosorbent systems of chitosan and pectin for environmental use. First, the two biopolymers were characterized by FTIR spectroscopy and the results allowed surrounding the fingerprints of each biopolymer in functional groups. In addition, the calculation of the desacetylation degree of chitosan gave a value of 83.18 %. After that, the biosorbent systems were prepared in form of membranes using the gelation method. The obtained chitosan membranes are in form of continuous and transparent films whereas the preparation using pectin was failed. Finaly, the environmental application wasn't done because of the Covid-19 pandemic.

Key Words: Biopolymer; Membrane; Chitosan; Pectin; Adsorption.

Remerciement

Nous remercions en premier lieu ALLAH de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements au Dr. MAACHOU Hamida pour avoir dirigé ce mémoire de fin d'études, nous lui exprimons toute notre reconnaissance pour nous avoir initiées et accompagnées tout au long de notre travail et pour sa patience, et surtout pour la confiance qu'elle nous a accordée durant cette période de préparation du mémoire. Elle a également été d'un précieux conseil pour répondre à nos diverses interrogations.

Notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements Dr. ZOUAMBIA Yamina et Dr. MADANI Leila qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Que tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de notre travail voient remerciés.

« Il faut toujours viser la lune car même en cas d'échec on atterrit dans les étoiles »

(Oscar WILDE)

Dédicace

Ce mémoire est dédié à beaucoup de gens, dans ma tentative de tous me les Rappeler, je peux en citer quelques-uns. Que les autres m'en excusent :

A mon cher père AMER qui a toujours donné beaucoup d'encouragement.

A ma chère mère ZINEB qui m'a beaucoup soutenu.

A mes frères Mohamed, Abdallah, Rabah, Ahmed, Mourad.

A ma sœur Karima

A ma chérie binôme ASMA

A mes amies Halima, Bouchera, Chaima, Karima, Sara,

A Mes nièces et neveux surtout Anouar, Racha, Ritage, allaa, Walid, Icheraq

A toute mes amies et mes collègues le long de mes études

A toute ma famille.

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

Boudari Gheziel

Dédicace

Je décide ce travail

A ma mère, Amina, Pour son amour, sesEncouragements et ses sacrifices

A mon père, Tahar, Pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordée

A mes grands-parents, Tayeb et Dounia, Qui je souhaite une bonne santé

A mes oncles (Belkacem, Mohamed), ma tante(Ghania), mes cousins et mes cousines

Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études

A mes chères amies Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A toute ma famille Sabour,

A ma chérie binôme, Pour son entente et sa sympathie.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES BIOPOLYMERES

I.1 Notion de polymères…….. 04

I.1.1 Définition ……..…….. 04

I.2 Biopolymère ……. 05

I.2.1 Définition…….…….. 05

I.2.2. Classification des biopolymères …….. 05

I.2.3 Propriétés des biopolymères…….. 07

I.2.4 Domaine d'application des biopolymères…….. 09

I.3. Polysaccharides ……... 10

I.3.1. Définition ……..…….. 10

I.3.2.Classification des polysaccharides …….. 11

I.4. Chitosane ……..…… 13

I.4.1.Définition ……. 13

I.4.2. Structure du chitosane..……..…… 14

I.4.3.Principales sources du chitosane …… 15

I.4.4. Préparation du chitosane …….. 15

I.4.5. Caractéristique physiquo-chimique du chitosane …… 15

I.4.6.Domaines d'application du chitosane……. 17

I.5.Substances pectiques……..……. 18

I.5.1 Définition ……..…… 18

I.5.2 Origines……..…… 18
I.5.3 Structure……..…….. 19
I.5.4 Types de pectine ……..…….. 20
I.5.5 Propriétés physiquo-chimiques ……. 21
I.5.6 Domaines d'application …… 22

CHAPITRE II : ADSORPTION

II.1. Adsorption……..…… 25
II.1.1 Définition d'adsorption ……..... 25
II.1.2.Nature de l'adsorption ……. 26
II.1.3. Mécanisme d'adsorption …… 28
II.1.4.Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption …… 28
II.1.5.Adsorbants ……..…… 29
II.2.Biosorption ……..…… 31
II.2.1. Définition de Biosorption…….. 31
II.2.2. Classification des biosorbants. …… 31
II.2.3. Propriétés des biosorbants. ……. 32

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III.1.Introduction……..……. 36
III.2.Matériels et produis utilisés …….. 36
III.2.1.Matériels ….……..…….. 36
III.2.2.Produits ……..…… 37
III.3.Caractérisation physico-chimique des biopolyméres …… 37
III.3.1.Aspect général ……..…… 37
III.3.2. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 37
III.3.3. Détermination du degré de désacétylation du chitosane 40
III.4.Préparation des membranes…….. 41

III.5.Caractérisation des membranes…….. 42

III.5.1.Aspect générale ……..…… 42

III.6. Utilisation des membranes de chitosane pour la biosorption 43

CONCLUSION GENERALE 45

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES BIOPOLYMERES

Figure I.1 : Exemple d'une structure d'un polymère…….. 04

Figure I.2 : grandes familles de biopolymères……... 06

Figure I.3 : Structure chimique de la chitosane…….. 14

Figure I.4 : structure chimique de la chitine…….. 14

Figure I.5 : représentation schématique des zones « lisses »et « chevelue » des pectines ……. 20

Figure I.6 : Structure de pectine……... 20

Figure I.7 : pectines hautement méthylées…… 21

Figure I.8 : pectines faiblement méthylées…… 21

CHAPITRE II : ADSORPTION

Figure II.1 : schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption……... 26

Figure II.2 : Schéma du mécanisme d'adsorption……. 28

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Figure III.1 : Schéma du principe du spectromètre à transformée de Fourier…… 38

Figure III.2. Spectre FTIR de la pectine…… 39

Figure III.3 : Spectre FTIR du chitosane……... 39

Figure III.4 : Méthode de préparation de la membrane pure en chitosane…… 42

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES BIOPOLYMERES

Tableau I.1 : propriétés physiques et chimiques des biopolymères 09

Tableau I.2 : rôle biologiques de quelques homopolysides……... 11

Tableau I.3 : rôle biologiques de quelques hétéropolysides…….. 12

Tableau I.4 : principales sources de pectines d'intérêt industriel….. 19

CHAPITRE II : ADSORPTION

Tableau II.1 : comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ……... 27

Tableau II.2 : composition élémentaire de biosorbants agro-industriels…….. 32

Tableau II.3 :Principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants……. 34

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau III.1.Appareillages utilisés…….. 36

Tableau III.2.Produits utilisés…… 37

Tableau III.3. **:** Interprétation des spectres FTIR des biopolymères étudiés…… 40

LISTE DES ABREVIATIONS

FTIR : Infra rouge à transformée de Fourier

GalA : Acide D-galacturonique

HM : Pectine hautement méthylée

LM : Pectine faiblement méthylée

LMA : Pectine faiblement méthylée amidée

LMPA: Low methylated amidated pectin

PLA : Acide polylactique

PHA : Polyhydroxydlkanoates

PHV: Polyhydroxyvalerate

PHB : polyhydroxbutyrate

PHBV : Polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate

PET : Polyethylentrephtalate

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

RG : Rhamnogalacturonanes

RMN : Résonance magnétique nucléaire

UV-vis: Ultra-violet-visible

DA : Degré d'acétylation

DD : Degré de désacétylation

pH : Potentiel hydrogène

Introduction Générale

Introduction Générale

Les biopolymères constituent une classe de matériaux très utilisés dans des domaines très divers tels que : l'industrie pharmaceutique, l'industrie cosmétique, le génie tissulaire, l'agroalimentaire et le domaine médicale. Ils ont des applications multiples telles que : pansement de plaies, vectorisation de molécules médicamenteuse, conservation des aliments, traitement des effluents industriels... Leur disponibilité, leur prix, leur non toxicité et leur biodégradabilité font de ces matériaux un sujet d'intérêt croissant pour la communauté scientifique.

Il existe plusieurs familles de biopolymères, parmi lesquelles on trouve la famille des polysaccharides. Les polysaccharides sont des matériaux d'une importance sans cesse croissante pour l'industrie. Ils ont un impact significatif sur le développement dans des domaines aussi variés que la chimie, la santé ou encore la protection de l'environnement. Leurs propriétés exceptionnelles expliquent l'engouement pour ces macromolécules naturelles, extraites de différentes origines (marine, végétale ou bactérienne). Il s'est avéré que ces biopolymères à très bon marché, peuvent participer à l'élaboration de nombreux produits commerciaux à haute valeur ajoutée.

Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à utiliser deux biopolymères de nature polysaccharidique : le chitosane et la pectine pour la préparation de systèmes biosorbants en visant une application environnementale. Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est structuré en une recherche bibliographique organisée en deux chapitres, une étude expérimentale et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente des généralités sur les biopolymères. Il comporte aussi une étude bibliographique poussée sur la pectine et le chitosane en détaillant leurs structures chimiques, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs applications.

Le deuxième chapitre est relatif à l'adsorption en générale et plus précisément à la biosoption : définition, mécanismes, facteurs influençant l'adsorption, types de biosorbants….

Le troisième chapitre expose la caractérisation des deux biopolymères (pectine, chitosane), la préparation des membranes à base des deux biopolymères. L'utilisation des membranes dans la biosorption a été envisagée, cependant elle n'a pas été effectuée vu la situation actuelle du pays suite à la pandémie du Covid-19 qui touche le monde entier.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale résumant les résultats obtenus.

Chapitre I :

Chapitre I : Généralités sur les biopolymères

I.1. Notion de polymères

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-En-Brisgau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans. Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides [1].

I.1.1. Définition

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs» et mêros qui signifie « unité, partie») regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères liés entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes). Le monomère est une molécule de base pouvant être non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités. L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle polymérisation. La réaction de polymérisation est également réalisée par Les organismes vivants [1]. La Figure I.1 illustre un exemple d'une structure d'un polymère.

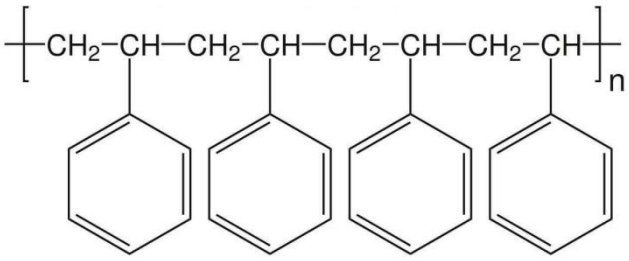


Figure I.1 : Exemple d'une structure d'un polymère [1]

I.2. Biopolymères

I.2.1. Définition

Depuis quelques années, les termes biopolymère, polymère biosourcé ou encore polymère biodégradable sont au cœur de notre société mais il convient de ne pas les confondre. A ce sujet, une publication récente de l'IUPAC permet de clarifier cette terminologie. Ainsi, un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de bio macromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est composé ou issu en partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles [2].

I.2.2. Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétique) et en plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition.

I.2.2.1. Biopolymères issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

Ce sont des polymères dont les monomères sont issus des ressources fossiles [3] tels que la polycaprolactone (PCL), le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques [4]. La Figure I.2 montre la classification la plus connue des biopolymères.

I.2.2.2. Biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie

Encore appelés polymères synthétiques ou chimio-synthétiques, ils sont obtenus par voie fermentaire, par polymérisation de monomères issus de produits agricoles. Le plus connu est le poly acide lactique (PLA) qui est obtenu par polymérisation des molécules d'acide lactique. Ils sont mêmes obtenus par la fermentation bactérienne des ressources renouvelables (l'amidon par exemple) [3].

I.2.2.3. Biopolymères d'origine bactérienne

Ils sont issus de la fermentation microbienne. Parmi ces biopolymères, on peut citer le Polyhydroxylalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate

(PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le poly (hydroxylbutyrate-cohydroxyvalérate) (PHBV) [3].

I.2.2.4. Biopolymères issus de la biomasse

Ce sont des matériaux extraits de la biomasse (végétaux, animaux et microorganismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre, …), la cellulose, la lignine, le chitosane (chitine des crustacées) constituent la famille la plus importante. Une autre famille, constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine) et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten, zéine), figure dans cette catégorie [3].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés sur deux matériaux de la famille des polysaccharides, qui sont le chitosane et la pectine.

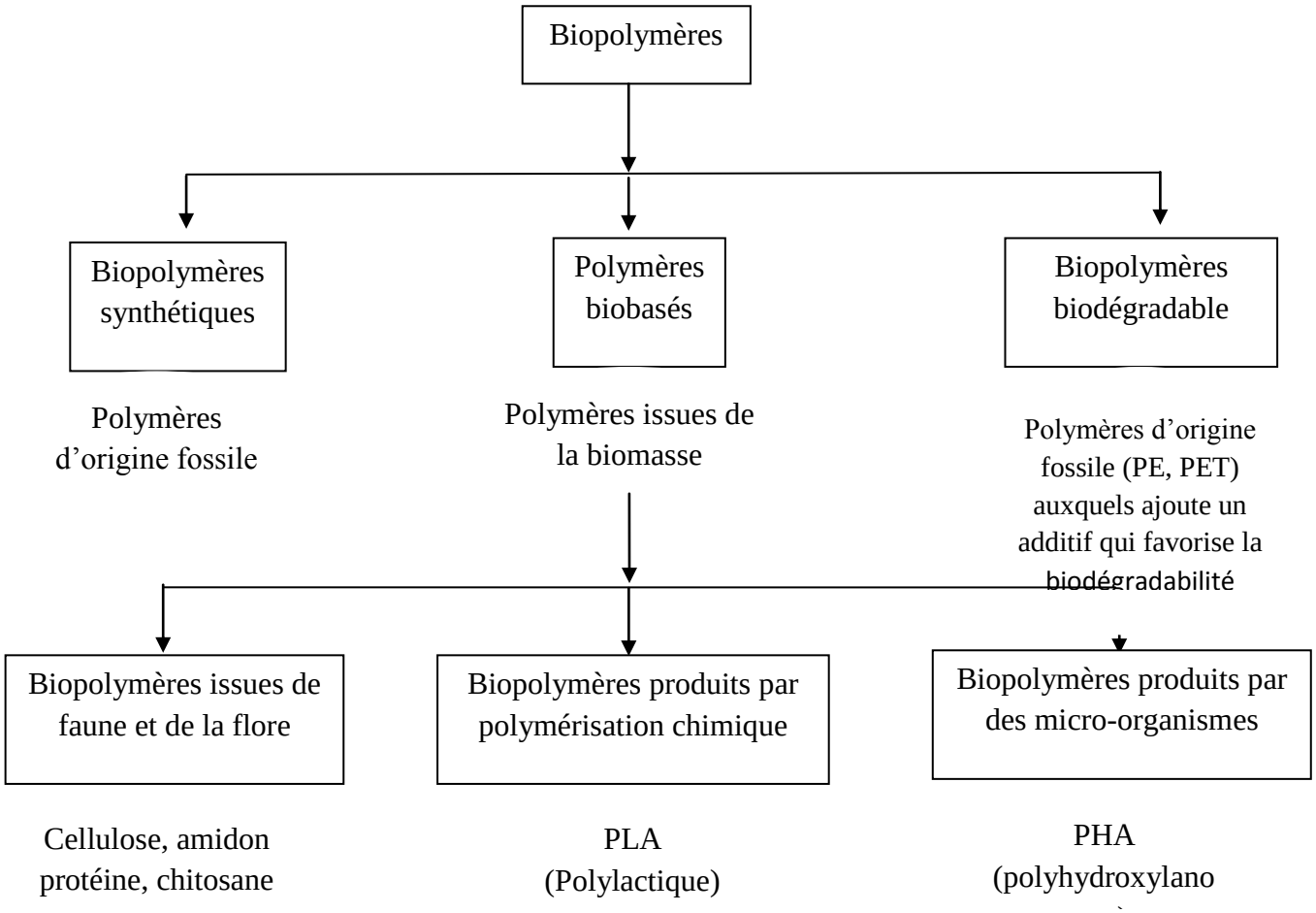


Figure I.2 : Grandes familles de biopolymères [5].

I.2.3. Propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels…) [6].

I.2.3.1. Biodégradabilité des biopolymères

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique. Elle est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille [7]. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO_2 et H_2O en présence d'oxygène (ou à la formation de CO_2, H_2O et une nouvelle biomasse en milieu anaérobie [8].

Le terme «biodégradabilité» suscite donc beaucoup de discussions. La définition émergeante proposée par de nombreux auteurs se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues [9,10].

La biodégradation d'un biopolymère dépend de différents facteurs qui sont regroupés en trois grandes catégories [8] :

✓ Les paramètres physicochimiques du milieu de dégradation : température, teneur en eau du milieu, pH, présence d'oxygène et action des UV.

✓ Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation : nature et abondance des microorganismes présents sur le site.

✓ La structure chimique et la morphologie du polymère constituant le matériau : un matériau hydrophile, poreux et possédant une faible masse molaire aura une vitesse de dégradation supérieur à celle d'un matériau massif et dense. La cristallinité du polymère a également une influence sur sa biodégradabilité.

I.2.3.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité

La biorésorbabilité d'un matériau est recherchée pour une application médicale spécifique. Des matériaux biorésorbables peuvent se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant [11].

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. Les trois facteurs de la réponse biologique d'un matériau sont: les propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

I.2.3.3. Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonction polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes; ce qui leur confère aussi une propriété antistatique [12]. L'inconvénient de la perméabilité à la vapeur d'eau dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraicheur. Par contre, existe l'avantage pour certains types d'emballages : La condensation et la durée de conservation des produits frais sont allongées. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leurs laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [13].

I.2.3.4. Autres propriétés physiques et chimiques

La réactivité des biopolymères est due à la présence des fonctions alcool, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile [14]. Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications [15].

Le Tableau I.1 rassemble quelques propriétés physiques et chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles.

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques des biopolymères.

Biopolymères	**Propriété particulières**	**Application ciblées**
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensation, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillages
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité, sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaire
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anti-condensation, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Piézoélectrique, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médicale, matériau ostéosynthétique

I.2.4. Domaines d'Application des biopolymères

Les applications des biopolymères reposent sur leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable, en plus ils ne sont pas polluants, ils peuvent même être compostés et donc servir à favoriser la croissance d'autres végétaux [17]. Le plus souvent, bon nombre des biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical, en agriculture, en sports et aussi dans l'emballage alimentaire. Certains biopolymères sont utilisés comme mousses et chips d'emballage, vêtements textiles jetables ou dans le traitement des eaux polluées comme par exemple la chitine et le chitosane [18].

Les trois grands domaines d'application des biopolymères émergeant sont : le domaine médical ; le domaine agricole et l'emballage.

I.2.4.1. Applications médicales

Les applications médicales des biopolymères ont été développées comme [19] :

- ❖ Systèmes à libération contrôlée de substances actives.
- ❖ Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire.
- ❖ Fils chirurgicaux résorbables.

- ❖ Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;
- ❖ Pour assurer la réparation de tissus ;
- ❖ Pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein…,).

I.2.4.2. Application agricole

L'utilisation des biopolymères en agriculture n'a cessé d'augmenter. Les différentes applications sont [19] :

- ❖ La libération contrôlée de pesticides et de nutriments ;
- ❖ Le conditionnement de sols ;
- ❖ La protection de graines ;
- ❖ La protection de plants.

Cependant, les plastiques dégradables présentent un intérêt pour le compost :

- ❖ Films de paillage agricoles.
- ❖ Libération contrôlée de produits chimiques pour agriculture.
- ❖ Godets pour plants.

I.2.4.3. Emballage

Les propriétés physiques requises d'un emballage dépendent aussi bien de ce qui est emballé que de ses conditions de stockage. Les matériaux dérivés de ressources renouvelables sont utilisés pour des applications dans l'emballage alimentaire et industriel [20,21, 22].

I.3. Polysaccharides

I.3.1. Définition

Les polysaccharides, également nommés polyholosides sont des macromolécules Constituées d'un nombre élevé d'unités monosaccharidiques. Ils jouent des rôles primordiaux dans la mise en réserve de l'énergie et dans le maintien de l'intégrité structurale des organes [22]. Lorsque toutes les unités saccharidiques du polyoside sont identiques, celui-ci est dit homopolyoside et lorsqu'elles sont différentes il est dit hétéropolyoside [23].

I.3.2. Classification des polysaccharides

Les polysaccharides peuvent être classés selon leur origine (animale, végétale ou bactérienne), leur structure et leur nature (réserve ou de structure).

I.3.2.1. Selon la structure

La classification chimique permet de distinguer deux grands types de polysaccharides:

A. Homopolysaccharides

Les homopolysaccharides (Homoglycanes) résultant de la condensation d'un grand nombre de molécules d'un même ose [24]. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de leur unité monosaccharide, par exemple, les glucanes sont des polymères de glucose et galactanes sont des polymères de galactose [25]. Ils jouent un rôle important dans le maintien de la structure des êtres vivants et un rôle de réserve de l'énergie (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Rôles biologiques de quelques homopolyosides [26].

Homopolysaccharides	Unité osidique et enchaînement	Nombre d'unités	Rôle biologique
Amidon	(1-4)-α-Glucose (Glc) avec des ramifications (1-6)-α-Glc toutes les trente unités environ	>10000	Réserve de carbone et d'énergie chez les végétaux (composant de l'amidon).
Cellulose	(1-4)-β-Glc	>10000	Polysaccharides de structure des végétaux ; présent chez les tuniciers (invertébré marins).
Glycogène	(1-4)-α-Glc avec des ramifications (1-6)-α-Glc toutes les dix unités environ.	>50000	Réserve de carbone et d'énergie chez les animaux les champignons et les bactéries.
Chitine	(1-4)-β-GlcNAc (glucosamine-N-acéthylé)	>10000	Constituant majeure de l'exosquelette des arthropodes et des parois cellulaires des hampignons.
Xylane	(1-4)-β-Xyl (xylose).	>10000	Polysaccharides de structure des algues vertes.

B. Héteropolysaccharides

Les hétéropolysaccharides comportent, comme leur nom l'indique, plusieurs types d'oses et jouent un rôle important dans le tissu de soutien et la matrice extracellulaire de l'organisme (Tableau I.3). Ils sont constitués de longues chaines d'oses indépendantes ou liées à un noyau protéique [27].

Tableau I.3 : Rôles biologiques de quelques hétéropolyosides [26].

Hétéropolysaccharide	Unité osidique et enchainement	Nombre d'unités	Rôle biologique
Acide hyaluronique	[-4)-β-GlcU-(1→4)-β-GlcNAc-(1-]	>10000	Composant de la matrice extracellulaire du tissu conjonctif ; constituant du cartilage.
Inuline	(2→1)-β-Fru ; le carbone 2 du fructose terminal est uni à une molécule de glucose α par liaison diosidique	>100	Polysaccharides de réserve des plantes à rhizome (ex : dahlia, iris, topinambour).
Pectine	(1→4)-α-GalU partiellement méthyl-estérifié; présence de pentose et d'hexoses (<10%).	>1000	Groupe hétérogène de polysaccharides des parois des cellules végétales.
Héparine	(1→4)-α-GlnIdo	variable	Anticoagulant
Chondritine sulfate	(1→4)-β-GalNAc-+sulfaté	>10000	Constituant de la matrice extracellulaire.

I.3.2.2. Classification selon l'origine

A. Polysaccharides bactériens et fongiques

Les microorganismes produisent une grande variété des polysaccharides telle que : murine, dextranes, xanthan, chitine…

B. Polysaccharides des animaux

Les glycosaminoglycanes sont des molécules formées de 50 à 1000 unités disaccharidiques dont les proportions varient selon le tissu et l'espèce. Les plus répandus

de ces substances sont : glycogène, acide hyaluronique, kératine sulfate, chondritine sulfate, héparine sulfate [25].

C. Polysaccharides des végétaux

Les parois des cellules végétales sont essentiellement composées de polysaccharides, expliquant la part majoritaire de ces molécules dans la biomasse. Les polysaccharides des végétaux sont divisés en deux groupes selon leur fonction: les polysaccharides de structure telle que la cellulose, et les polysaccharides de réserve telle que l'amidon qui constitue une source d'énergie pour la cellule [28].

D. Polysaccharides des algues

Les polysaccharides extraits des algues sont omniprésents dans la vie quotidienne. Ils constituent l'ensemble des phycocolloides qu'on retrouve dans la plupart des produits alimentaires industriels. Ils interviennent comme agents structurants des solutions aqueuses et représentent à eux seuls environ 40% des hydrocolloïdes produits dans le monde. Ils sont répartis en trois grands groups : les carraghenanes, les agars et les alginates [29].

I.3.2.3. Classification Selon leur fonction biologique

A. Les polysaccharides de réserve

Le glycogène et l'amidon, qui se trouvent respectivement dans les cellules animales et végétales, sont des formes de stockage du glucose [30].

B. Les polysaccharides de structure

La cellulose possède un rôle structural comme composant majeur de la paroi des cellules végétales [31]. La chitine est le constituant structural fondamental de l'exosquelette des invertébrés [25].

I.4. Chitosane

I.4.1. Définition

Le chitosane est un dérivé de la chitine, il est peu répondu dans la nature et très répondu dans les parois des zygomycètes, les parois des algues vertes et aussi dans les carapaces des arthropodes [32]. C'est un polysaccaride [33] résultant de la désacétylation de la chitine [34]. Il appartient à la famille des glycosaminoglycanes (GAG) [35]. La chitine est

le deuxième polysaccaride le plus abondant dans la nature après la cellulose [36]. Elle est présente principalement dans les coquilles des mollusques, dans les insectes, dans les carapaces des crustacés, dans les parois des champignons [37] et dans les levures et les bactéries [38]. Ce polymère permet le contrôle de la pression osmotique et le maintien de la rigidité de la cellule.

I.4.2. Structure du chitosane

Avant de parler de la structure du chitosane, on commence par la structure du polymère originaire. La chitine est un polysaccharide linaire, sa structure chimique est présentée sous forme d'un enchaînement monomère N-acétyle-β-D-glucosamine [32]. Ces monomères sont reliés par des liaisons glycosidiques ß-(1-4) [32]. Sa formule chimique est poly (ß -(1-4)-N-acétyle-Dglucosamine) (Figure I.3) [35].

La dés-acétylation de la chitine en milieu basique permet la formation du chitosane [41] qui est décrit comme un copolymère linéaire composé par deux unités : N-acétyle-Dglucosamine (unité acétylée) et une autre D-glucosamine (dés-acétylée) reliées par des liaisons ß-(1-4) (Figure I.4) [42]. Sa nomenclature est comme suite : poly (ß -(1→4)-2-amino-2-deoxy-Dglucopyranose [43].

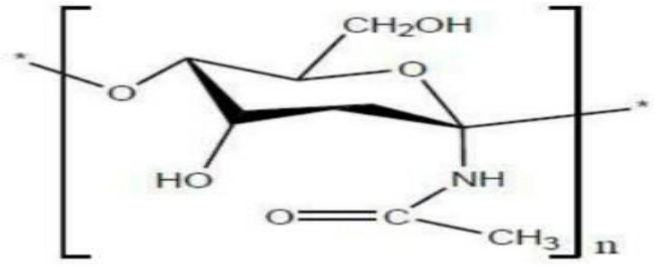


Figure I.3 : Structure chimique de la chitine [45]

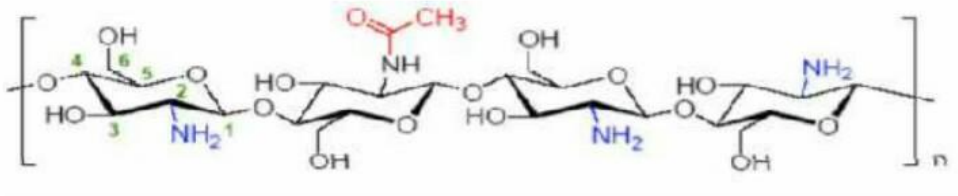


Figure I.4 : Structure chimique de chitosane [44]

La structure du chitosane se caractérise par la présence d'un groupement amine au niveau du carbone 2 (C2) et la présence de deux groupements hydroxyle au niveau de carbone 3 et 6 (C3 et C6) [49]. Ce polymère se diffère aux autres polysaccharides par ses caractéristiques poly-cationiques qui donneront un fort potentiel pour le chitosane [40] (Figure I.4).

I.4.3. Principales sources du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide, généralement obtenue à partir de la chitine qui se trouve dans plusieurs sources naturelles. La chitine est présente dans la plupart des espèces vivantes, chez les arthropodes, céphalopodes, et les carapaces des crustacés [46]. On le trouve aussi chez les champignons [47]. Il est présent même dans les micro-organismes qui sont de nature fongique [48] et ils sont tous les deux (chitine et chitosane) absents chez les mammifères [49].

I.4.4. Préparation du chitosane

La production du chitosane se fait par la désacétylation de la chitine traitée qui est l'étape la plus délicate. Elle nécessite la substitution des groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut réduire la longueur de la chaine du polymère [50]. Une des méthodes les plus utilisées consiste à désacétyler la chitine dans une solution concentrée de NaOH (jusqu'à 50% en masse) sous atmosphère inerte pendant quelques heures à 110°C. Le chitosane obtenu est ensuite lavé avec de l'eau à 80°C jusqu'à pH neutre puis séché. Cette réaction peut être réalisée plusieurs fois de suite afin d'obtenir un DD proche de 100% [51].

I.4.5. caractéristiques physiquo-chimiques du chitosane

A. Degré d'acétylation

La principale différence entre la chitine et le chitosane réside dans le degré d'acétylation (DA) ou le degré de désacétylation (DD) [52]. Le DA représente la fraction d'unités N-acétyle-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités sucrées. Selon la valeur du degré d'acétylation du composé, on parlera soit de la chitine (DA > 50 %), soit du chitosane (DA < 50 %) [53].

Le DA est un paramètre fondamental qui a une forte influence sur les propriétés du matériau à l'échelle moléculaire et en solution, comme la solubilité, la viscosité et la

flexibilité des chaînes [54]. De nombreuses techniques ont été mises au point pour mesurer le DA du chitosane à savoir, le titrage potentiométrique ou (volumétrique), la spectrométrie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet (UV-VIS), l'analyse élémentaire et la résonance magnétique nucléaire (RMN) [55].

B. Masse molaire

La masse molaire en masse ou en nombre joue un rôle important dans la solubilisation et la viscosité des solutions de chitosane. La valeur de la masse moléculaire d'un chitosane dépend fortement du procédé de fabrication car celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production.

Les chaînes de chitosane ont des masses allant de 100 à 1000 kDa, dont le choix doit être adapté à l'application pour avoir un résultat optimal [56]. En effet, la masse moléculaire affecte la solubilité du chitosane et ses propriétés rhéologiques, notamment sa viscosité [54].

C. Viscosité

La viscosité du chitosane dépend essentiellement de la concentration, de sa masse molaire, de sa température ainsi que de son DD. Plus il est désacétylé, plus il y a des groupements amine libres et plus il est soluble, et plus sa viscosité est importante [50].

D. Solubilité

Le chitosane est une base forte soluble dans des solutions acides grâce à la protonation de ces fonctions amines. Cependant, elle est insoluble dans l'eau, les solvants organiques et les bases aqueuses. Sa solubilité dépend de son degré de désacétylation [50].

E. Caractéristiques biologiques

Le chitosane a l'exceptionnelle particularité d'être chargé positivement en milieu acide ce qui lui permet de réagir avec tous les composés biologique chargés négativement ex : parois de bactéries, lipides, membranes des muqueuses et de les fixer solidement [57].

Le chitosane est non toxique biodégradable [58] par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase. Il est bioactif et biocompatible [59]. Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogènique et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a

également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, antitumorales, antibactériennes et antifongiques [60].

F. Gélification

Les premiers gels physiques dérivés de chitosane obtenus par acylation et sans agent réticulant ont été décrits par Hirano et al. [61]. Par la suite, Moore et Roberts [62], étudient aussi l'acylation des fonctions amines du chitosane avec des anhydrides en milieu hydroalcoolique. Ces gels sont en fait des gels de chitine car la gélification s'effectue lorsque la réaction a atteint un degré de N-acylation critique d'environ 75-80%, il y a alors formation de liaisons hydrophobes et hydrogène utilisant notamment les séquences N-acylées. Dans ces conditions expérimentales, il a été démontré que le degré d'acétylation minimum pour la gélification est autour de 80%, indépendamment du degré d'acétylation initial du chitosane utilisé [63].

I.4.6. Domaines d'applications du chitosane

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier grâce à ces propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes (non-toxique, biodégradable et versatile …) qui en fait de lui un matériau de choix pour son utilisation dans de nombreux domaines industriels comme les secteurs biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et agricole [64].

I.4.6.1. Traitement des eaux

Les propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes du chitosane ont suscité un grand nombre de recherches dans le traitement d'assainissement des eaux, dans la réduction de la turbidité et dans la stabilisation des hydrocarbures. Le chitosane avec son excellentes propriété floculantes permet de traiter et purifier les eaux (de rinçage ou résiduelles) chargées en métaux lourds et/ou en métaux précieux de différentes sources, induisant à une diminution globale les coûts opérationnels de l'industrie [65].

I.4.6.2. Cosmétique

Le chitosane s'avère très efficace pour le traitement de l'acné (produit dermatologique), un ingrédient intéresse à la formulation de shampoings et dentifrices. Son action sur la régénération cellulaire (crème pour le corps et les mains, crèmes hydratantes, Produits

déodorants…) et ses multiples propriétés en font un actif idéal pour des produits et soins régénérant et protecteurs [66].

I.4.6.3. Pharmaceutique

Le chitosane est utilisé aussi dans le domaine pharmaceutique notamment dans la formation des gels et des capsules et la formation des produits dermatologiques [65].

I.4.6.4. Agriculture

Etant donné que le chitosane a des propriétés antifongiques et phytosanitaires, Il est utilisé dans la protection des plantes grâce à sa capacité de déclanchement des mécanismes de défenses contre les infections, augmentation du rendement de récolte et aussi il est utilisé dans le traitement du sol [65].

I.4.6.5. Autres domaines

Grâces à leurs propriétés et caractéristiques, le chitosane et la chitine ont différentes applications dans l'industrie alimentaire qui permet la conservation des nourritures microbienne, stabilisation des couleurs, œnologie qui permet la désacidification. Ils sont utilisés aussi dans la photographie, dans la formation de papier et en dentisterie qui permet l'implantation dentaire [65].

I.5. Substances pectiques

I.5.1. Définition

La pectine est un polysaccharide qui a été découvert pour la première fois dans le jus de pomme par Vauquelin en 1790 [67]. Son nom est issu du mot grec "pektikos" qui signifie se congeler ou se solidifier. Dans le monde végétal, la pectine est un biopolymère indispensable. Présente dans tous les végétaux et localisée au niveau de la paroi cellulaire, la pectine assure la cohésion et la rigidité, en agissant comme ciment intercellulaire.

I.5.2. Origines

Les pectines sont des polyosides complexes entrant dans la composition des parois cellulaires de la plupart des végétaux supérieurs. Elles sont majoritairement présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire. Elles participent à la cohésion de la cellule et au

maintien des parois par le biais d'interactions mécaniques et chimiques avec les autres constituants de la paroi. La quantité de substances pectiques dans le végétal varie fortement en fonction de son origine botanique et de son histoire (mode de culture, période de croissance...). Bien que les pectines puissent être extraites d'un grand nombre de végétaux (Tableau I.4), les sources industrielles principales sont le marc de pomme et les écorces d'agrumes (citron, orange). D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des fibres solubles ayant une forte capacité de rétention d'eau [69].

Tableau I.4 : Principales sources de pectines d'intérêt industriel [70].

Fruits	**Teneur en substances pectiques (%)**
Zeste d'orange	3.5-5.5
Pulpe de citron	2.5-4.0
Pomme	0.5-1.6
Banane	0.7-1.2
Pêche	0.1-0.9
Fraise	0.6-0.07
Tomate	0.2-0.6
Carotte	0.2-0.5
Fruits de passion	0.5
Mangue	0.26-0.42
Ananas	0.04-0.13

I.5.3. Structure

Les pectines sont constituées d'une zone lisse formée d'homogalacturonanes (HG) et d'une zone hérissée composées de rhamnogalacturonanes (RG) et de chaînes latérales (Figure I.5). Ce sont des complexes de polysaccharides à forte teneur en acide galacturonique (AG) et une faible quantité de rhamnose et d'oses neutres [71].

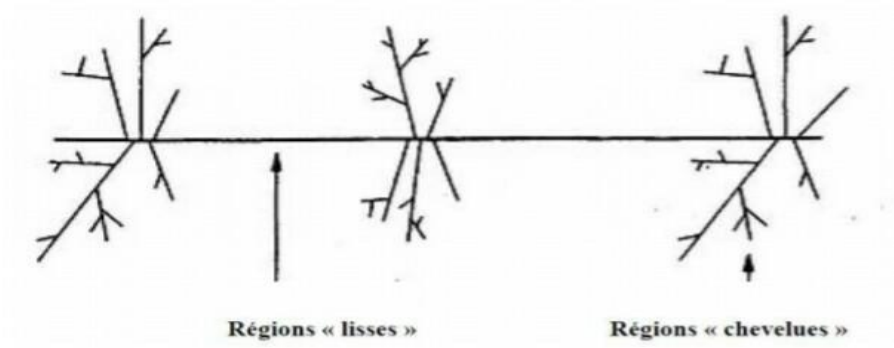


Figure I.5 : Représentation schématique des zones "lisses" et "chevelues" des pectines [73].

La zone lisse est formée d'homogalacturonanes qui sont des polymères composés principalement d'acide D-galacturonique liés en α(1-4) (Figure I.6) sur des longueurs d'aux moins cent résidus et d'une faible quantité de rhamnose [72]. La zone hérissée est représentée par des hétéropolymères.

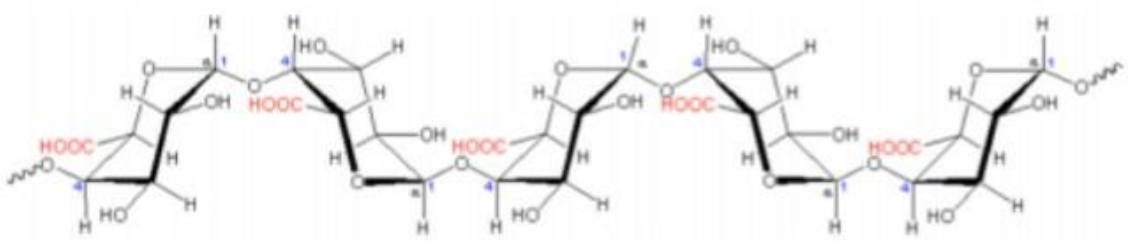


Figure I.6 : Structure de la pectine [68].

I.5.4. Types de pectine

Le substituant méthanol joue un rôle majeur dans les propriétés des pectines. On distingue ainsi deux grandes catégories.

- les pectines "hautement méthylées" (HM pour High Methoxyl) (Figure I.7) ayant un DM>50 %, majoritairement présentes dans la nature [74].

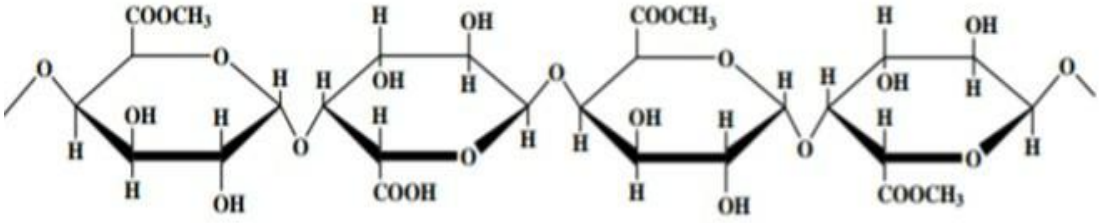


Figure I.7 : Pectines hautement méthylées [75].

- les pectines "faiblement méthylées" (LM pour Low Methoxyl) (Figure I.8) ayant un DM<50 % obtenues à partir des pectines HM par différentes réactions chimiques [64].

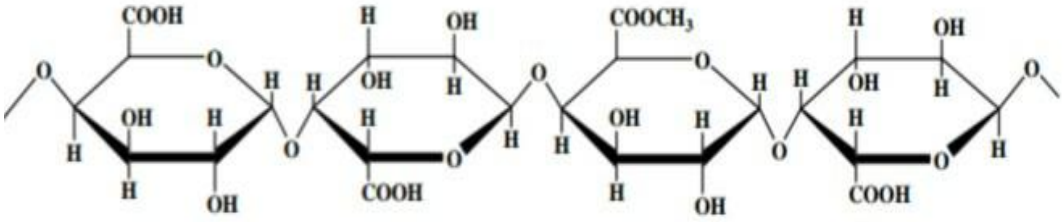


Figure I.8 : Pectines faiblement méthylées [75].

I.5.5. Propriétés physico-chimiques

A. Solubilité et précipitation

La pectine est soluble dans l'eau, formant une solution colloïdale, opalescente et insoluble dans l'éthanol [76].

B. Stabilité

Les pectines en solution sont stables à pH 3-4. Pour des pH<3, et à basse température, les groupements acétyles et méthyles sont déstabilisés et les sucres neutres sont hydrolysés. Si la température augmente, l'hydrolyse est accélérée. En milieu alcalin et à basse température, les groupements esters sont saponifiés. En milieu neutre et à température ambiante, la saponification est accompagnée de la réaction de dépolymérisation. Cette dégradation a lieu uniquement dans les liaisons glycolsidiques et dans les résidus de l'acide

galacturonique méthoxylés. À des températures >60°C, la dégradation n'a lieu qu'à pH légèrement acide (pH proche de 5) [76].

C. Dégradation chimique

Les substances pectiques en solution peuvent subir trois grands types de dégradation :

- des désestérifications, réactions classiques qui libèrent le méthanol et forment des pectates.

- des dépolymérisations, soit par hydrolyse (acide ou enzymatique) des liaisons α(1-4) en milieu acide [71].

- soit par des réactions de β-élimination qui provoquent la rupture des liaisons glycosidiques adjacentes à un groupe estérifié entre les résidus d'acides galacturoniques et l'apparition d'une double liaison entre les carbones C4 et C5 en milieu neutre à basique [71].

D. Viscosité

Les pectines de la betterave sucrière ont une faible viscosité et un faible pouvoir gélifiant par rapport à celles issues du citron ou de la pomme, ce qui limite leur application dans l'industrie alimentaire. Ces propriétés physiques ont été attribuées d'une part, au nombre important de groupements acétyles présents dans leurs chaînes et d'autre part, à leur poids moléculaire relativement faible [78]

I.5.6. Domaines d'application

A. Pectines dans la nutrition et l'industrie alimentaire

Les pectines forment un gel dans certaines conditions. Cette propriété leur donne un grand intérêt dans l'industrie alimentaire. Elles sont utilisées comme ingrédient dans la préparation des confitures, des marmelades et des gelées. Des études récentes ont montré qu'elles peuvent être utilisées comme stabilisateur d'émulsion et notamment pour les acides des produits laitiers [78].

B. Pectines dans la médecine et l'industrie pharmaceutique

Jusqu'en 2002, la pectine était l'un des ingrédients principaux utilisés dans des pastilles pour le mal de gorge comme adoucissant. Dans les produits cosmétiques, elle agit en tant

que stabilisateur et est employée dans les préparations curatives de blessures et particulièrement et surtout dans les adhésifs médicaux, tels que les dispositifs de colostomie [78].

Comme prophylactique naturel, la pectine agie contre l'empoisonnement des cations toxiques. Elle s'est montrée efficace dans l'élimination du plomb et du mercure dans l'appareil gastro-intestinal et les organes respiratoires. Lorsqu'elle est injectée par voie intraveineuse, elle réduit le temps de coagulation du sang prélevé. De ce fait, elle est utile dans le contrôle de l'hémorragie ou de saignement local. Les combinaisons de celle-ci avec d'autres colloïdes ont été largement utilisées pour traiter la diarrhée, particulièrement chez les enfants en bas âge [76]. Cependant, elle a une action antimicrobienne in vitro à l'égard de quelques souches bactériennes [77]. Dans les formulations à libération contrôlée, les hydrogels de pectine se trouvent dans les comprimés comme liant

Chapitre II : Adsorption

Chapitre II : Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner, en premier lieu, quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption. Par la suite, on s'intéressera plus précisément à la biosorption.

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [80]. La Figure II.1 représente un schéma simplifié d'un phénomène d'adsorption d'un gaz ou d'un liquide sur une surface solide.

L'adsorption est donc une technique efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dont les constituants sont différents par leur structure chimique. C'est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [80].

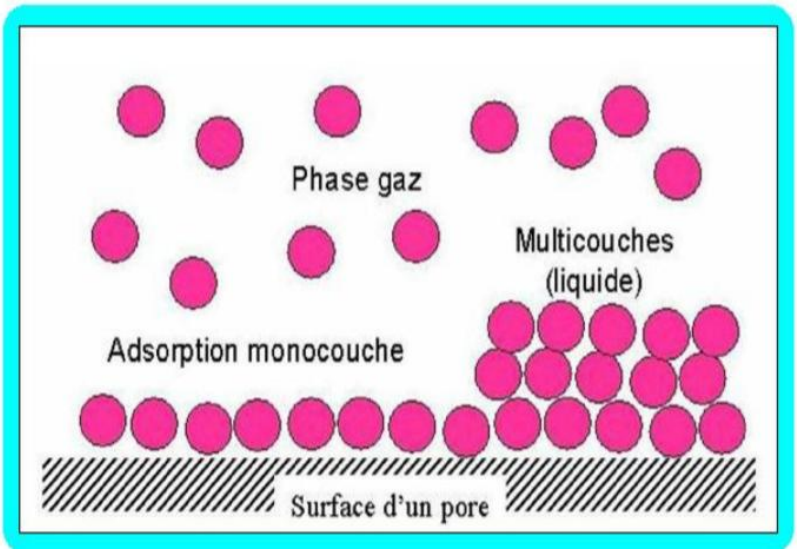


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [81].

II.1.2. Nature de l'adsorption

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [80].

II.1.2.1. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbé et la phase fluide ;

- une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;

- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [83].

- les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 KJ/mol [84].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide. Il est favorisé par un abaissement de la température [85].

II.1.2.2. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou

transfert d'électrons; il y a donc des ruptures de liaisons chimiques et des créations en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par:

- un équilibre lent à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;

- une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;

- une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;

- la non-réversibilité ;

- une spécificité marqué, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

- quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [83].

- l'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 KJ/mole [84].

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [84].

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 Kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

II.1.3. Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure II.2) [86].

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3. Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [85].

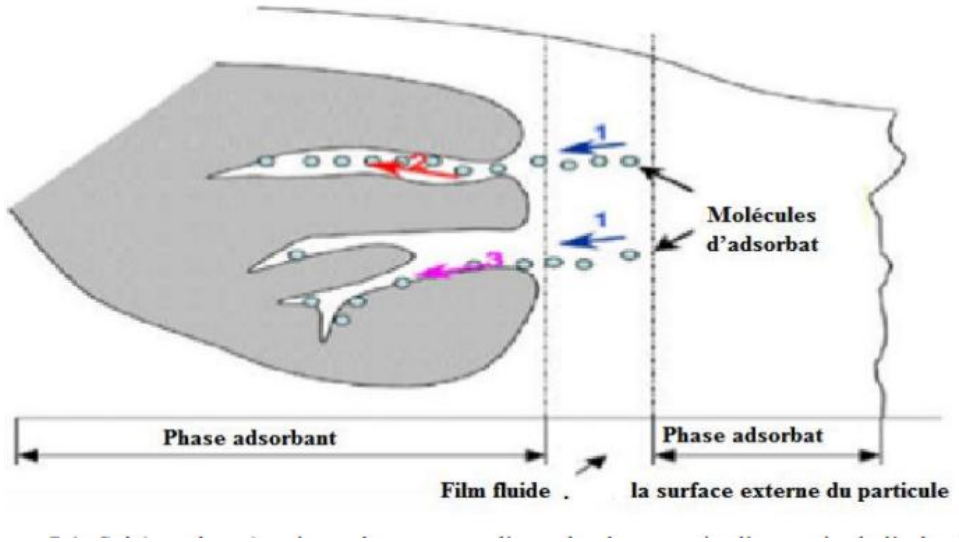


Figure II.2: Schéma du mécanisme d'adsorption [86].

II.1.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs. Les principaux facteurs sont :

A. **Température:** l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [87].

B. **Concentration:** l'adsorption d'une substance croit avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement [88].

C. **Surface spécifique:** L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [89].

D. **Porosité :** il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [88].

E. **pH :** le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [89].

II.1.5. Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au delà de 100 m^2/g, atteignant même quelques milliers de m^2/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [90]. Les différents types d'adsorbants sont décrits dans ce qui suit :

A. Adsorbants à faible capacité

On peut citer les scories, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables [92]. L'adsorbant le plus utilisé est l'argile. Les argiles activées sont des aluminosilicates obtenues en traitant de l'argile avec une solution de l'acide sulfurique très concentrée pour accroitre les espaces entre les plaquettes d'argile et éliminer les sels minéraux qui s'y trouvent. Après son traitement à l'acide, l'argile est séchée et chauffée à 400-450°C pendant plusieurs heures. Ainsi on obtient une argile à grande surface interne utilisée principalement pour le séchage [91].

B. adsorbants à haute capacité

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autres solides. Tous ces adsorbants sont régénérables [92].

A.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Les propriétés telles que la structure poreuse et la nature chimique du charbon actif sont données en fonction des matériaux précurseurs utilisés au moment de la production. Ces deux propriétés préviennent l'émiettement du matériau pendant son utilisation. Par exemple, les noyaux des fruits produisent des charbons granulaires rigides avec un large volume poreux [92]. La production du charbon actif passe par plusieurs étapes. La première consiste en la calcination du matériau en l'absence d'oxygène pour obtenir un solide riche en carbone. Alors que la deuxième réside dans l'activation afin de développer une texture poreuse. Il existe deux types de procédé d'activation: physique ou chimique [92]. Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures [90].

A.2. Adsorbant Minéraux

Zéolithes : les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristalline d'aluminosilicate tridimensionnelle constituée de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où "M" représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux avec $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes différentes par la valeur de "n" et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse composée de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés absorbantes. Elles sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m^2/g. Mais, elles présentent une bonne sélectivité [91].

Gels de silice : les gels de silice ($SiO_2 \cdot nH_2O$) peuvent être obtenus par précipitation de la silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel, etc [90].

Alumines activées : les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du tri-hydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [90]. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [93].

II.2. Biosorption

II.2.1. Définition de biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [94].

II.2.2. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

II.2.2.1. Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [95].

II.2.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [95].

II.2.3. Propriétés des biosorbants

II.2.3.1.Propriétés chimiques des biosorbants

A. composition élémentaire

Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le Tableau II.2. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Comme rapporté dans la littérature [96], l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

Tableau II.2 : Composition élémentaire de biosorbants agro-industriels [97].

Matériau	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46.1	6.1	-	1.2
Fibre de noix coco	45.94	5.79	42.84	0.30
Ecorce de bois dur	55.7	1.7	19.5	0.2
Vigne (sauvage)	49.01	6.17	42.77	1.93
Bagasse de canne à sucre	47.00	5.98	46.8	0.21
Coquilles de graine	36.623	5.785	49.501	1.625
Charbon actif	97.05	-	1.48	-
Charbon actif commercial	88.17	0.80	3.34	0.63

B. Chimie de surface

Les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les biosorbants présentent toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP), dont la chimie de surface a été caractérisée respectivement par Kang et al. [91] et Swiatkowski et al. [92], en considérant les groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence des complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, donne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromène induit un caractère basique [98]. Selon leurs natures et leurs concentrations, ces fonctions de surface peuvent influencer sur la capacité d'adsorption ainsi que sur le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de la charge nulle (pHpcz), la valeur du pH pour laquelle la charge à la surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [98].

II.2.3.2. Propriétés physiques

a. Structure poreuse

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux exprimés en $m^2.g^{-1}$ et $cm^3.g^{-1}$, respectivement [99]. Le Tableau II.3 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

b. Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche [99]

Tableau II.3. Principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants [100]

Biosorbants	**S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**	**V_t pore ($cm^3.g^{-1}$)**	**ρ ($kg.m^{-3}$)**
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	/
Noyau d'olive	0.187	/	1.25
Déchet de maïs	37- 43	0.31-0.65	
Coquilles de graine	614.01	0.4722	/

II.2.3.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

A. Fraction soluble

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer un inconvénient à leur utilisation en traitement des eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants est en générale majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) [101], ou par la teneur en carbone organique dissous.

B. Gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec le solvant. Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu [98]. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbants sec. Le gonflement des biosorbants gène leur utilisation en lit fixe.

Chapitre III : partie expérimentale

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1.Introduction

Ce travail, réalisé au niveau du laboratoire de biologie de la faculté des sciences, avait comme objectif l'élaboration de systèmes biosorbants à base de biopolymères (chitosane et pectine) en vue de les utiliser pour l'élimination des composés organiques et/ou inorganiques en solution.

Notre étude expérimentale a été subdivisée en deux parties : La première partie est relative à la caractérisation physico-chimique des biopolyméres en question et la préparation des systèmes biosorbants. Tandis que la deuxième partie concerne l'étude de la biosorption de quelques composés organiques et inorganiques en solution par les systèmes biosorbants élaborés. Malheureusement, cette étude n'a pas été achevée en raison de la situation du pays suite à la pandémie du Covid-19.

III.2.Matériels et produis utilisés

III.2.1.Matériels

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé l'ensemble du matériel regroupé dans le Tableau III.1

Tableau III.1. Appareillages utilisés

Appareillage	Marque
Balance analytique	ALS 220-4N
Agitateur magnétique	ADIMATIC-N
Etuve	Memmert
Spectrophotomètre infrarouge	Bruker, Allemagne
pH-mètre	Methrom 827 pH Lab

III.2.2.Produits

Les produits utilisés au cours de cette étude sont regroupés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Produits utilisés

Produit	**Pureté (%)**
Acide chlorhydrique	36.5-38
Acide citrique	99.5-100.5
Acide acétique	99.9
Hydroxyde de sodium	99.9
Ethanol	96
Chlorure de calcium	99.9

III.3.Caractérisation physico-chimique des biopolyméres

III.3.1.Aspect général

Le chitosane et la pectine se trouve sous forme d'une poudre fine inodore. Le chitosane a une couleur blanche tandis que la pectine a une couleur blanche-crème à beige claire.

III.3.2. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

A. Définition

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (en anglais FTIR Spectroscopy: Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

B. Principe

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectroscope à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le

matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La Figure III.1 décrit le schéma d'un spectroscope à transformée de Fourier [102].

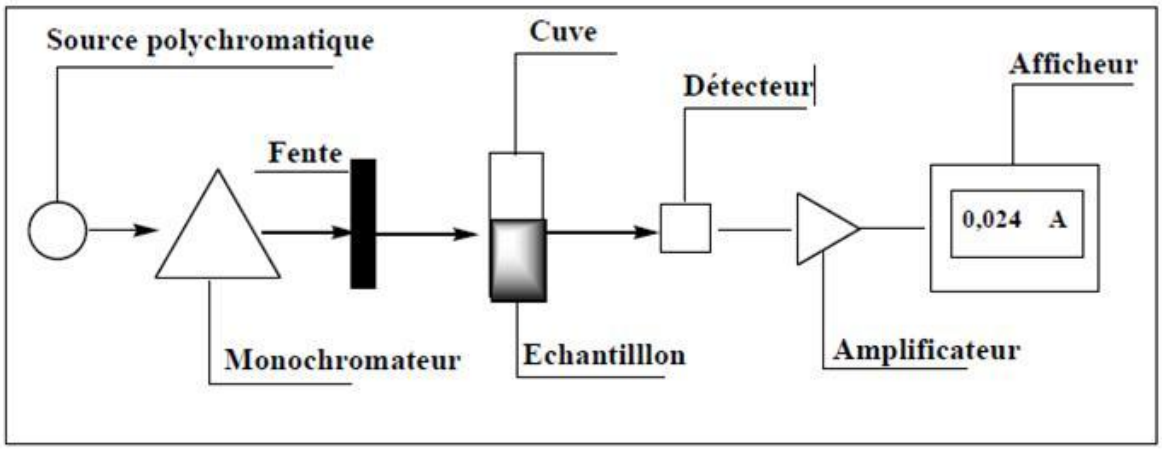


Figure III.1. Schéma du principe du spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [103]

C. Protocole expérimentale

Le spectrophotomètre FTIR utilisé pour caractériser les deux biopolymères étudiés est de type Bruker model Tensor II (Laboratoire Matériaux et Environnement). Cet appareil ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons sauf que ces derniers doivent être bien séchés. L'échantillon à analyser sous forme de poudre est déposé directement sur une petite cuve puis analyser. Les spectres IR des deux biopolymères ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}.

D. Résultats et discussion

Les spectres infrarouges du chitosane et pectine sont présentés respectivement sur les Figures III.2 et III.3.

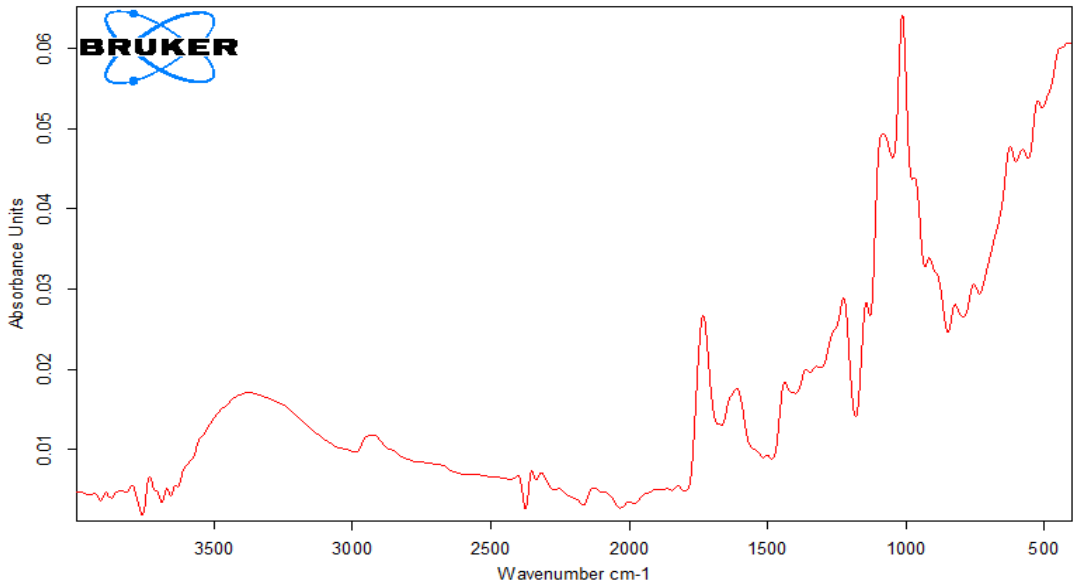


Figure III.2 : Spectre FTIR de la pectine

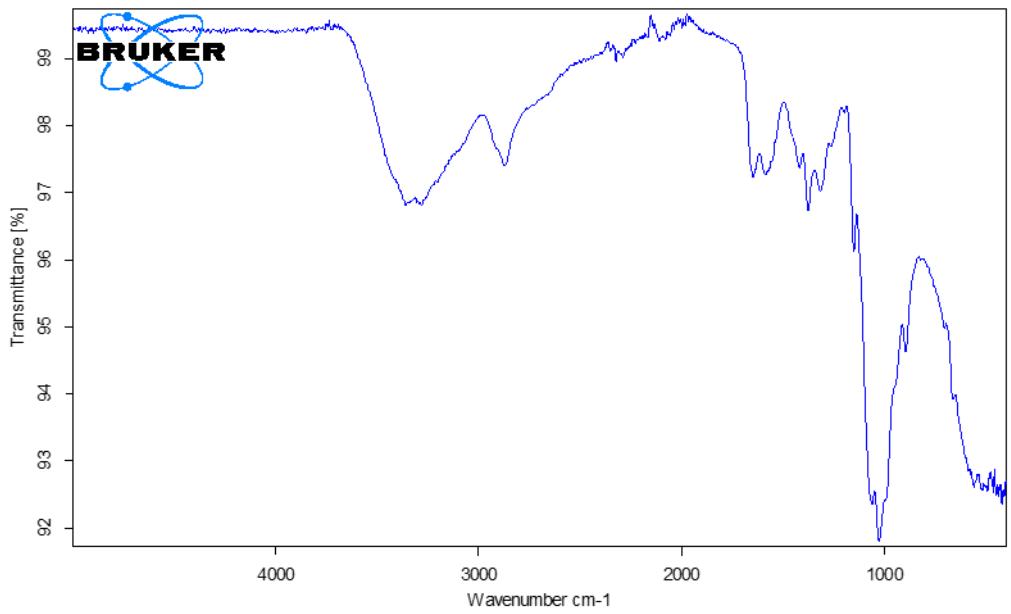


Figure III.3 : Spectre FTIR du chitosane

Les spectres FTIR obtenu montre des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans le chitosane et la pectine. Les principaux pics caractéristiques sont récapitulés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Interprétation des spectres FTIR des biopolymères étudiés

Pectine		**Chitosane**	
Nombre d'onde	**Liaison/groupement**	**Nombre d'onde**	**Liaison/groupement**
3400	Liaisons O-H des groupements hydroxyles	3300-3350	Elongation de la liaison O-H des groupements hydroxyles
2800-2900	Liaison C-H dans les groupements CH2 ou CH3.	2900	Elongation des liaisons C-H dans les groupements CH2 ou CH3.
1700	Liaison C=O dans les groupements carbonyles esters.	1600-1650	Groupements amide I et II (N-acétylé)
1600-1650 1200	Les ions carboxyles COO^-	1300-1450	Elongation des liaisons C-O des alcools primaires et des liaisons C-N des amines primaires
1000-1020	Liaison C-O-C des unités β-glucidiques ; présence des cycles pyranose	1000-1100	Liaison C-O-C des unités β-glucidiques ; présence des cycles pyranose

III.3.3. Détermination du degrés de désacétylation du chitosane (DD)

Le degré de désacétylation (DD%) est l'un des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques physicochimiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane [104].

Plusieurs méthodes ont été développées pour la détermination du DD%, y compris la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV-visible, la résonance magnétique nucléaire, la nitration colloïdale et la titration potentiométrique. Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR.

Dans notre travail, en s'inspirant des travaux antérieurs, nous allons utiliser le spectre FTIR du chitosane et l'équation décrite par BRUGNEROTTO [105] et donnée ci-après pour déterminer son DD.

$$\mathbf{A}_{1320}/\mathbf{A}_{1420} = 0.3822+0.03133\ DA$$

avec :

A_{1320} est l'absorbance au nombre d'onde 1320 cm^{-1}

A_{1420} est l'absorbance au nombre d'onde 1420 cm^{-1}

DA : degré d'acétylation (DA=100-DD**)**

Le calcul nous a permis de trouver un DD de 83.18 %. Ceci indique que le chitosane utilisé n'est pas entièrement désacétylé. Ses groupements amines sont à 16.82 % acétylés.

III.4.1.Préparation des membranes

A. Préparation des membranes de chitosane

Les différences étapes de préparation des membranes sont schématisées sur la **Figure III.4.** Les membranes de chitosane sont élaborés selon la procédure suivante : 0.2 g de chitosane en poudre ont été mises sous agitation magnétique (200 tr/min) dans 20 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique (1%) à température ambiante jusqu'à la dissolution complète du polymère. La solution macromoléculaire obtenue est versée dans une boîte de pétri et séchée à une température de 40°C. Les films obtenus sont après recouverts d'une solution aqueuse de NaOH 1.5 M pendant 3h et lavés avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation. Enfin, les films formés sont démoulés.

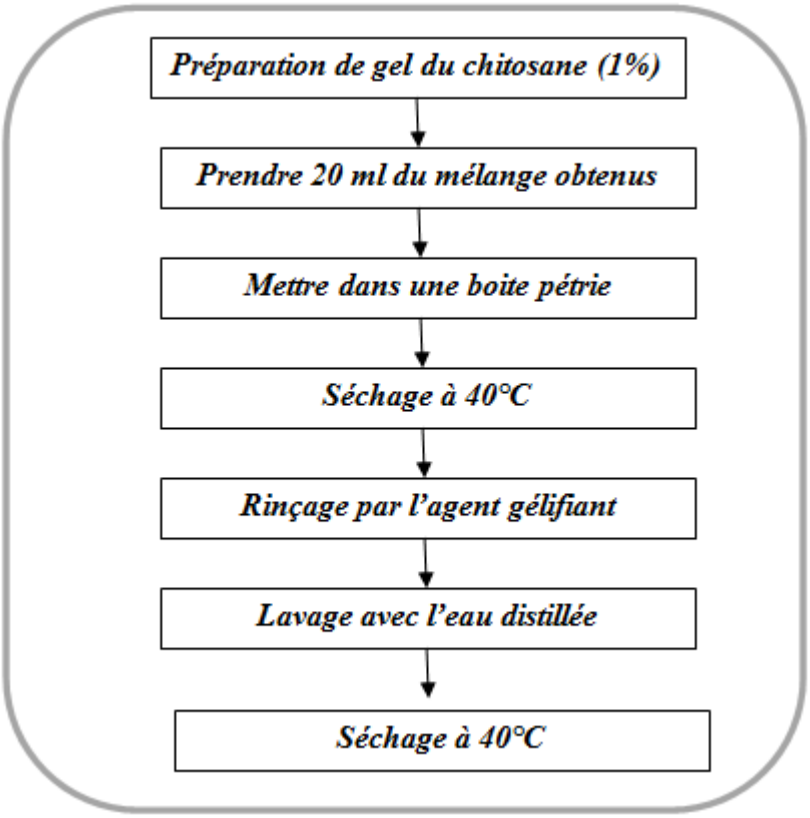


Figure III. 4 : Méthode de préparation de la membrane pure en chitosane

B. Préparation des membranes de pectine

Les membranes de pectine ont été préparées en utilisant le même principe de la préparation des membranes de chitosane. 20ml d'une solution à 2 % de pectine est coulée dans une boite de pétri et séchée dans une étuve à une température de 40°C. Après la formation des membranes, une solution de $CaCl_2$ (1.5 M) est ajoutée le long de la surface de la membrane et laissées agir 1 heure.

On note ici que dès qu'on ajoute la solution de $CaCl_2$ dans la boite, la membrane de pectine formée commence à se dégrader (déchirure et dissolution) malgré la variation du titre de la solution. De ce fait, nous n'avons pas pu élaborer des membranes de pectine.

III.5. Caractérisation des membranes de chitosane

III.5.1. Aspect général

Les membranes obtenues sont sous forme de films continus très fins et transparents. Malheureusement, nous n'avons pas pu prendre une photo de la membrane vue l'arrêt de travail brusque suite à la pandémie du Covid-19

III.6. Utilisation des membranes de chitosane pour la biosorption

Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction de ce chapitre, l'objectif principal était l'élaboration de systèmes biosorbants à base de biopolymères (chitosane et pectine) en vue de les utiliser pour l'élimination des composés organiques et/ou inorganiques en solution. Une fois les membranes de chitosane ont été préparées, nous avons commencé la préparation des solutions d'adsorbats en choisissant quelques métaux lourds disponibles au niveau du laboratoire et nous avons recherché aussi leurs méthodes de dosage en vue de commencer l'étude de la biosorption. Malheureusement, cette étude n'a pas été effectuée en raison de la situation du pays suite à la pandémie du Covid-19.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration des systèmes biosorbants à base des deux biopolymères chitosane et pectine en vus d'une application environnementale et plus précisément dans la biosorption des polluants.

Pour atteindre cet objectif, nous avons envisagé une caractérisation des biopolymères étudiés suivi de la préparation des systèmes biosorbants sous forme de membranes et enfin l'étude de la biosorption.

- La caractérisation physicochimique du chitosane et de la pectine a été faite par la spectrophotométrie infrarouge ce qui a permis de cerner les empreintes de chaque biopolymère en groupements fonctionnels. De plus, le calcul du degré de désacétylation du chitosane a donné une valeur de 83.18 % ce qui indique que le chitosane utilisé n'est pas entièrement désacétylé.
- La préparation des membranes de chitosane a abouti à l'obtention de films continus transparents et très fins
- La préparation des membranes de pectine a échoué
- L'étude de la biosorption n'a pas été entamée faute du confinement dû à la pandémie du Covid-19. De ce fait, cette partie d'étude un des perspectives de ce travail.

Références bibliograhiques

Références bibliographiques

[1] Houili Amina, Elaboration et caractérisation d'un biocomposite à base de : amidon /charge naturelle, Mémoire de master, université Mohamed khider de Biskra, juillet 2019.

[2] L.BOUZIDI ; S.CHANOUNE, « Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalement Biodégradable », Mémoire de master, Université A. MIRA – BEJAIA, 2017.

[3] Pierre Celestin Belibi, « Élaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforces par des charges minérales bi et tridimensionnelles » Thèsedoctorat en cotutelle, de l'université de Yaoundé I et de l'université de Haute- Alsace(2013).

[4] ISSAADI Kahina, «Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge» Thèse doctorat en cotutelle, de l'université de A.MIRA-Bejaia (Algérie) et del'université Bretagne Sud (France 2015).

5] w. Ghorzi, « Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques », mémoire de master, université de abou bekr belkaid Tlemcen, Algérie (2012)

[6] Charlotte JACQUOT. Vieillissement des biopolymères□: étude structurale et fonctionnelle. (2013).Betancourt, A. the rjito. Analyse, extraction et récupération de pol-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse.Thése de

[7] doctorat en procédés biotechnologiques et alimentaire (Université de Québec à Montréal). (Janvier 2008).

[8] JD. Gu. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: récent research advances, Int.Biodegr. (2003).

[9] D. Rutot. P. Dubois. □Les (bios) polymères biodégradables□: l'enjeu de demain. Chim.nouv.86, P. 66-75. (2004).

[10] Bouzidi.H Contribution à l'élaboration de nouveaux systèmes de libération des médicaments à base de composites pectine-chitosane. Mémoire de master (Université de MÉDÉA, 2016).

[11] NINA Quelenis. Les bioplastiques, caractéristiques et réglementation, fiche technique. (Mars 2013).

[12] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides Packaging. Macromol. Biosci. 4, p.835-864. (2004)

[13] Holy Nadia, Rabtafika, MichelPaquot, P. D. Les polymères issus du végétal : Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique .Biotechnol.Environ-1053,185-196. (2006).

[14] M.Okada, Chemical syntheses of biodegradable polymers, prog.polym.Sci, 27, p.87-133. (2002).

[15] M. Vert, polymères de fermentation, les poly (acide lactique) lactiques et leurs précurseurs, les acides lactiques, Actual.Chimm, 11-12, P.79-82. (2002).

[16] Lhamid, B. H. L. Effet d'un Renfort Biodégradable sur les Propriétés Physicomécaniques d'un Biopolymère PHBV. (Université A. MIRA – Bejaia, 2015).

[17] Nathalie Jarroux, les biopolymères différentes familles, propriétés et applications. Date de publication 1.octobre 2008.

[18] www.develeppement durable.com 28-05-2020

[19] S. Mohanty, S. K. Nayak,Journal of Polymers and the Environment, 20, 195, 2012.

[20] Delphine Rutot, philipe du bois, les biopolymères biodégradables d'enjeu et de main

[21] Bulletin de l'IMST d'information technologique les matières polymères biodégradables ; enjeux et difficulté novembre 2006 bitagro.imist.ma/sp.php article99

[22] Quentin et al, '' La pectine, application d'un polymère biodégradable dans le domaine de la santé'' thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie, faculté de santé université d'Angres 2011.

[23] Quentin et al, 2011 ; Weil, ‘’ La pectine, application d’un polymère biodégradable dans le domaine de la santé’’ thèse pour le diplôme d’état de docteur en pharmacie, faculté de santé université d’Angres 1997.

[24] Bruneton J. (2009). Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. 4éme Ed : Lavoisier : 45

[25] Voet D et Voet J. G. (1998). Biochimie. Hermam Editeurs des sciences et des Arts. P : 75.

[26] Cui Y, Ye Q, Wang H, Li Y, Yao W, et Qian H. (2014). Hepatoprotective potential of Aloevera polysaccharides against chronic alcohol-induced hepatotoxicity in mice. J Sci Food Agric. Vol : 94. P : 1764–1771.

[27] Sablonniére B avec des enseignants de médecine et le collège national des facultés. (2006). Biochimie et biologie moléculaire. Omniscience. P : 78-79.

[28] Margham, R. Chapitre 1 : Les glucides des végétaux. Élément de la biochimie végétale. Ed, Bahaeddine. (Constantine. Algérie, 2009).

[29] Reis D, Vian B, et Bajou C. (2006). Le monde des fibres. Éd : Belin. P : 305. Biochimie alimentaire. 6 ème édition de l’abrégé : Dunod. P : 40

[30] Moussard. (2006). Biochimie et biologie moleculaire. UE1 première année des études de santé, Boecla. P : 57-60.

[31] Berg J M, Tymoczko J L, Stryer L, Gregory J, et Gatte Jr. (2012). Biochimie .6 émet Ed : Médecine sciences publications. P : 328.

[32] Crini G., Badot P., Guibal E. ; «Chitine et chitosane, du biopolymère à l’application». Presses universitaires de Franche Comité. France, (2007), pp. 26.

[33] CRINI, G., P.M. BADOT, and G. GUIBAL, Chitine et Chitosan, du biopolymère àl’application. 2009 : Presses universitaire de Franche Comté.

[34] Rinaudo M. (2014).Biomaterials based on a natural polysaccharide : alginate. Vol : 17 (1). P : 92-96.

[35] NWE, N. and W.F. STEVENS, chitosane by solid substrate fermentation followed by enzymatic extraction. . Biotechnoly Letter, 2002. 24 : p. 131-134.

[36] RINAUDO.M, Chitin and Chitosan : Properties and applications. Progress in Polymer Science, 2006. 31 : p. 603-632.

[37] Berand J. ; «Le technicien d'analyses biologiques». Guide théorie et pratique. (2001), Tec et Doc. Paris, pp. 34

[38] BeMiller J., Whistler R.; «Starch, Chemistry and Technology». Food science and technology, international series. USA, (2009), pp. 151.

[39] Lamarque,G. ;Viton,C. ;Domard,A. Biomarcomolecules 2004,5(5),1899-1907.

[40] Muzzarelli RAA, Jeuniaux C, Gooday GW. Chitin in Nature and Technology. New York: Plenum Publishing Corporation (1986).

[41] Shahidi F, Arachi J.K.V and Jeon Y.J. Trends Food Sci.Tech.10(1999)37.

[42] Shahidi F., Abuzaytoun R. (2005). Chitine, chiton, and co-products : chemistry, productions, applications, and health effects. Adv. Food Nutr. Res. , 49: 93-135.

[43] Shahidi F, Aravhi J.K.V and Jeon Y.J. Trends Food Sci.Tech.10 (1999)37.

[44] Ravi Kumar,chitin and chitosane application M.N.V.React.Function polymer.46.200.1-27.

[45] Cartier, Domard, & Chanzy, 1990.

[46] Toliaimate et al., 2003

[47] Barbara KrajewsKa, Membrane-based processes performed with use of chitine/ chitosane materials. Separation and purification Technology 41(2005) 305-312.

[48] Mathur N.K. ,Narang C.K. , Journal of chemical Education, 67(1990),938

[49] Kobelke D.N ,J. Food Technol.5(1990)114.

[50]]LANSARI Iman, (2017), «Adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane» Mémoire, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

[51] Pei Lian MA, (2010), «Formation et caractérisation physico-chimique des complexes ADN/Chitosane pour la thérapie génétique» Thèse de Doctorat, Université de Montréal.

[52] MARCHAND Catherine, (2010), «étude de l'implant chitosane glycérolphosphate/sang avec/sans facteurs de coagulation sur la préparation du

cartilage articulaire et l'os sous-chondral» Thèse Doctorat,université de Montréal.

[53] Leila N. Hassani, Frédéric Hendra et Kawthar Bouchemal, (2012), « Les polysaccharids amphiphiles auto-associatifs», L'actualité chimique-OctobreNovembre, N°367-368.

[54] HIJAZI Nibal, (2014), «Développement de composites nanostructurés à base de biopolyesters et de nanoparticules de chitosane générées par des procédés assistés par CO2 supercritique », Thèse doctorat, Université de Toulouse.

[55] BADAOUI Fouzia, «Comportement rhéologique de solution de biopolymères. Application au chitosane, au poly (vinyle alcool) et à leurs mélanges» Magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes (2012).

[56] BENBETTAIEB Naserddine, «Influence de traitement de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosane encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisation physico-chimiques et application» Thèse de doctorat en cotutelle, Université de Bourgogne et l'université de carthage(2015).

[57] Rinaudo M : Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science 2006, 31(7) :603-632.

[58] Gréorio Crini,pierre-Marie Badot Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies,prog.polym.Sci.(2007)

[59] Crini et al. 2009 ; Shahidi, Arachchi, & Jeon, 1999.

[60] Pawlak et al.2003.

[61] Hirano et al .Novel N-unsaturated fatty acyl and N-trimethylacetyl derivatives of chitosan.Departement of agricultural biochimistry and biotechnology tottori university tottori 680 ,Japan avaible.Received 11 july 1994, Revised 14 november 1994, Accepted 15 November 1994, Avalable online 27 january 2000.

[62] Grahan K.Moore George A.F Roberts .Reactions of chitosan : 4, preparation of organosoluble derivatives of chitosan International journal of biological macromolecules volume 4, Issue 4 June 192, pp246-249.

[63] Rocio NOHEMI Rivas ARAIZA, hydrogels physiques de chitosane sous forme de macro-fibres creuses et multi-membranaires : mise en œuvre et étude microstructurale.

[64] Elodie Zawlotzki Guivarch «Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro- Fenton Application à la minéralisation des colorants synthétiques » thése de docteura,l'université de Marn-lavallé.2004.

[65] Pawlak et al.2003.

[66] A. Sadighi, M.A. Faramarzi. Congo red decolorization by immobilized laccase through chitosane nanoparticles on the glass beads, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44, 156–162.

[67] Chan S-Y., Choo W.S., Young D-J. et al. 2017. « Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology ». Carbohydrate Polymers 161: 118-139.

[68] Tilly G. 2010. « Pectines ». Techniques de l'ingénieur 1-11.

[69] Donato L. ; «Gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon lesconditions ioniques », (2004), Thèse de Doctorat. Université de Limoges. France.

[70] Paquot M., Aguedo M., Combo A. M. M. ; «Analyse structurale des carraghénanes par hydrolyse enzymatique», (2007), Thèse de Doctorat. Université de Bretagne Occidentale. France.

[71] Bekhouche F. ; «Bactéries lactiques du lait cru de vache et Microorganismes pectinolytiques des olives noires et vertes : 1. Isolement et Identification biochimique. 2. Evaluation et Optimisation de la production d'enzyme polygalacturonase». (2006), Thèse de Doctorat. Université Mentouri de Constantine. Algérie.

[72] Voragen F., Schols H., Visser R. ; «Advances in Pectin and Pectinase Research». Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, (2003), pp. 76.

[73] Serguschenko I., Kolenchenko E., Khotimchenko M. ; «Low esterified pectin accelerates removal of lead ions in rats». Nutrition Research, (2007), 27(10), pp. 633–639.

[74] Vorgen et al, 1995

[75] Pranati S., Rishabha M. ; «Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry– an overview». Indian Journal of Natural Products and Resources(2011), 2(1), pp. 10-18.

[76] Ziad D., Mihir S., Roula M. A. M. ; «Pectin shows antibacterial activity against Helicobacter pylori». Advances in Bioscience and Biotechnology, (2013), 4(2), pp. 273-277.

[77] Sriamornsak P. ; «Chemistry of Pectin and Its Pharmaceutical Uses, A Review», Silpakorn University International Journal, (2003), 3, pp. 206-228.

[78] Oosterveld A., Beldman G. B., Schols H. A., VoragenA. J. ; «Arabinose and ferulic acid rich pectic polysaccharides extracted from sugar beet pulp». Carbohydrate Research, (1996), 288(19), pp. 143-153.

[79] Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation, agriculture, & Organisation mondiale de la santé. (1986). Normes d'identité et de pureté des additifs alimentaires: antiagglutinants . Food & Agriculture Org. Crini G., Badot P., Guibal E. ; «Chitine et chitosane, du biopolymère à l'application». Presses universitaires de Franche Comité. France, (2007), pp. 26.

[80] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, mémoire de Magister, Université 20 Août 55.Skikda, 2007.

[81] EMANE. Réaction de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de doctorat, université de strasbourg, 21/03/2011.

[82] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, université Mohamed chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.

[83] Bouaziz A. biosorption du nickel par la biomasse pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin 2009.

[84] Kanouri R. labide A. adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.

[85] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.

[86] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.

[87] BOUZIANEN. Elimination du 2-mecraptobenzothiazol par voie photo chimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire de magistère, Constantine. Algérie (2007).

[88] BOUZIANEN. Elimination du 2-mecraptobenzothiazol par voie photo chimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire de magistère, Constantine. Algérie (2007).

[89] EMNA ERRAIS. . Réactivité de surfaces d'argiles naturelles étude d'adsorption de !colorants anioniques, Thèse de doctorat (21/2/2011).

[90] L-MING SUN ET F. MEUNIER, Adsorption : Aspect Théoriques, Technique de l'ingénieur, P J2730.

[91] Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., Sorption of Cu2+ and Cd2+ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol.14, 131-135 (2007).

[92] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions", Carbon,vol. 42, pp. 3057-3069 (2004).

[93] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37, pp. 1215-1221 (1999).

[94] Ayhan Demibras, 'heavy metal adsorption onto agro-based waste materials : A review', Journal of Hazardous Mterials 157, 220-229(2008).

[95] Kahina et LEHLIALI, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes. (2017).

[96] Matheickal J. T., Yu Q., Woodburn G. M., "Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga Durvillaea potatorum", Water Research, vol. 33, pp. 335-342 (1998).

[97] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions", Carbon, vol. 42, pp. 3057-3069 (2004).

[98] Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno -Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37, pp. 1215-1221 (1999).

[99] Mme Khalfaoui Amel épouse derbal. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'origine et de banane. Thèse du doctorat en science sengenie des procédes.

[100] Kahina,B et LEHLIALI , S.Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylénesur les coquilles des amandes.(2017).

[101] Matheickal J. T., Yu Q., Woodburn G. M., "Biosorption of cadmium(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga Durvillaea potatorum", Water Research, vol. 33, pp. 335-342 (1998).

[102] DukorR.K., Story G.M., Marcott C., 1999. A method for analysis of clinical tissue samples using FT-IR spectroscopic imaging: Spectroscopy of biological molecules: new directions. Edition Kluwer Academic Publisher.

[103] Hesse M., Mier H., ZeehB.,1997. Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Edition Masson

[104] C. Chatelet, O. Damoure, et a Domard, « Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosane films. », Biomaterials , vol. 22 n° 3 ? P.261-268 ,2001.

[105] J. Brugnerotte, J. Lizardi, F. M.Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, et M.Rinaudo, « An infrared investignation in relation with chitin and chitosane characterization ». polymer, vol.42, no 8. P. 3569-3580, 2001.

[106] S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, et S. Yoshikawa, « Highly deacetylated chitosan and its properties », journal of Applied Polymer science, vol. 28, n°6, p. 1909-1917, 1983.