

Dépolluer les eaux par le chitosane : répondre aux besoins actuels et futurs

MILIEUX : INTERACTIONS, INTERFACES, HOMOGENEITE, RUPTURES





Position du problème

2



**Chitosane : solution durable ? Poudre ou film ?
Respect de l'environnement ?**



PLAN:

3

I/ Caractéristiques du chitosane

- a) Extraction de la chitine et transformation en chitosane
- b) Validation de la désacétylation par spectroscopie IR

II/ Efficacité des matériaux : film, poudre, que choisir ?

- a) Elaboration de films de chitosane
- b) Comparaison de l'absorption pour une même masse
- c) Calcul de la capacité d'adsorption d'un film
- d) Comprendre

III/ Utilisation industrielle envisageable ?

- a) Résistance à la traction
- b) Influence de l'épaisseur du film
- c) La question du coût

IV/ Vers une solution durable : recyclage du film ?

- a) Recycler par l'EDTA
- b) Coût et limites

I/a) Chitine et chitosane : deux matériaux prometteurs

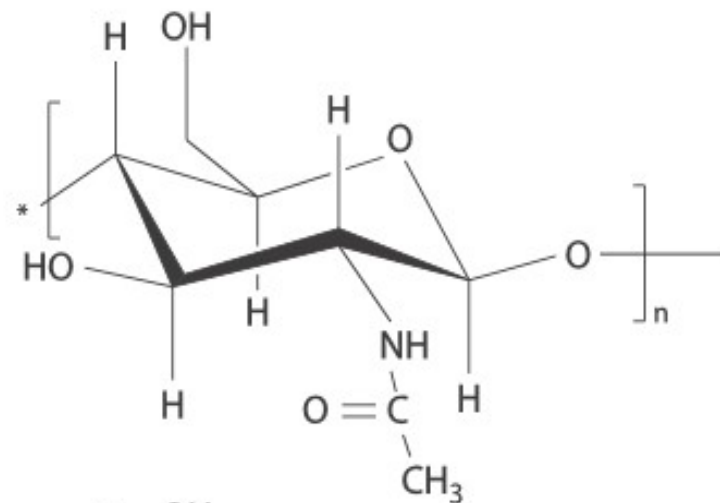
4

1)
C
H
I
T
I
N
E
&
C
H
I
T
O
S
A
N
E

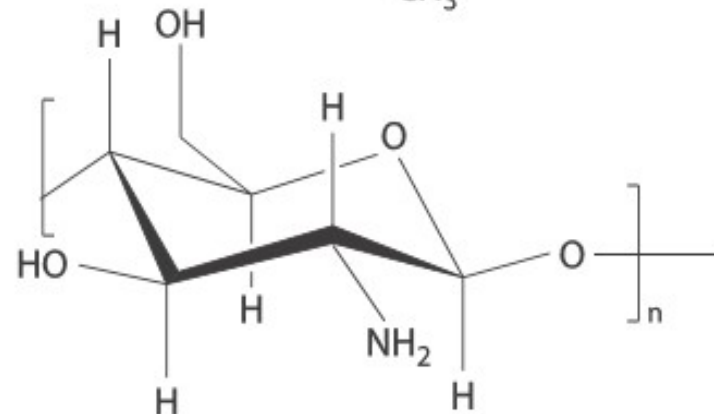


Carapaces de
crustacé

Chitine



Chitosan



I/ a) Chitine et chitosane : deux matériaux prometteurs

4

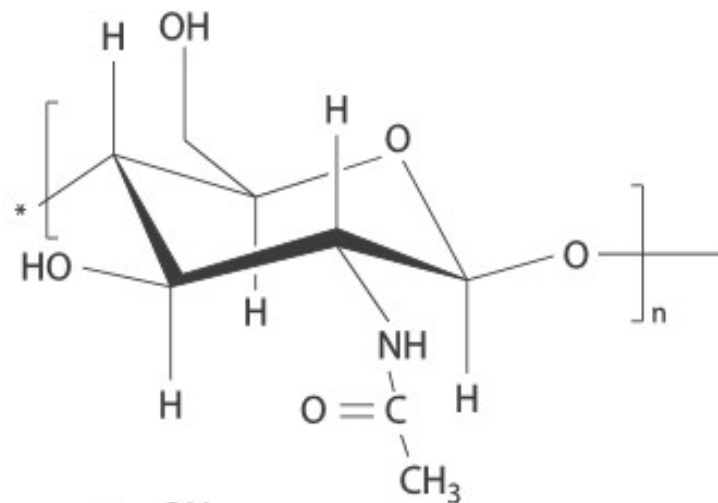
1)
C
H
I
T
I
N
E
&
C
H
I
T
O
S
A
N
E



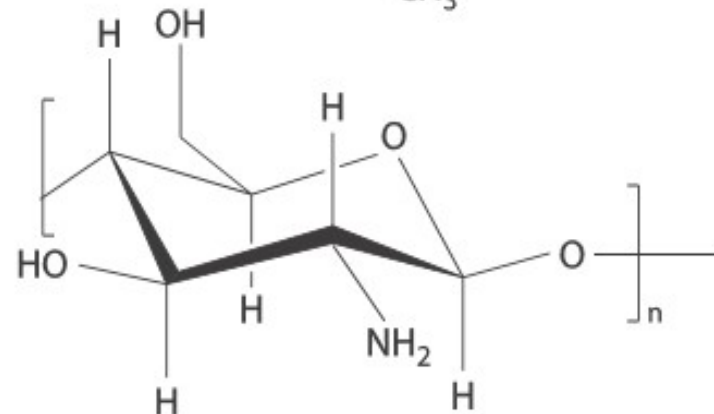
Carapaces de
crustacé

↓
déminéralisation

Chitine



Chitosan



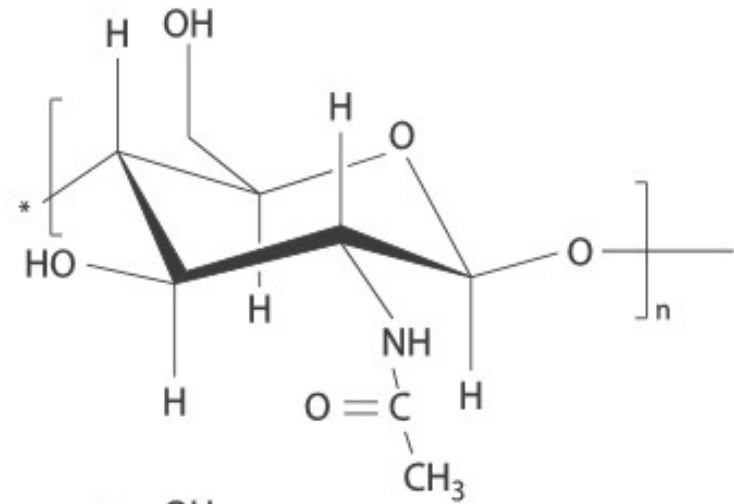


**Carapaces de
crustacé**

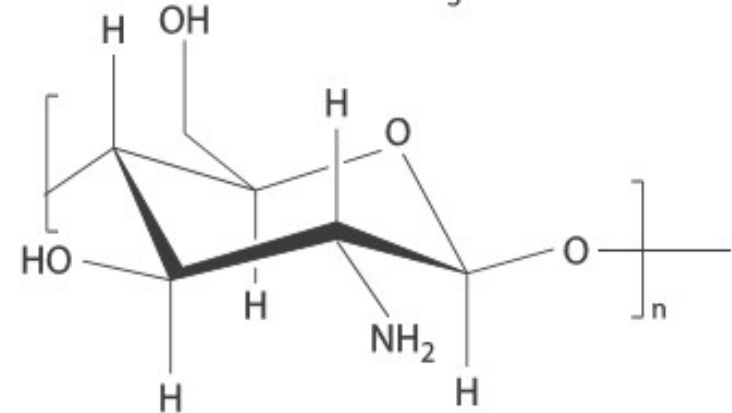
↓
déminéralisation

↓
déprotéinisation

Chitine



Chitosan





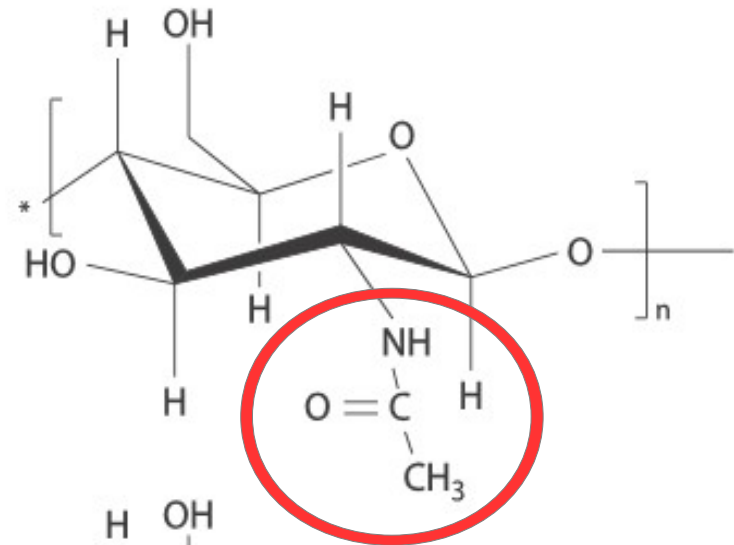
Carapaces de crustacé

déminéralisation

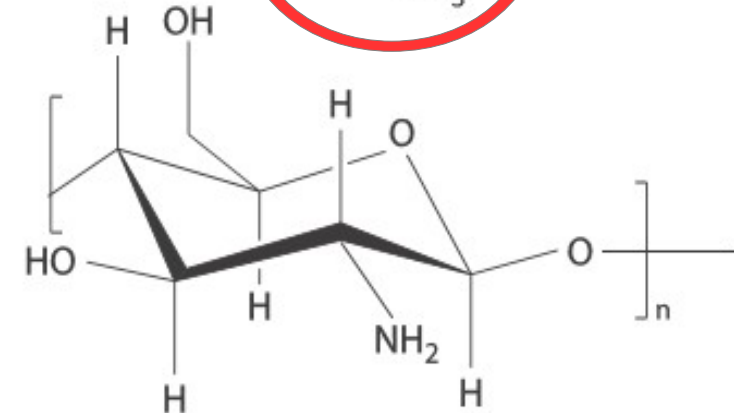
déprotéinisation

CHITINE

Chitine



Chitosan





Carapaces de
crustacé

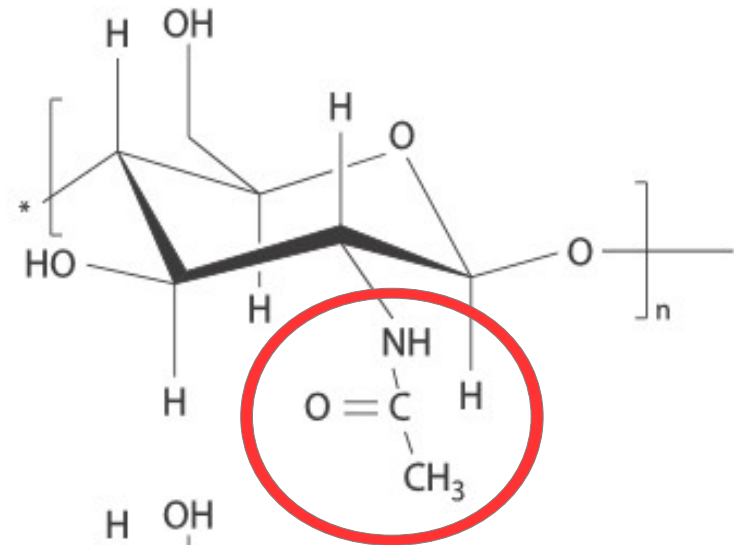
déminéralisation

déprotéinisation

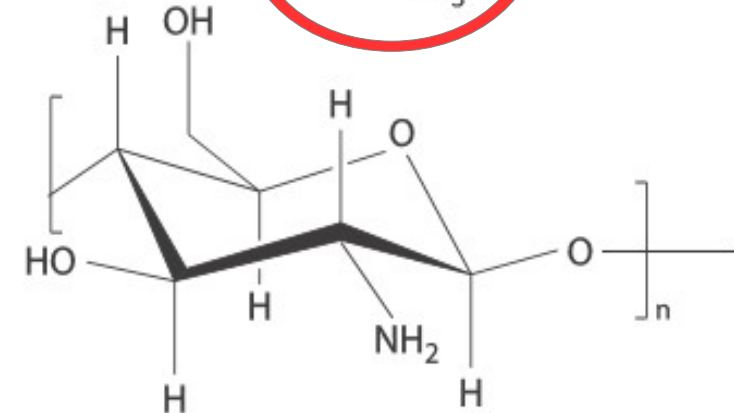
CHITINE

désacétylation

Chitine



Chitosan





Carapaces de
crustacé

déminéralisation

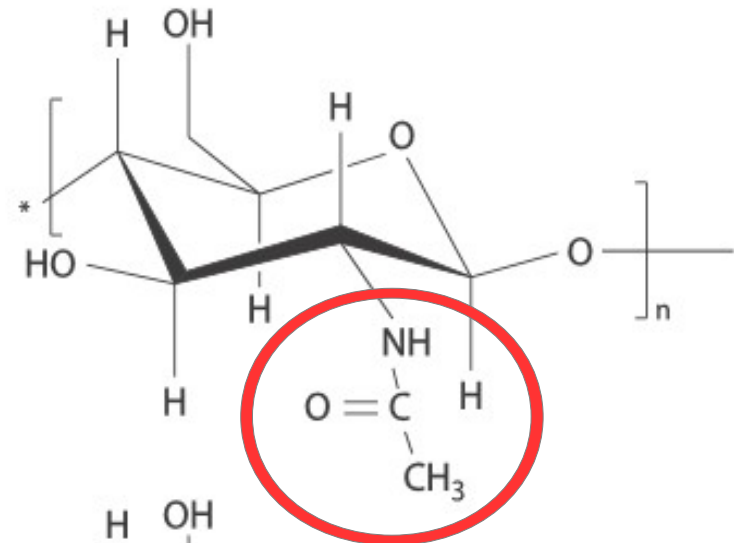
déprotéinisation

CHITINE

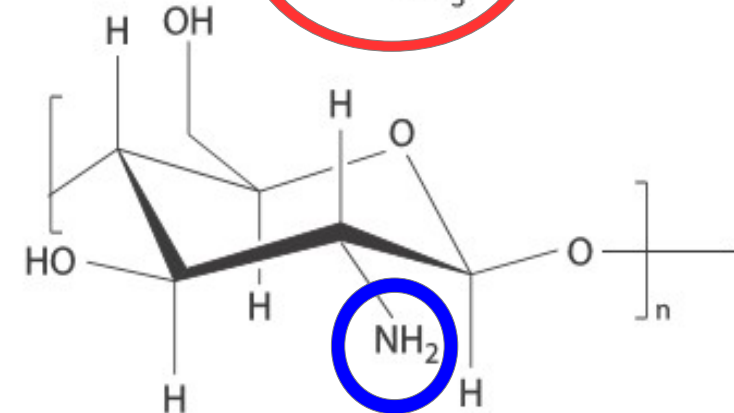
désacétylation

CHITOSANE

Chitine



Chitosan





I / a) Extraction de la chitine à partir d'os de seiche

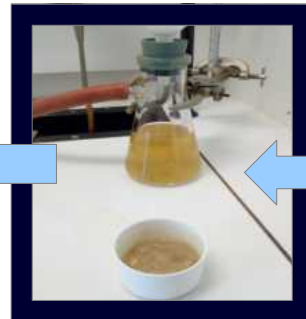
5



Contient 4/5 en masse de calcaire



Bain d'acide pour déminéraliser



Bain de soude pour éliminer les protéines

I/b) Validation de la désacétylation par spectroscopie IR

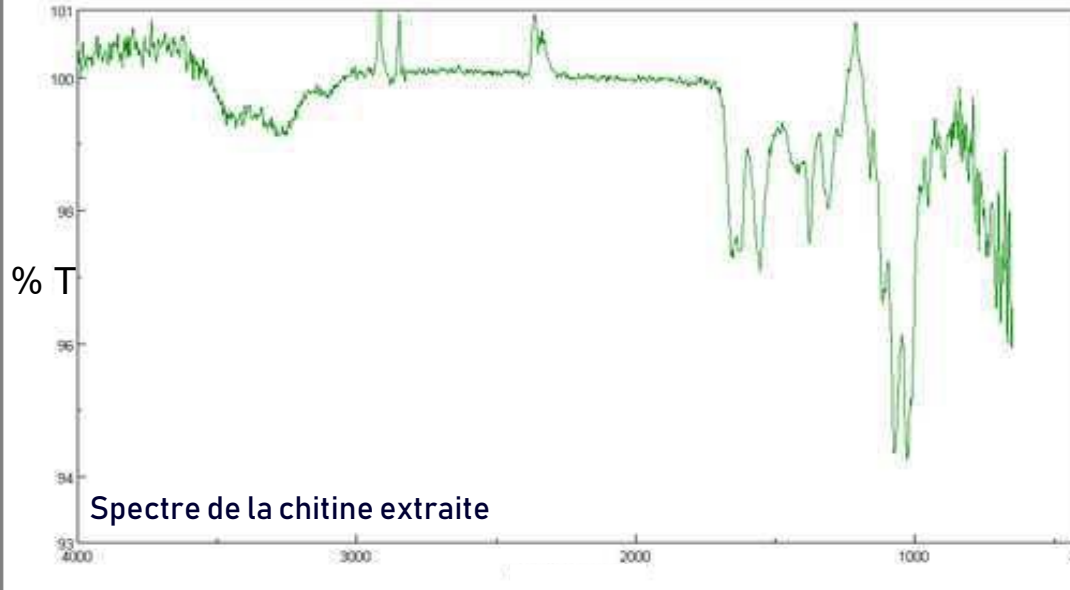
6

1)

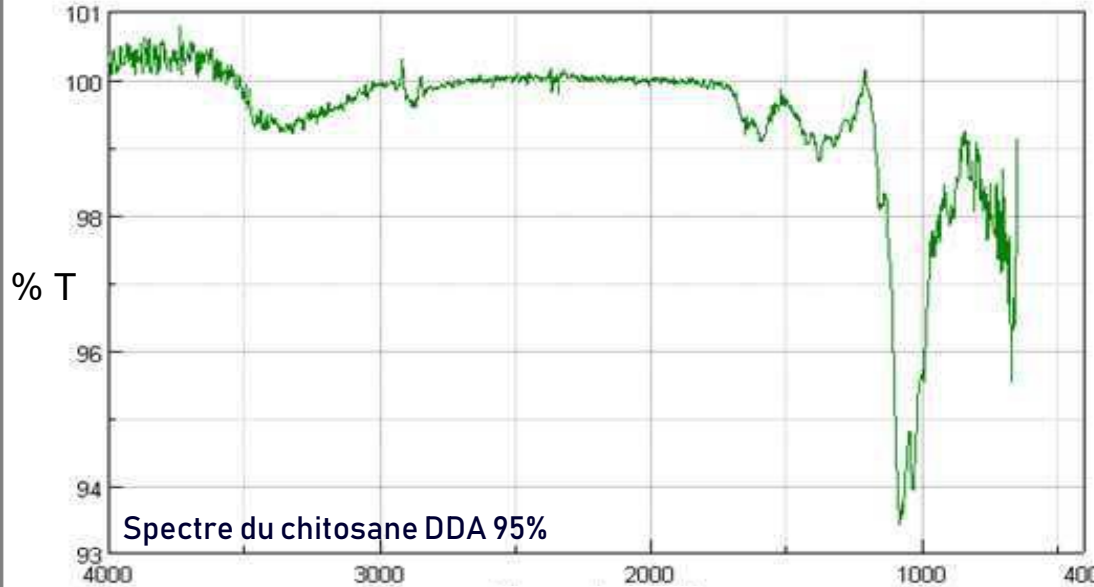
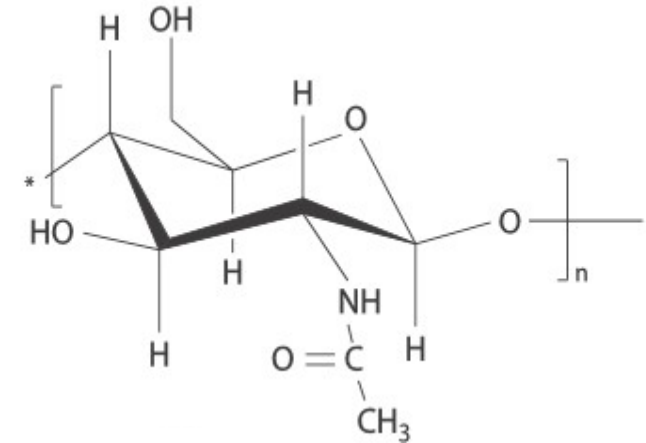
CHITINE

&

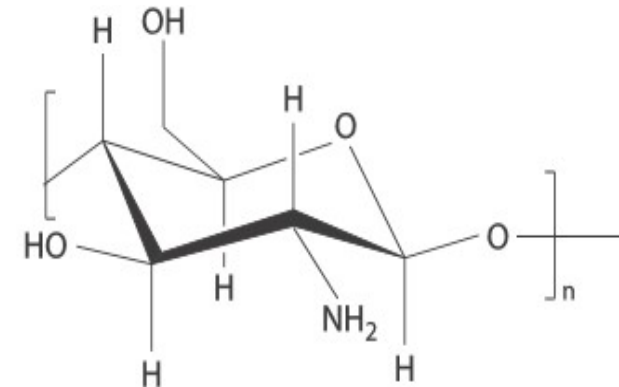
CHITOSANE



Chitine



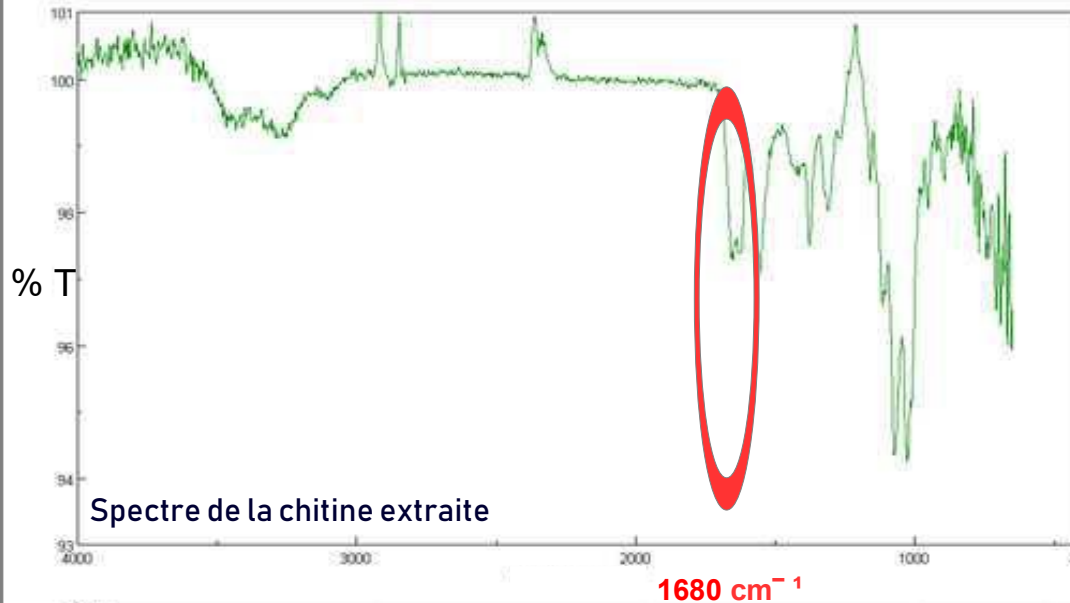
Chitosan



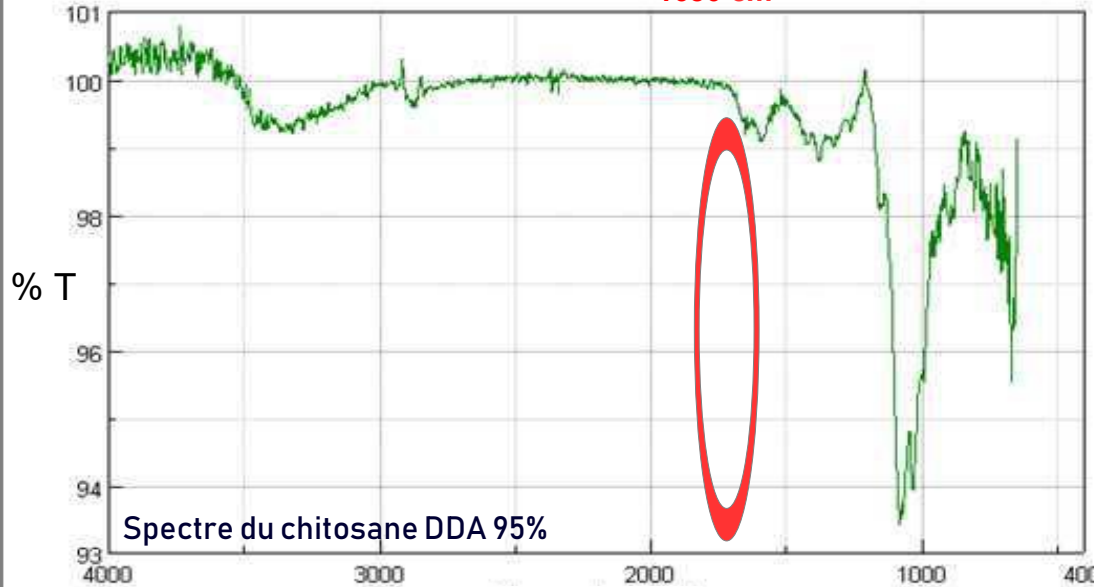
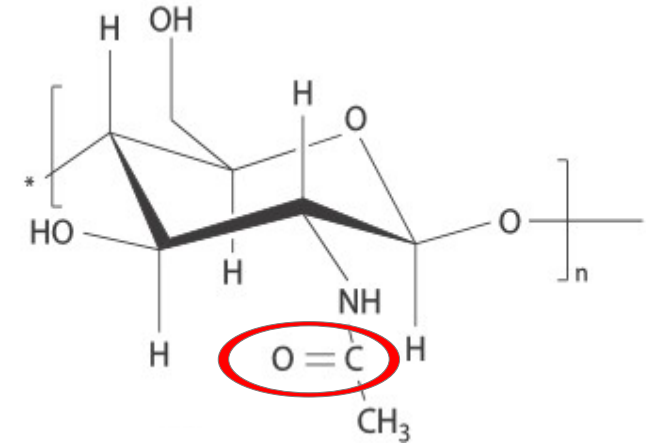
I/b) Validation de la désacétylation par spectroscopie IR

6

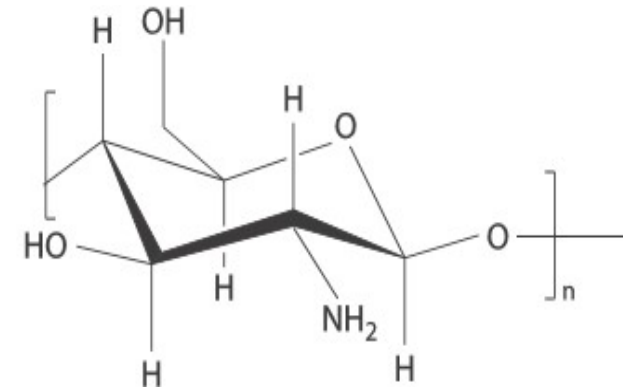
1) CHITINE & CHITOSANE



Chitine



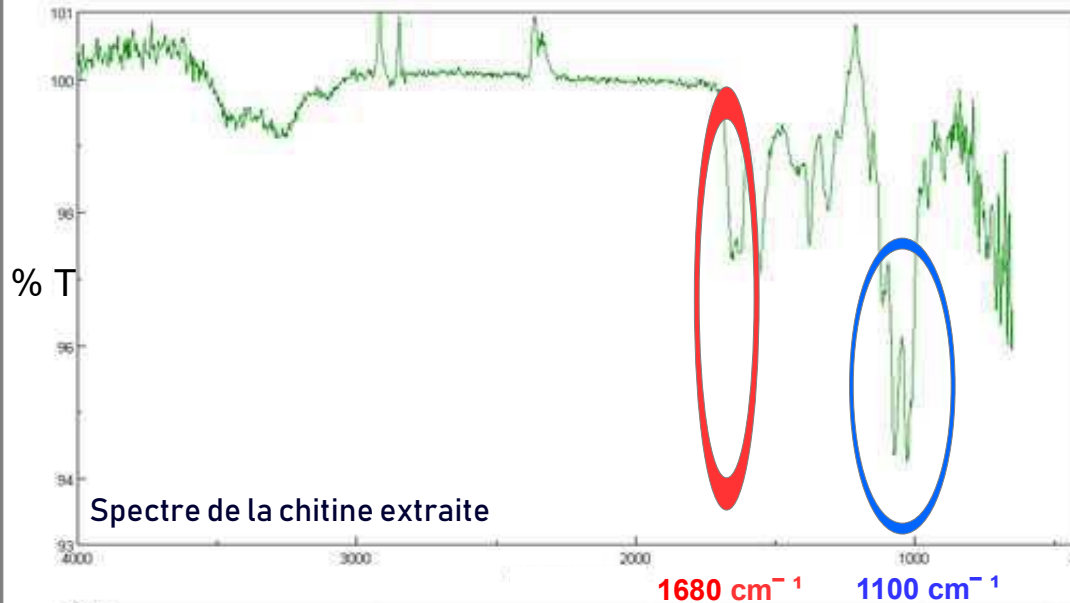
Chitosan



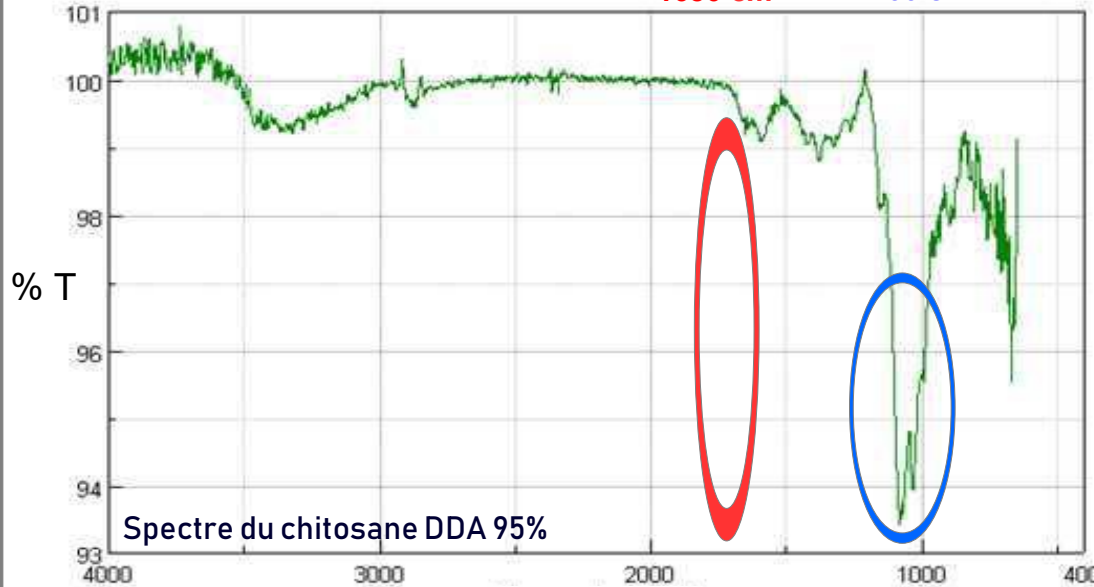
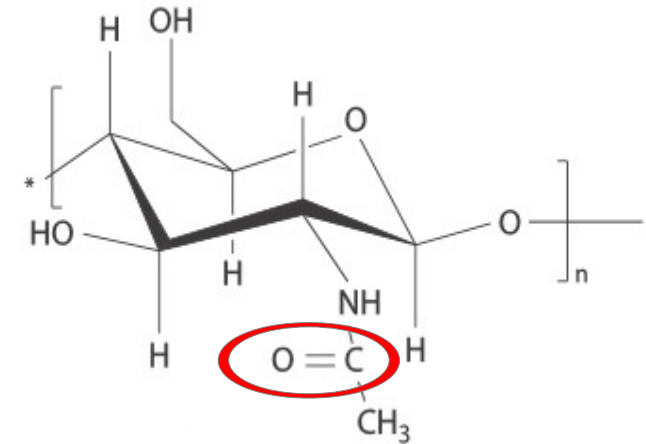
I/b) Validation de la désacétylation par spectroscopie IR

6

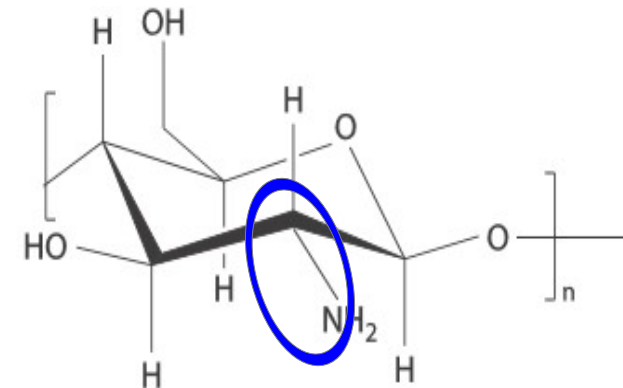
1) CHITINE & CHITOSANE



Chitine



Chitosan





II/ a) Elaboration de films de chitosane

7

2)

QUEL

MATÉRIAU

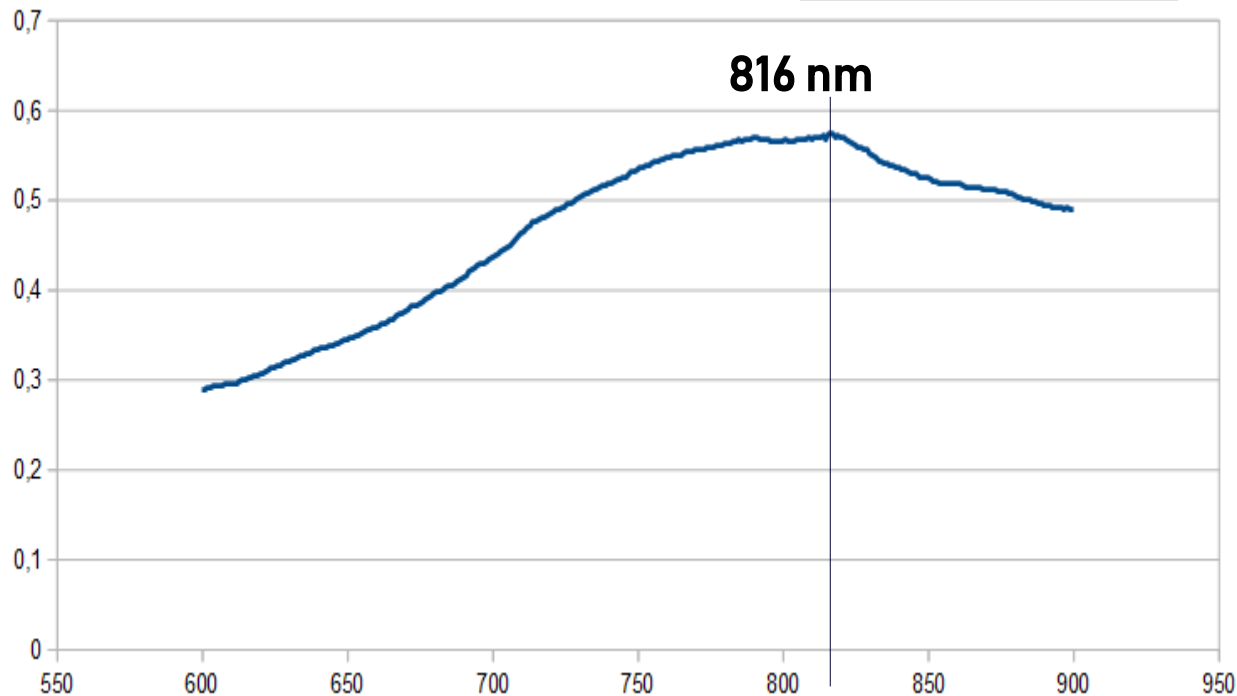
CHOISIR

?

Métal	Taux élimination FILM	Taux élimination POUDRE
Cuivre	80 %	56%



absorbance



Spectre d'absorption de la solution
(50 mL sulfate de cuivre $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

λ (nm)

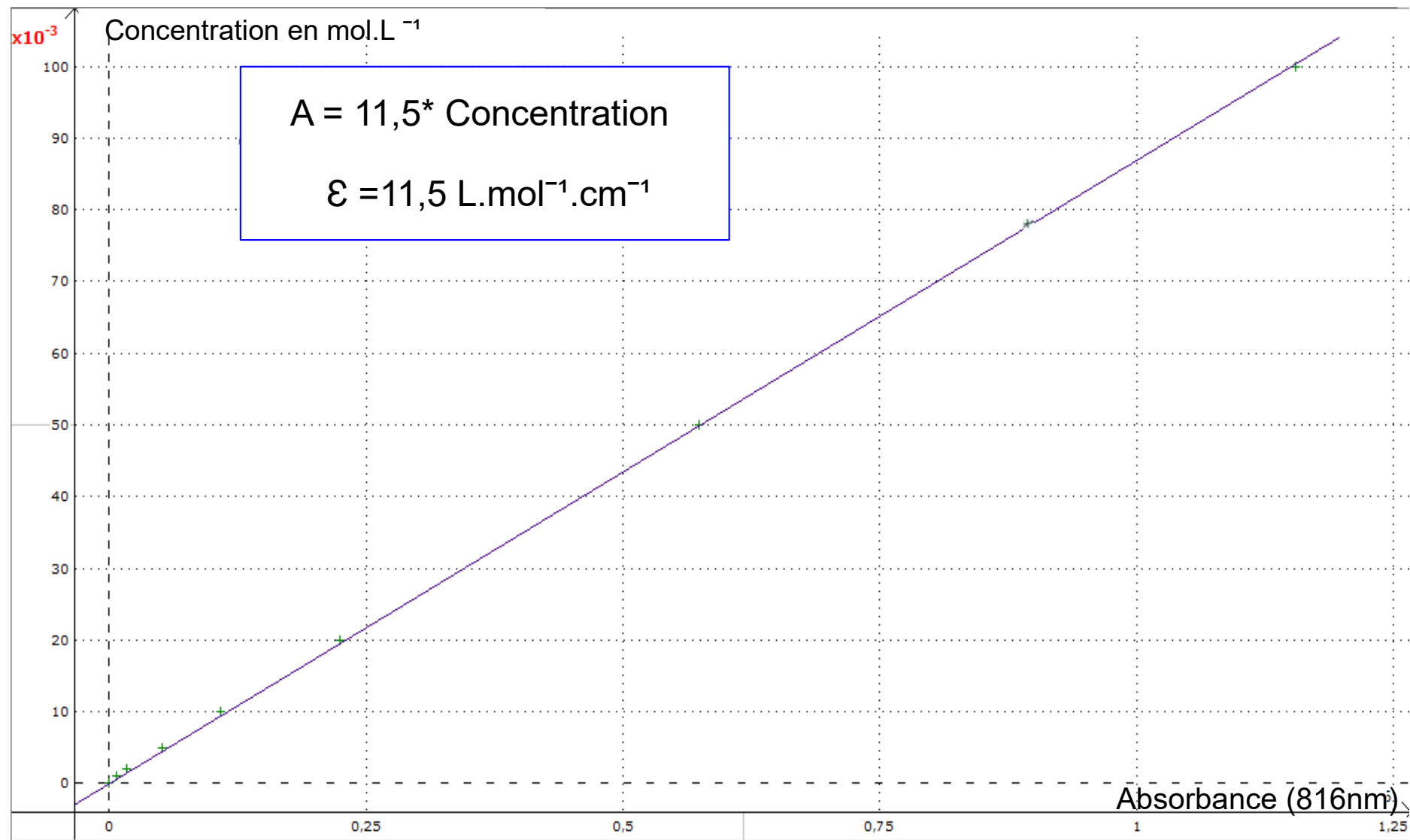


2)

QUEL

MATÉRIAU

CHOISIR ?

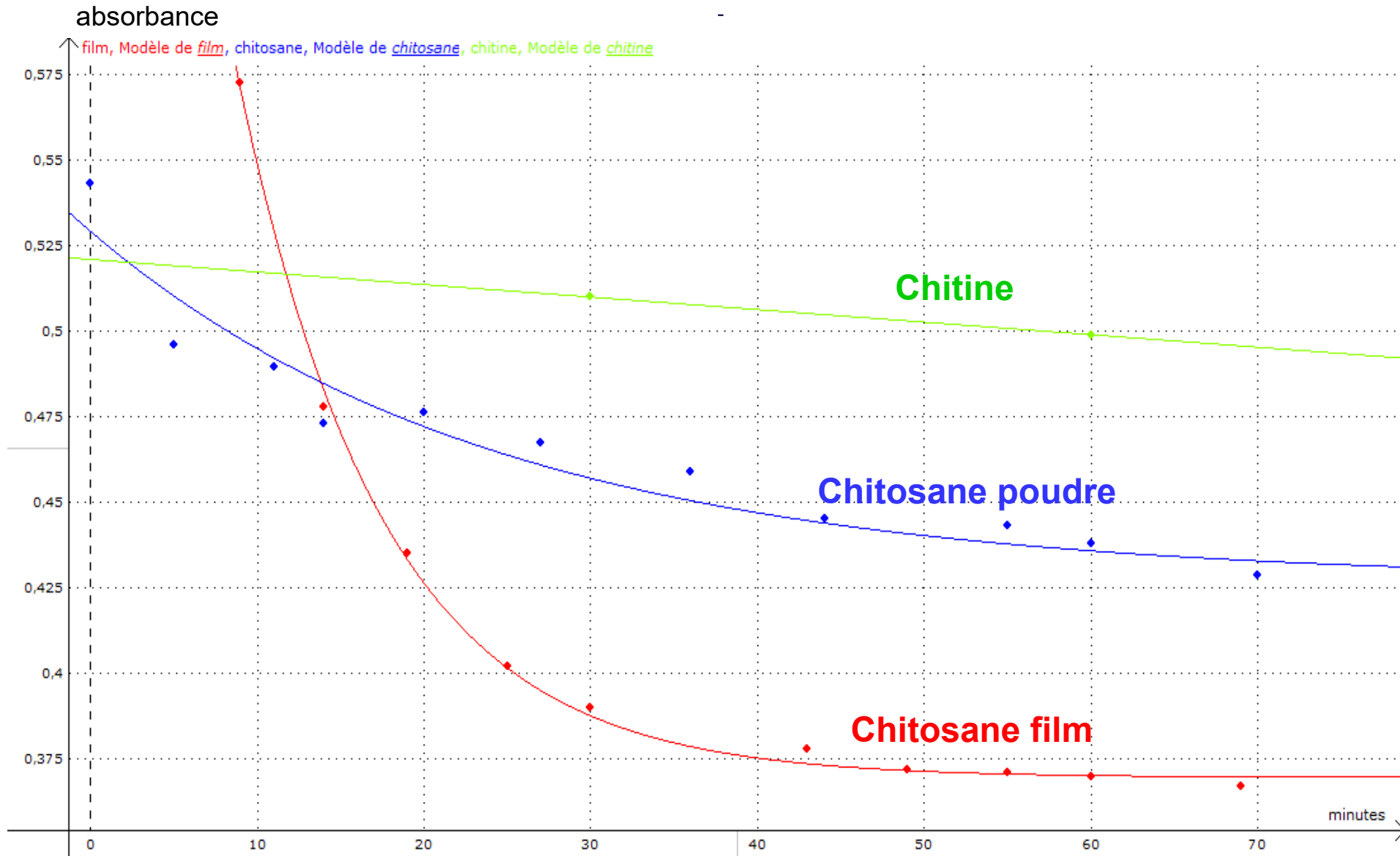


II/ b) Comparaison de l'absorbance de 458 mg de chitine, chitosane et film n°4 à 816 nm
Dans 50 mL de sulfate de cuivre à $0,035 \text{ mol.L}^{-1}$

9

2)

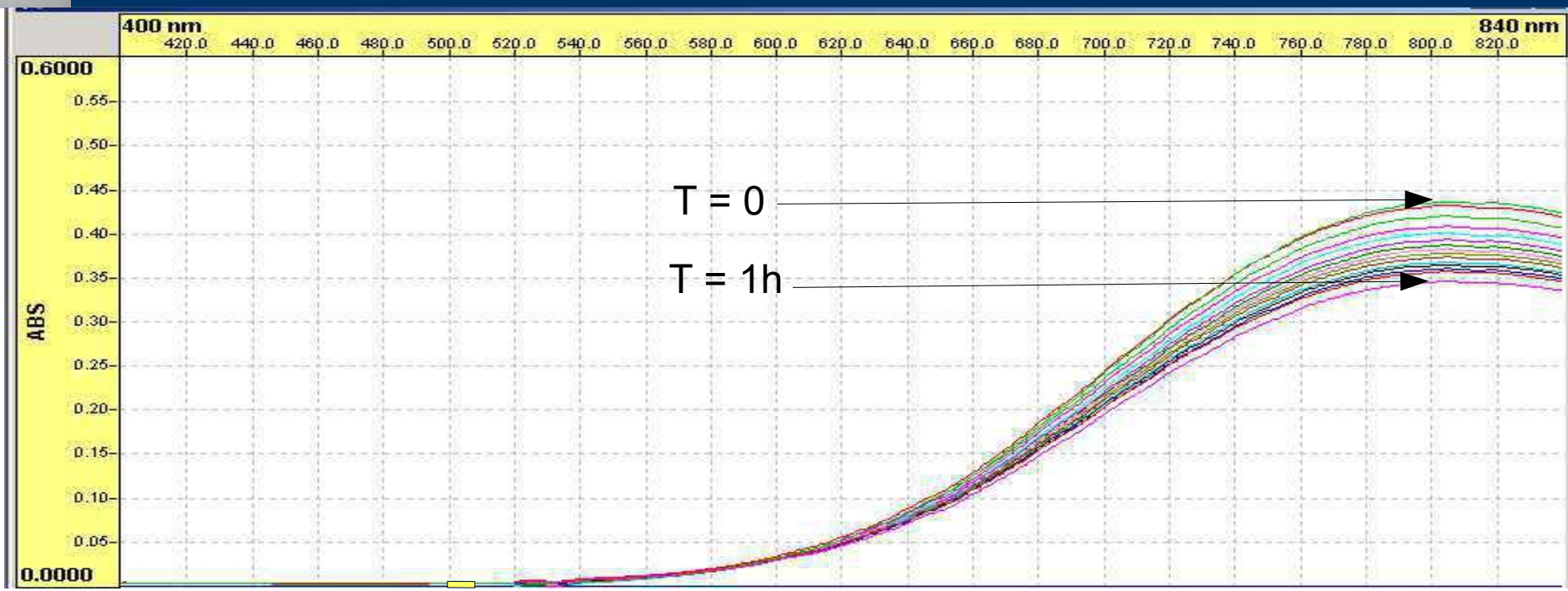
QUEL
MATÉRIAU
CHOISIR ?





II/b) Comparaison de l'absorption

2) QUEL MATERIAU CHOISIR ?



Absorbance of the solution with 516 mg of film

Espèce	Film 1 (516 mg)	Film 4 (458 mg)	Poudre chitosane 516 mg	Poudre chitosane 458 mg
Pourcentage de réduction APRES 24h	45 %	43 %	31 %	22%

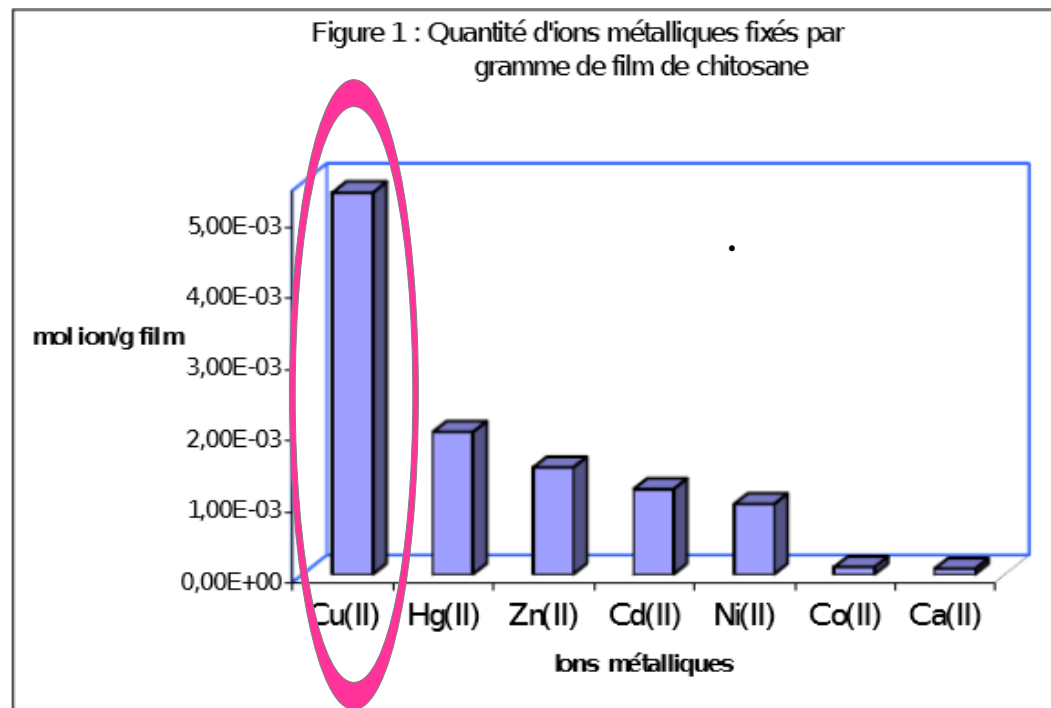


II/ c) Calcul de la capacité d'adsorption d'un film

11

Le film 1 adsorbe $(7.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ mol d'ions cuivre (II) par gramme de film.

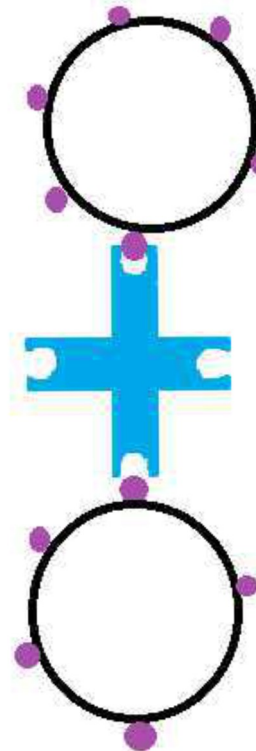
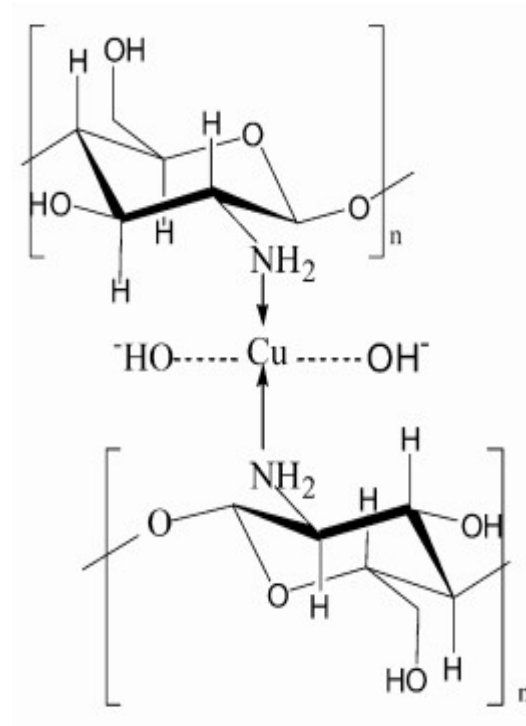
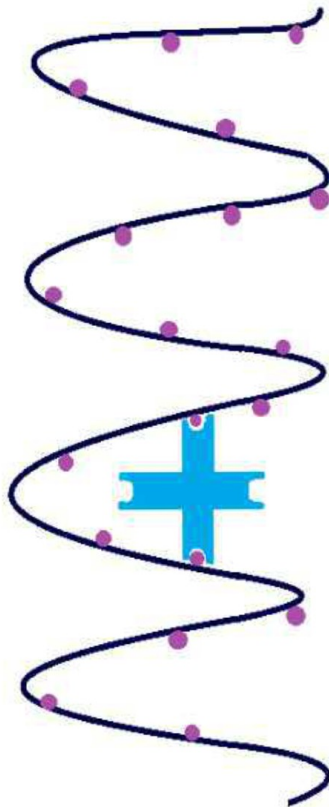
Calculs en annexe



Graphique issu de European Polymer Journal 38 (2002) 1523-1530

II/ d) Comprendre

Pourquoi le film adsorbe-t-il mieux que la poudre ?



● NH_2
 — Complexe du cuivre II

2)

QUEL

MATERIAU

CHOISIR

II/ d) Modélisation orbitale comme complexe ML₄

2)

QUEL

MAT

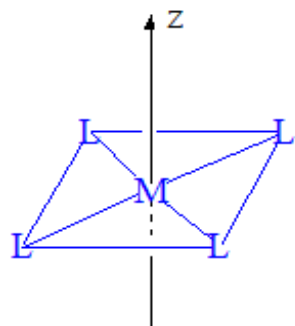
ER

IAU

CHO

IS

IR



Calcul de Δ :

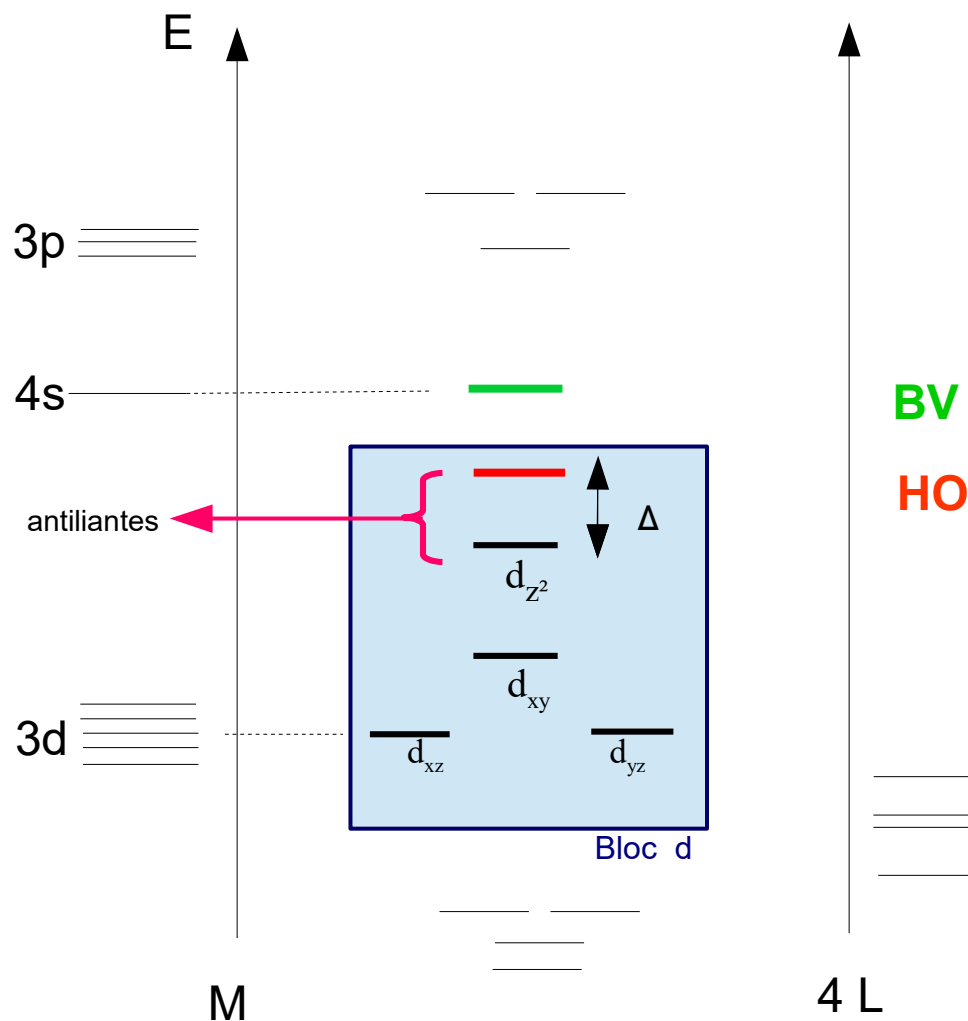
$$= h\nu = h \times c / \lambda$$

$$= 2,4 \times 10^{-19}$$

$$= 1,5 \text{ eV}$$

$$= 150 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

=> **complexe coloré**



Complexe plan carré
($\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}, 2\text{HO}^-$) :

$$\text{no}(\text{Cu}) = +\text{II}$$

$$\text{nev}(\text{Cu}) = (11-2) + 2 \times 4 = 17$$

électrons (max)

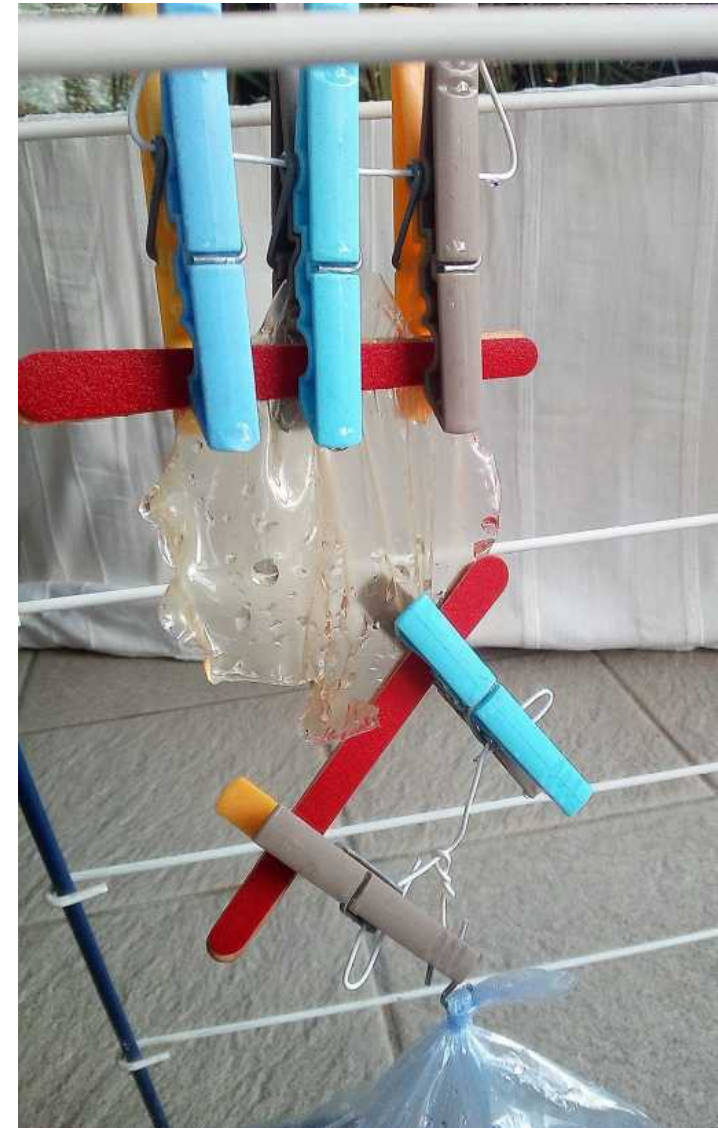
- remplissage
d'antiliantes
 Δ augmente



Mesures réalisées sur le même film d'épaisseur $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$

$$P = F = mg$$

N° Test	masse (g)
1	332
2	660,5
3	602
4	627
5	425



Critiques : en réalité la résistance est faciale

Mesures réalisées sur le même film d'épaisseur $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$

$$P = F = mg$$

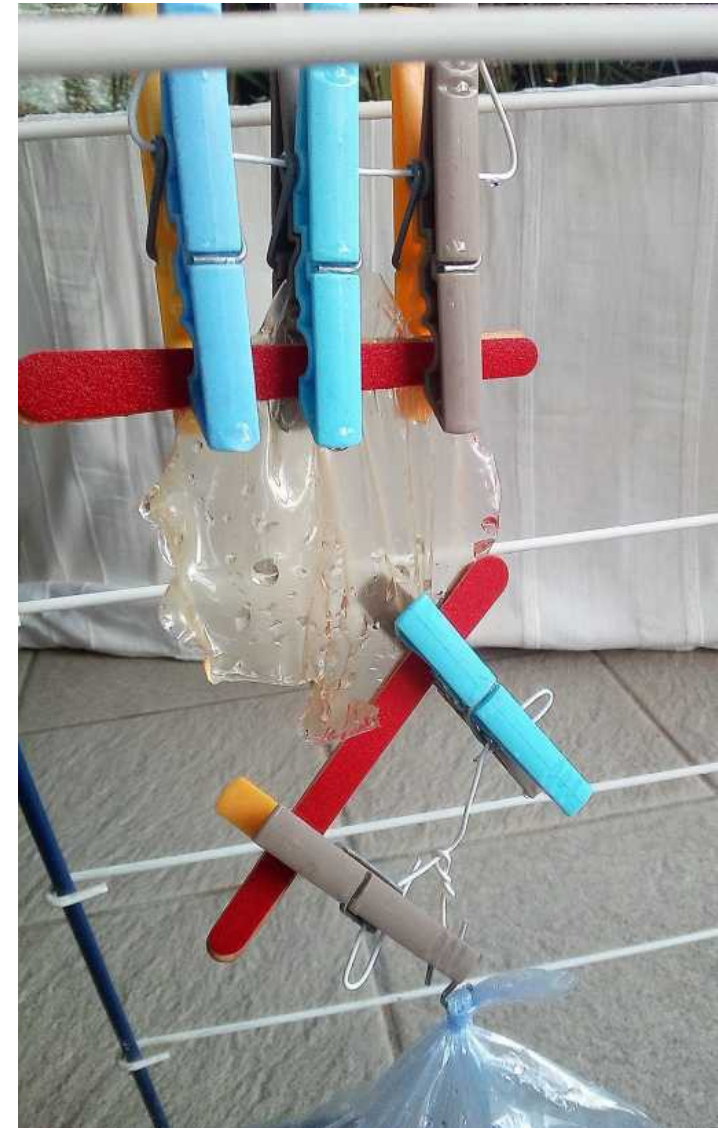
N° Test	masse (g)
1	332
2	660,5
3	602
4	627
5	425

Incertitude de type A :
 $M_{\text{moy}} = 529,3$
 $S_x = 143$

$$M = (500 \pm 200) \text{ g}$$

$$F = (5 \pm 2) \text{ N}$$

Critiques : en réalité la résistance est faciale





Après calculs d'incertitude de type A :

(Détails en annexe)

Zone 1 : $E = (2,04 \pm 0,06) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$

Zone 2 : $E = (1,27 \pm 0,03) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$

Zone 3 : $E = (1,11 \pm 0,13) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$

mesure moyenne sur les 3 zones :

$$E = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$$

Réalisation de 2 films de rapport 2 en épaisseur et en masse :

	Pourcentage de réduction de la concentration	Rapport d'efficacité
Film A (fin)	36 %	1,99
Film B (épais)	18%	





1kg de chitine = 82,50 euros
1kg de chitosane = 130,60 euros

Coût de la création d'un film :
- 50 mL d'acide acétique
- 620 mg de chitosane



Chitosanlab

1 film de 15 cm² = 8 €

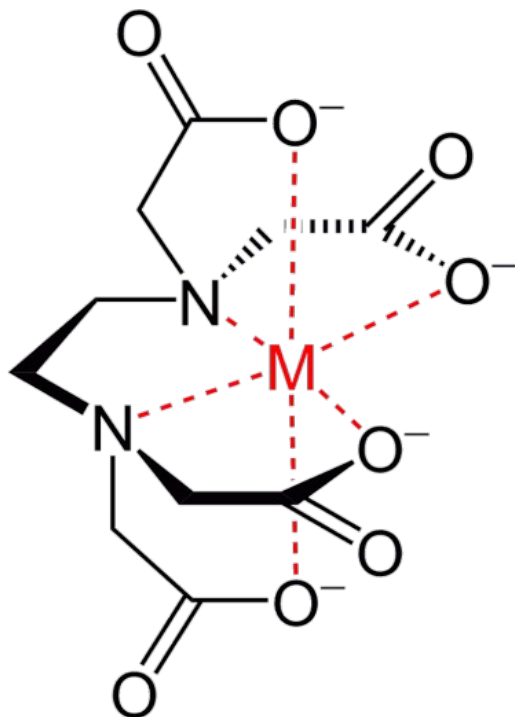
Avec 1kg de chitosane on peut créer 170 000 films de surface moyenne 15 cm².
170000 films coûtent 140 euros et couvrent 25 500 m².
 $5 \cdot 10^{-3}$ moles d'ions Cu II par gramme de film adsorbés. Donc 1kg de film adsorbe 5 moles.

Adsorption : 317 grammes de cuivre (II) dépollués pour 340 €

3)

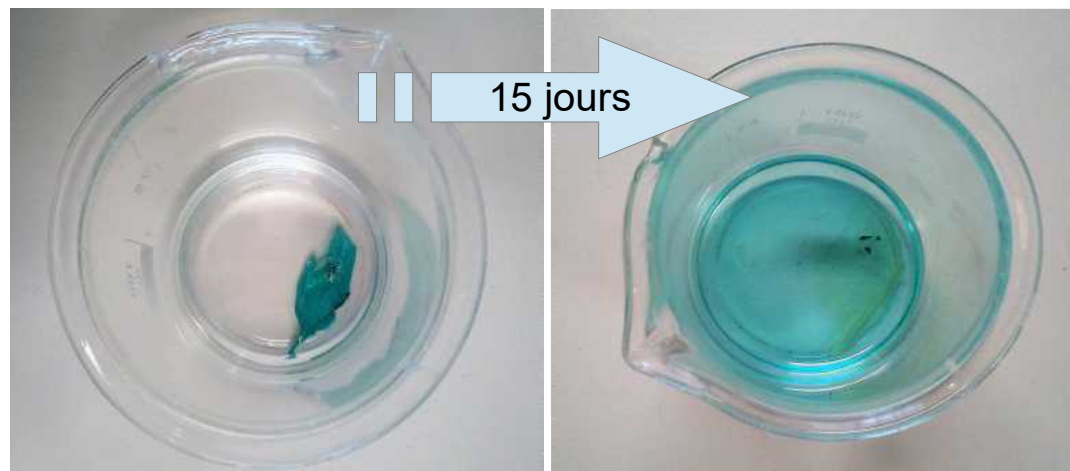
I
N
D
U
S
T
R
I
E

?



Complexe de l'EDTA avec
ion métallique

Ligand	Chitosane	L'EDTA
Constantes de complexation du complexe du cuivre II avec le ligand	$K = 5$	$K = 18$



Film 1 dans 20 mL d'EDTA à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

Limites :

- coût de l'EDTA
- récupération des ions cuivre (II)



Conclusion

18

C
O
N
C
L
U
S
I
O
N

OBJECTIFS	VALIDATION ?
Extraction de la chitine et validation de la désacétylation	OUI
Comparaison de la fixation du cuivre (II) sur les 3 matériaux	OUI
Calcul de la capacité d'adsorption d'un film	OUI
Influence de l'épaisseur	OUI
Résistance du film à la traction	OUI
Recyclage	Limites



Conclusion

19

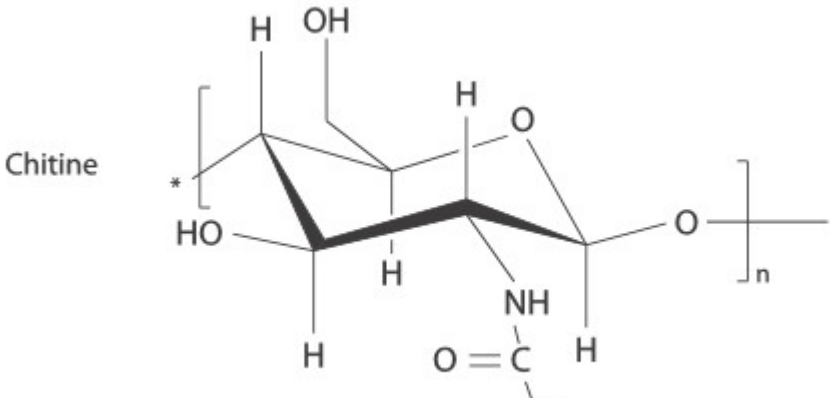
Le chitosane semble être une SOLUTION DURABLE pour dépolluer les eaux en IONS METALLIQUES car recycle des débris organiques pour dépolluer les eaux.

C
O
N
C
L
U
S
I
O
N

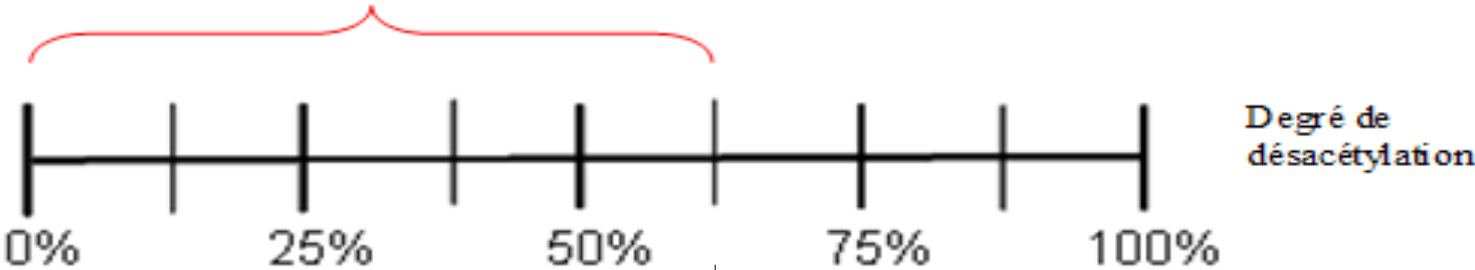
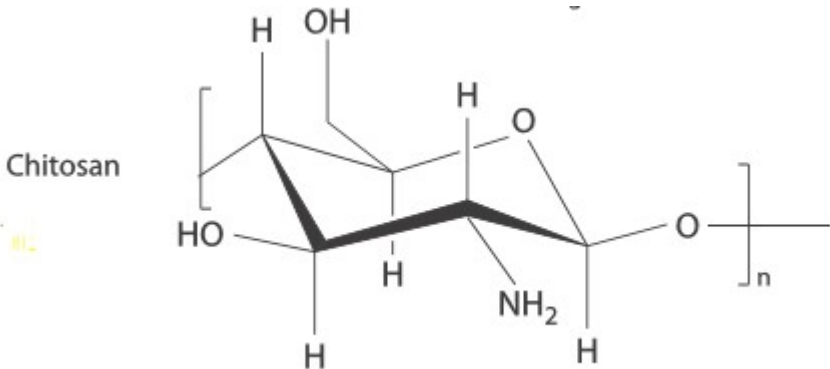




Mécanisme et théorie de la désacétylation :



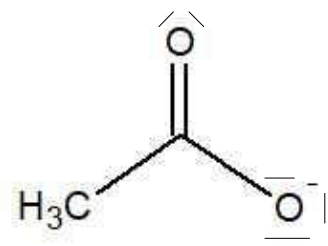
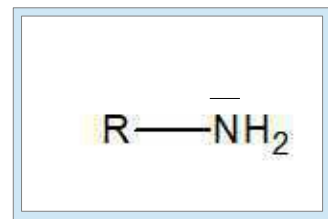
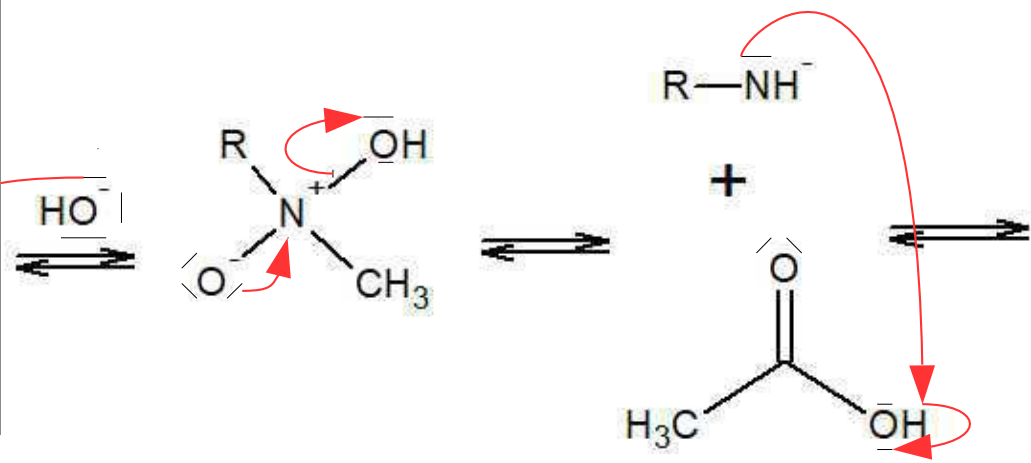
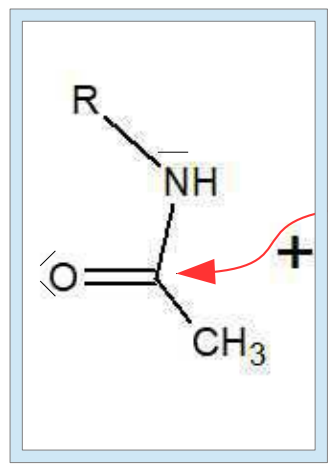
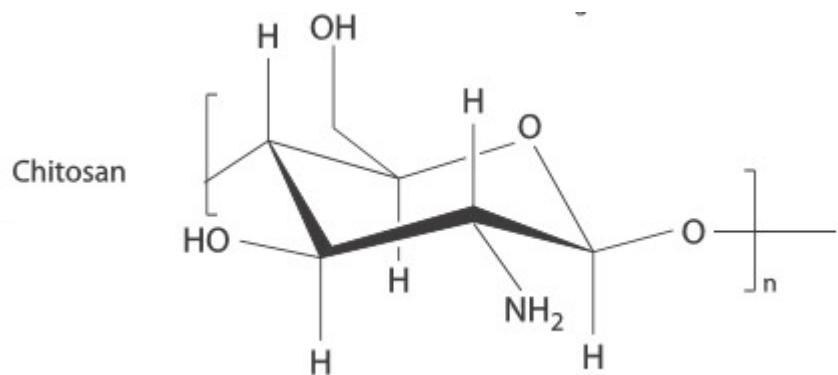
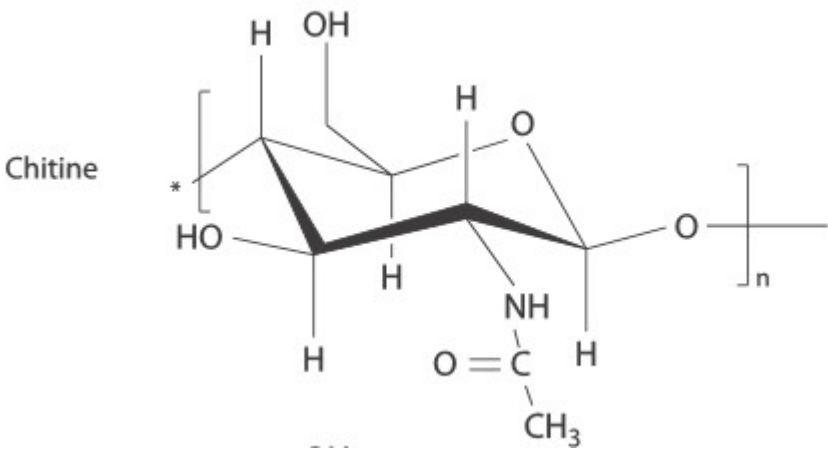
CHITINE



CHITOSANE

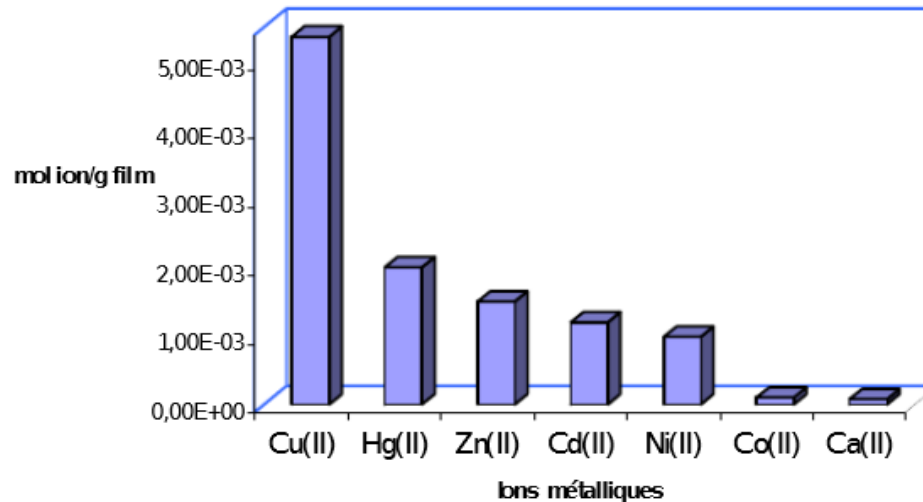


Mécanisme et théorie de la désacétylation :



c) Calcul de la capacité d'adsorption d'un film

Figure 1 : Quantité d'ions métalliques fixés par gramme de film de chitosane



Calculs

$$\Delta m = m_{\text{Cu(adsorbé)}} = m_f - m_i = (749 - 516) \pm 1 \text{ mg} \\ = 233 \pm 1 \text{ mg de masse d'ions adsorbés}$$

$$\Delta m / \text{g de film} = \Delta m / m_i = 0,45 \% \\ \Rightarrow \text{le film adsorbe 45\% de sa masse en ions}$$

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g mol}^{-1} \text{ donc } n = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol pour 516 mg de films}$$

Le film 1 adsorbe $(7.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ mol d'ions cuivre (II) par gramme de film.

Ecart à la valeur trouvée par les scientifiques : 0,40

Critiques et sources d'erreurs :

- constitution du film (degré de désacétylation du chitosane utilisé).
- la chitine initiale différente
- reste d'eau dans le film
- forte incertitude sur la pesée : $u = 3$ unités du dernier chiffre





Après calculs d'incertitude de type A :

Zone 1 : $E = (2,04 \pm 0,06) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$

Zone 2 : $E = (1,27 \pm 0,03) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$

Zone 3 : $E = (1,11 \pm 0,13) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$

mesure moyenne sur les 3 zones :

$$E = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$$

Réalisation de 2 films de rapport 2 en épaisseur et en masse :

	Epaisseur en centième de mm (donnée avec incertitude de type A à 95%)	Rapport épaisseurs moyennes	Masse en mg à +/- 1 mg	Rapport masses
Film A (fin)	7.19 +/- 1.01	2.09	677	2.00
Film B (épais)	15.1 +/- 1.27		1.357	

	Absorbance nette A 816 nm	Rapport A/A0 A0 = 0.410	Pourcentage de réduction de la concentration de la solution en ions cuivre II	Rapport d'efficacité
Film A (fin)	0.262	0.639	Réduction de 36.1%	1.99
Film B (épais)	0.336	0.819	Réduction de 18.1%	

mesure de l'épaisseur du film n°4 en 1/100 mm		
Zone 1	Zone 2	Zone 3
21	13	9
20	13	16
20	12	10
21	12	11
20	15	18
23	13	15
20	13	17
19	14	9
19	12	10
21	12	9
18	12,5	9
22	12	13
21	12	10
19	13	9
20	13	9
20	12,5	13
23	12	9
19	13	9
21	12	9
19	12,5	9
22		



Détail d'un calcul d'incertitude de type A sur la zone 1 :

$$X_m = 20,38$$

$$S_x = 1,36$$

Donc $u(x) = 1/(\sqrt{21}) \cdot S_x = 0,297$

Résultat : $X = X_m \pm 2 \cdot u(x)$

$$X = (2,04 \pm 0,06) \cdot 10^{-1} \text{ mm}$$

Avec un niveau de confiance à 95%.

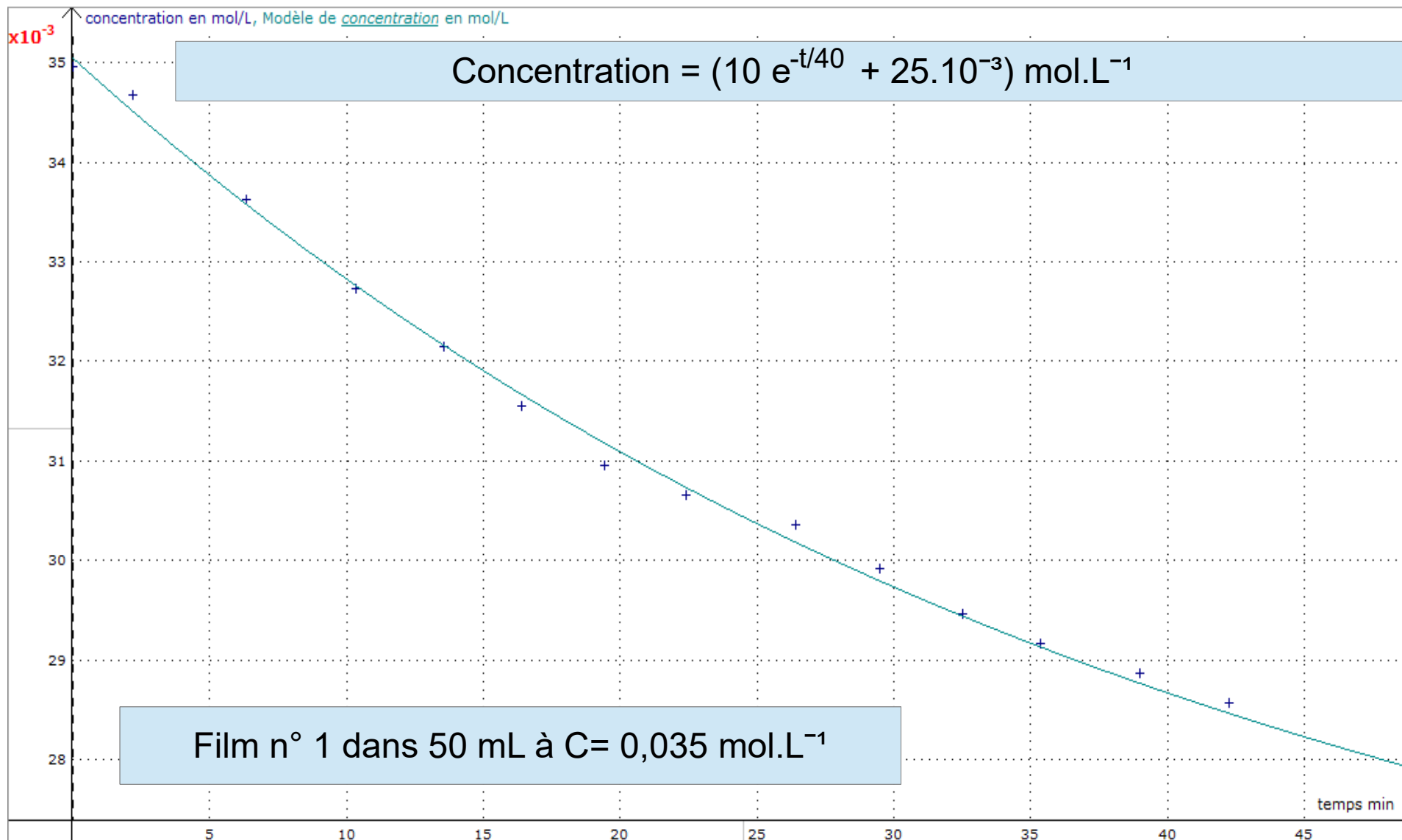
mesure de l'épaisseur du film n°4 en 1/100 mm		
Zone 1	Zone 2	Zone 3
21	13	9
20	13	16
20	12	10
21	12	11
20	15	18
23	13	15
20	13	17
19	14	9
19	12	10
21	12	9
18	12,5	9
22	12	13
21	12	10
19	13	9
20	13	9
20	12,5	13
23	12	9
19	13	9
21	12	9
19	12,5	9
22		



ANNEXES approche cinétique

25

ANNEXES

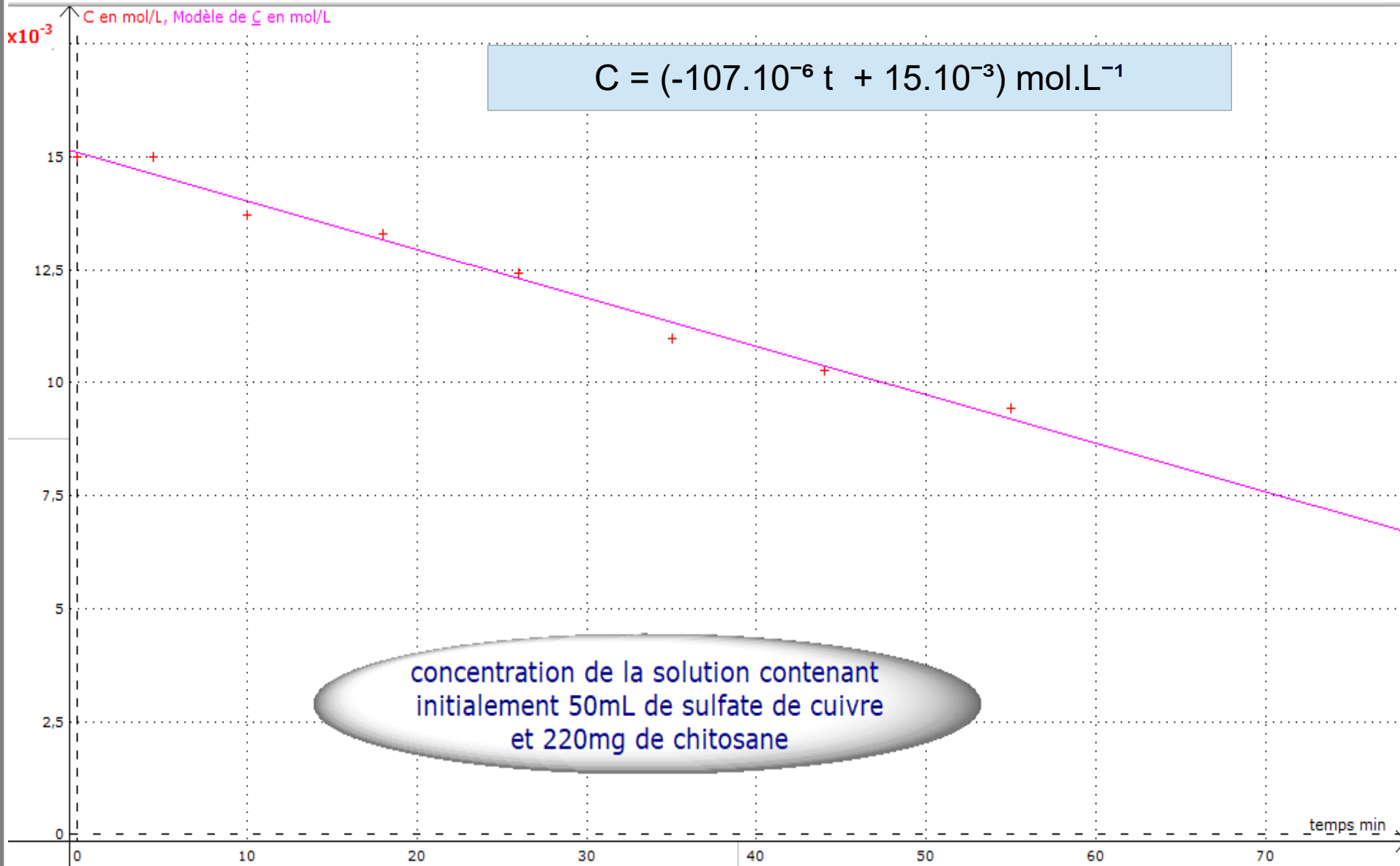


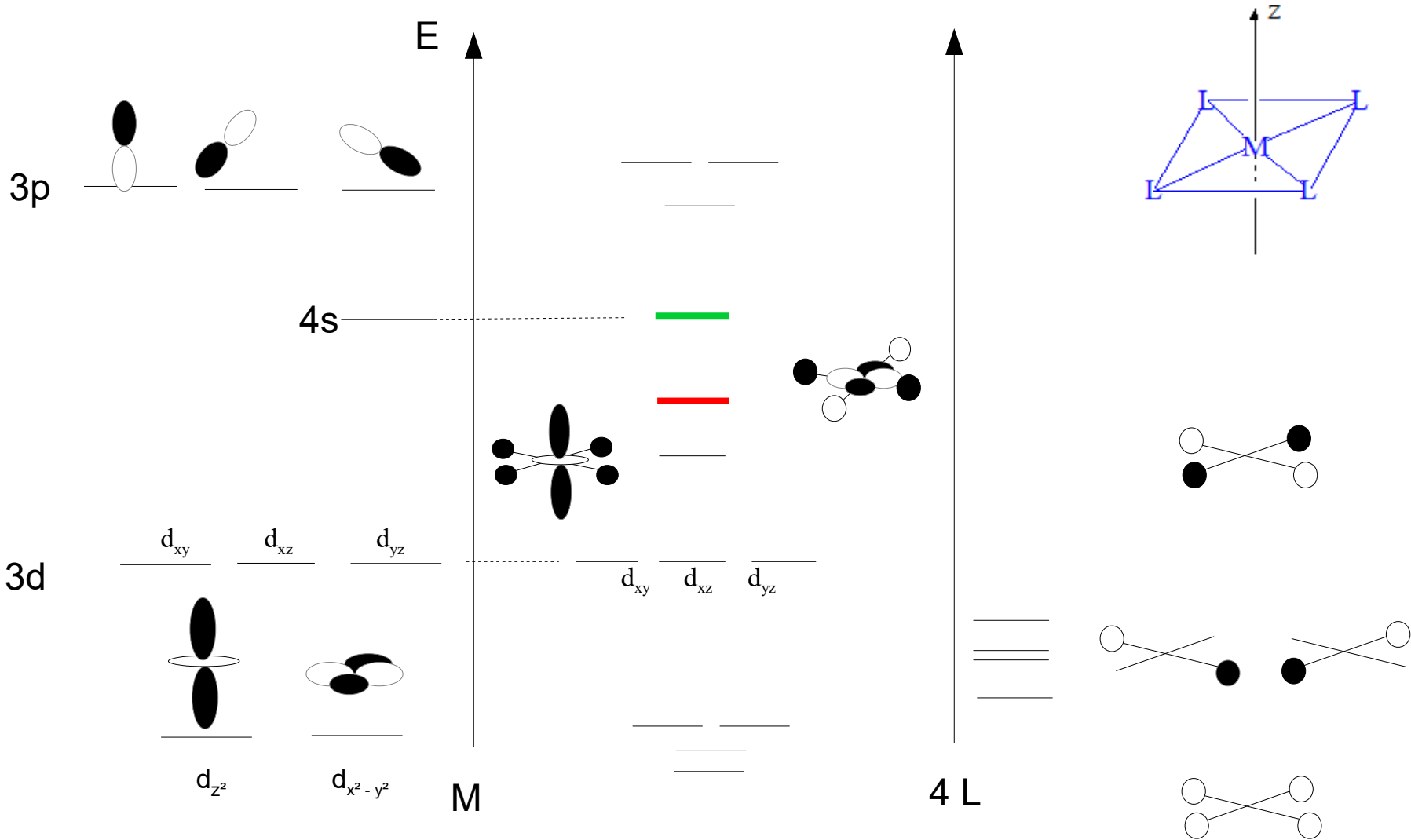


ANNEXES approche cinétique

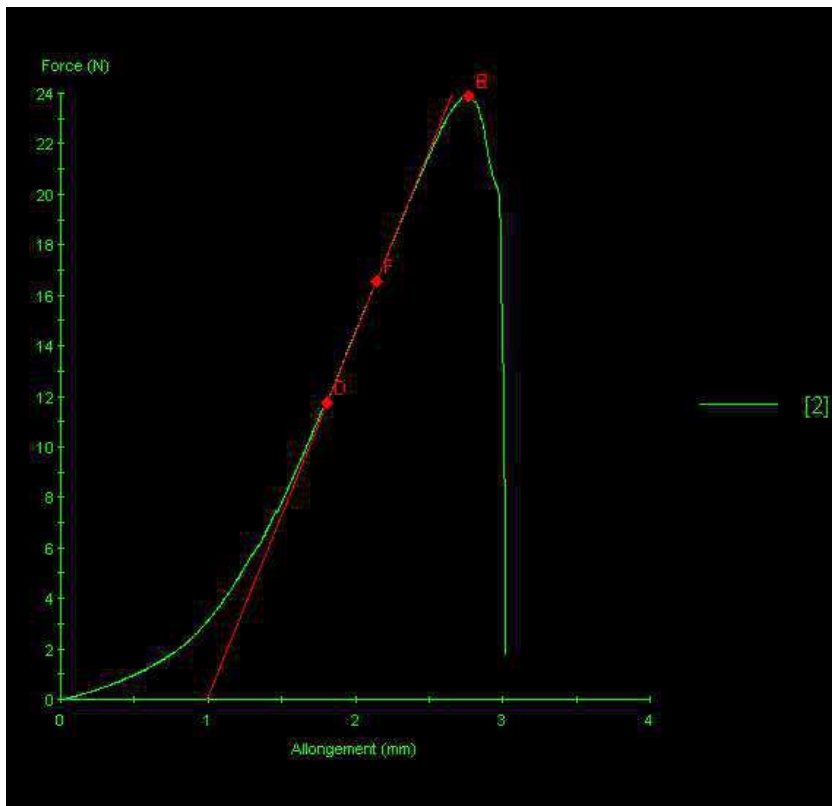
26

A
N
N
E
X
E
S





Résistance et propriétés physiques module d'Young du film sec



	Valeur	Unités
Déformation	0,061	mm
Force	11	N
Contrainte	16,520	MPa
Allongement	3,007	mm
Temps	180,8	s

Film sec : rupture à

$$F = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10 \text{ Newton}$$

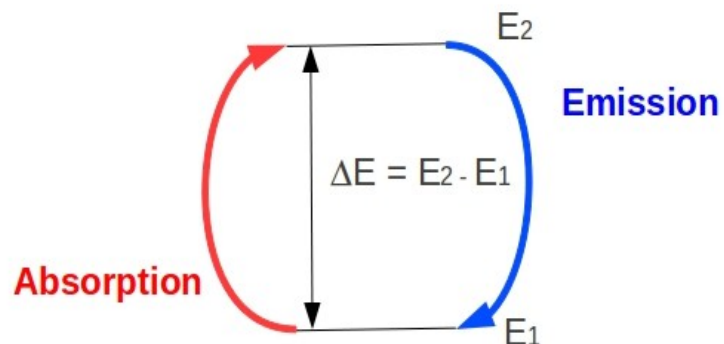
(incertitude A sur les 3
mesures cohérentes)

$$F/S = E \Delta L/L$$



Epaisseur	Longueur initiale (mm)	Force maximale (N)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module (MPa)
0,1	49	→ 14,8	21,2	6,63	1021,7
0,1	49	23,8	34,1	5,655	1010,2
0,1	49	→ 14,6	20,9	3,355	738,8
0,1	49	→ 14,5	20,8	2,205	1348,7

Spectroscopie UV visible



	Transition électronique	Transition vibrationnelle
Ordre de grandeur ΔE (en eV)	1 - 10	0,1 - 1
Ordre de grandeur ΔE (en kJ.mol^{-1})	100 - 1000	10 - 100
Longueur d'onde du rayonnement émis ou absorbé	300 - 800 nm	1 μm
Domaine spectral	UV - Visible	Infrarouge

