



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Echahid Hamma Lakdhar-EL-Oeud

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Pétrochimie

Prépare par :

Touati Hamed Bachir

Djari Hicham

Ramdani Yacine

Extraction et Optimisation de Degré Désacétylation du Chitosane

Soutenue devant le jury composé de :

Dr : chaabia nacer

Président

Dr : Bachir BEN SEGHIR

Encadreur

Dr : Rouahna Noureddine

Examineur

2019

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ceux qui m'ont
donné*

la vie, l'espoir et l'amour, à ceux que j'aime

*et je respecte; à ma très chère mère et mon cher
père.*

A mes chers frères.

A toute ma famille.

A mes amis et mes collègues

Ramdani Yacine - Djari Hicham - Touati Hamad Bachir

Remerciements

D'abord, je dis louange à Allah qui m'a offert cette opportunité pour réaliser ce modeste travail.

Je remercie vivement mon encadreur Docteur Bachir BEN SEGHIR enseignant à l'université d'EL Oued, pour sa disponibilité, ses valeureux conseils et ses qualités humaines et scientifiques.

Nous tenons à transmettre nos vifs remerciements aux présidents de jury et membre examinateur pour notre soutenance. Nous les remercions pour toutes leurs critiques constructives.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants du département de Génie des procédés et Péetrochimie.

Enfin, nous nous adressons à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à réaliser ce modeste travail. Merci à tous.

TABLE DES MATIERES

Remerciement	I
Abstract	II
Résumé	II
ملخص	II
Table de matières	III
Liste des Figures	VI
Liste des Tableaux	VII
Liste des Abréviations	VIII
Introduction Générale	1

CHAPITRE I

Etudes bibliographiques

I.1. Introduction.....	4
I.2. Les sources de chitine.....	4
I.3. Structure chimique de la chitine et du chitosane.....	5
I.4. Production de la chitine et chitosane.....	7
I.4.1. Déminéralisation.....	7
I.4.2. Déprotéinisation.....	7
I.4.3. Décoloration.....	8
I.4.4. Désacétylation.....	8
I.5. Propriétés physiques et chimiques.....	9
I.5.1. Degré de désacétylation.....	9
I.5.2. Masse moléculaire.....	10
I.5.3. Solubilité.....	10
I.5.4. Viscosité.....	11
I.6. Les applications de la chitine et du chitosane.....	11
I.6.1. Traitement des eaux.....	11
I.6.2. Agriculture.....	12
I.6.3. Médecine.....	13
I.6.4. Cosmétique.....	13
I.7 Références bibliographiques.....	14

CHAPITRE II

Optimisation par plans d'expériences

II.1. Introduction	18
II.2. Plan d'expériences	18
II.3. Méthode Taguchi de design de plan d'expériences	19
II.3.1. Stratégie de contrôle de qualité	20
II.3.1.1. Design de système	20
II.3.1.2. Paramètres de design.....	21
II.3.1.3. Tolérance de design	21
II.3.2. Paramètres de design	21
II.3.2.1. Caractéristique de qualité	22
II.3.2.2. Facteur.....	22
II.3.2.3. Niveaux de facteur.....	22
II.3.2.4. Interaction.....	22
II.3.2.5. Ratio signal-bruit (S/B)	23
II.3.2.6. Plan produit	23
II.3.2.7. Tables orthogonales.....	23
II.3.2.8. Graphes linéaires.....	24
II.4. Avantages de la méthode Taguchi pour le logiciel	24
II.4.1. L'amélioration de la qualité	25
II.4.2. La réduction des couts	25
II.4.3. L'acquisition des connaissances.....	25
II.5. Utilisation de Taguchi dans les expérimentations avec des logiciels	25
II.6. Références bibliographiques	26

CHAPITRE III

Partie expérimentale

III. Matériels, techniques et modélisation	27
III.1. Matériels et Méthodes expérimentales	27
III.1.1. Matériels	27
III.1.2. Extraction de la chitine et du chitosane	28
III.1.2.1 Le prétraitement	28

III.1.2.2. La déminéralisation	30
III.1.2.3. La déprotéinisation	31
III.1.2.4. La décoloration	31
III.1.2.5. La désacétylation	32
III.2. Détermination du DD% par spectroscopie Infrarouge IR	33
III.3. Modélisation par la méthode de Taguchi	35
III.3.1.Méthode de Taguchi OA design et ANOVA	35
III.3.2.Probabilité (P-value)	35
III.3.3.Ficher (F-value) et résidus	35
III.4. Représentation graphique	36
III.5. Références bibliographiques	38

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et Discussion	41
IV.1. Méthodologie expérimentale	41
IV.1.1.Paramètres	41
IV.1.2. Niveaux des paramètres.....	41
IV.1.3. Analyse statistique des résultats.....	42
IV.1.4.Analyse de la variance (ANOVA).....	44
IV.1.5. Représentation graphique	45
IV.1.6. Validation du modèle.....	48
IV.2. Caractérisation	49
IV.3. Références bibliographiques.....	51
Conclusion générale	53
Annexé	

Listes des figures

Figure I-1	Structure chimique de la chitine	6
Figure I-2	Formule chimique du chitosane	7
Figure I-3	Procédé d'extraction de la chitine et du chitosane	8
Figure I-4	Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation	9
Figure II.1	Processus de production	18
Figure II.2	Graphe linéaire de la table orthogonale L^4	24
Figure III-1	La crevette (<i>Parapenaeus longirostris</i>)	28
Figure III-3	Les carapaces après lavage	29
Figure III-2	Les carapaces avant lavage	29
Figure III-4	Les carapaces après séchage et broyage	30
Figure III-5	Déminéralisation de la poudre	30
Figure III-6	Déprotéinisation de la poudre	31
Figure III-7	Décoloration de la poudre	32
Figure III-8	Poudre de chitine	32
Figure III-9	Désacétylation de la poudre	32
Figure III-10	Poudre blanche du chitosane	33
Figure III-11	Spectre IR de chitosane sur la désacétylation avec les lignes de base pour la détermination de l'absorbance	34
Figure III-16	Courbe d'iso-réponse et surfaces de réponses	36
Figure IV-1	Comparaison entre les valeurs mesures et prédites de DD%	43
Figure IV-2	Courbe d'iso-réponse du degré désacétylation (DD%) en fonction des facteurs	47
Figure IV-3	Rampe de désirabilité des variables pour une solution optimale	47
Figure IV- 4	Spectre IR de la chitine préparée	48
Figure IV-5	Spectre IR du chitosane préparé	49

Liste des tableaux

Tableau I-1	Sources potentielles de chitine	5
Tableau I-2	Différentes application du chitosane	11
Tableau II.1	Exemple de fable orthogonale L_4 de Taguchi	23
Tableau III-1	Code, structure, et pureté des produits utilisés	29
Tableau IV-1	Les niveaux des paramètres	41
Tableau IV-2	Plan de méthode de Taguchi avec les réponses expérimentales	42
Tableau IV-3	Plan de méthode de Taguchi avec les réponses expérimentales et prédite	43
Tableau IV-4	Analyse de la variance pour la réponse DD%	44

Listes symboles et abréviations

ADEME	L'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
DA	Degré d'acétylation
DD	Degré désacétylation
h	heure
pKa	Constante d'acidité
AO	Méthode Taguchi
w/v	g/ml
S/N	Ratio signal-bruit (S/B)
ANOVA	Analyse de la variance
<i>P-value</i>	Coefficient de Probabilité
<i>F-value</i>	Coefficient de Fisher
R^2	Coefficient de détermination de la régression
R ₂ ajusté	Coefficient de détermination ajusté
2D et 3D	Deux et trois dimension
X ₁	La concentration de NaOH
X ₂	La température
X ₃	Le temps

Introduction

générale

Introduction générale

Il existe une très grande diversité de bio-polymères issus des produits marins, parmi lesquels on trouve la famille des polysaccharides tels que l'alginate de sodium et le chitosane. Ces bio-polymères constituent une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car ils possèdent des propriétés physicochimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'agriculture, pharmaceutique et biomédicale.

Ce polymère est aujourd'hui principalement extrait de la carapace des crevettes ou des crabes, ainsi que des plumes de calamar. Cependant, compte tenu des nombreuses applications de pointe qui nécessitent cette molécule, il est important d'en chercher de nouvelles sources, qui pourront donner de chitine et de chitosane de qualité supérieure avec des caractéristiques physico-chimiques meilleurs tels que le degré de désacétylation.

Suite au procédé de désacétylation, le chitosane devient riche en groupements amine hautement réactifs, ceci fait du degré de désacétylation un paramètre important vu qu'il affecte les propriétés physico-chimiques. Le pourcentage de désacétylation correspond à la quantité relative de groupements acétyles retirés à la molécule de chitine lors de la préparation du chitosane. Le degré d'acétylation du chitosane a une très grande influence sur ses propriétés et ses possibilités industrielles.

Les paramètres comme la concentration en NaOH, la température et le temps influent sur le degré de désacétylation. L'examen de ces variables une à la fois prend du temps et les résultats donnent un grand nombre d'expériences à réaliser ainsi qu'un grand nombre de données à analyser. Ceci ne permet pas de rassurer les interactions entre ces variables. En conséquence, la méthodologie des plans d'expériences, qui est une approche statistique et d'analyse, a été utilisée dans cette étude pour surmonter les limites d'une variable à la fois et pour décrire adéquatement l'effet de plusieurs facteurs de limitation ainsi que leurs interactions.

La méthode de Taguchi est utilisée afin de permettre à facteurs d'intérêt d'être étudiés simultanément dans une seule course expérimentale. Pour cela, la méthode Taguchi est utilisée d'établir le modèle mathématique qui décrira les données expérimentales et qui définira les conditions optimales de degré désacétylation. Le pourcentage d'acétylation est déterminé par méthode telle que la spectrométrie infrarouge FTIR.

Cette mémoire comporte quatre chapitres avec une introduction et une conclusion générales.

Le premier chapitre présente des généralités sur les biopolymères. Il comporte par une étude bibliographique sur la chitine et le chitosane en détaillant leurs structures chimiques, leurs propriétés physico-chimiques, leurs procédés d'extraction ainsi que leurs applications.

Dans le deuxième chapitre est abordées en détail les méthodes d'expérimentation basées sur l'utilisation des plans d'expériences.

Le troisième chapitre expose la méthode de l'extraction de la chitine des carapaces de crevettes ainsi que le procédé de désacétylation pour former le chitosane. Ce chapitre se termine par le calcul des variations des réponses en fonction des facteurs influents par la méthodologie de Taguchi.

Enfin, une conclusion générale est présentée où elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire.

Chapitre 1

I. Etude Bibliographique

I.1. Introduction :

Selon l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (l'ADEME), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées: les polysaccharides, les protéines et la lignine [1].

Les polysaccharides peuvent être les matériaux de demain qui seront pleinement utilisés quand les ressources en pétrole commenceront à se tarir. Ces polymères sont, en effet, des substances uniques dans le sens où elles sont naturelles, abondantes, issues de ressources renouvelables et exploitables dans de nombreux pays. Ils présentent de nombreuses propriétés à la fois physico-chimiques et biologiques.

Ces ressources sont par nature biodégradables puisqu'elles sont d'origine naturelle. Les polysaccharides peuvent être d'origine végétale (cellulose, amidon, alginates, carraghénanes), animale (chitine et chitosane) ou bactérienne (xanthane, gellane). Chaque année, la terre en produit mille milliard de tonnes [2].

D'un point de vue chimique, les polysaccharides, nommés aussi polyoside ou polyholosides, sont des biopolymères hydrophiles et stables, formés par condensation d'un grand nombre de molécules d'oses, soit toutes identiques (homopolyosides), soit de types différents (hétéropolyosides) [3, 4].

Les polysaccharides sont d'un grand intérêt pour l'homme et ont de nombreuses applications industrielles et pharmaceutiques. Dans notre travail, nous intéressons au chitosane; biopolymère possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes (Degré D'acétylation DD%...etc.)[5, 6].

I.2. Les sources de chitine :

La chitine est produite par les insectes (blattes, coléoptères, fourmis), les arachnides (scorpions, araignées), les animaux marins (crabes, crevettes, homards, langoustines, calamars) et les champignons (tableau I-1). Dans le règne animal, la chitine est un élément de soutien des téguments de certains invertébrés (insectes, crustacés, mollusques, nématodes).

On la retrouve en particulier dans la composition de leur cuticule et à un degré moindre au niveau de la paroi intestinale, du tube digestif, des trachées, des tendons musculaires, et du squelette interne [7].

La chitine est également un constituant majeur des endosquelettes des céphalopodes comme les sèches et les calmars. Au niveau des autres règnes biologiques, elle est signalée dans les parois cellulaires des champignons et de certaines algues chlorophycées. La chitine est également présente dans certaines levures et bactéries [8].

Le choix de la méthode d'obtention de la chitine est fonction de la proportion de polysaccharide contenu dans la source considérée. Chez les insectes, la chitine constitue environ 1% de la masse fraîche de l'animal, ce qui explique que son exploitation commerciale ne soit pas envisagée. Chez les micro-organismes, le pourcentage de la chitine peut atteindre plus de 20% de la masse fraîche de la cellule. Toutefois, l'extraction à partir de microorganismes, n'a jusqu'ici été effectuée qu'à titre expérimental [7, 10].

Tableau I-1 : Sources potentielles de chitine [5].

Source de chitine	Teneur en chitine (%)
<i>Crabe marbré (Grapsus marmoratus)</i>	10
<i>Crabe rouge (Portunus puber)</i>	10
<i>Le crabe comestible</i>	70
<i>Crabe araignée (Maia squinada)</i>	16
<i>Langouste (Palinurus vulgaris)</i>	25
<i>Homard sauterelle (Scyllarus arctus)</i>	32
<i>Crevette (Palaemon fabricius)</i>	44
<i>Seiche (sepia officinal)</i>	20

I.3. Structure chimique de la chitine et du chitosane :

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose[10]. Elle est présentée principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Associée à des protéines, la chitine

contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes [11].

La chitine est un copolymère constitué d'une chaîne linéaire d'unités de 2-acétamido-2-desoxy- β -D- glucose liées par la liaison glycosidiques β (1-4) [12, 13]. Sa structure est similaire à celle de la cellulose, à l'exception des groupements hydroxyles C-2 acétylés comme le montre le schéma (figure I-1).

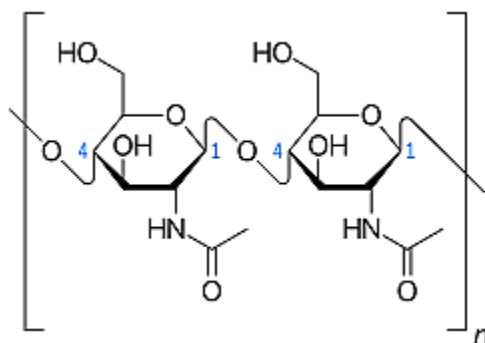


Figure I-1: Structure chimique de la chitine.

Le chitosane est obtenu à partir de la chitine (poly N-acétyl-D-glucosamine). La chitine, deuxième bio polymère abondant après la cellulose, est le composant structural primaire des squelettes externes des crustacés, et est également trouvée dans beaucoup d'autres espèces telles que des mollusques, des insectes et des mycètes. Le chitosane est la forme la plus généralement obtenue de la chitine crustacée issue des coquilles de crabe et de crevette [14].

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose [10]. Elle est présentée principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Associée à des protéines, la chitine contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes [11].

Le chitosane est obtenu à partir de la chitine (poly N-acétyl-D-glucosamine). La chitine, deuxième bio polymère abondant après la cellulose, est le composant structural primaire des squelettes externes des crustacés, et est également trouvée dans beaucoup d'autres espèces telles que des mollusques, des insectes et des mycètes. Le chitosane est la forme la plus généralement obtenue de la chitine crustacée issue des coquilles de crabe et de crevette [14].

Le chitosane en tant que tel est rare en nature, excepté dans certains mycètes. Ces dernières années, la production du chitosane des mycètes, par des méthodes de fermentation, ne présente également beaucoup d'intérêt [7].

Les structures de la chitine et du chitosane diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C-2 : acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane (figure I-1). La chitine et également le chitosane sont caractérisés par la fraction de Groupements N- acétamide résiduels appelée Degré d'Acétylation (DA). Dans le cas du chitosane, on préfère utiliser le pourcentage du Degré Désacétylation (DD%), qui correspond à la quantité relative de groupements acétylés retirés à la macromolécule de chitine lors de la préparation du chitosane. Les structures de la chitine et du chitosane sont donc caractérisées par la présence de groupements amine et de groupements acétamide (figure I-2), auxquels il convient d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyles qui confèrent un fort caractère hydrophile notamment au chitosane [10, 15].

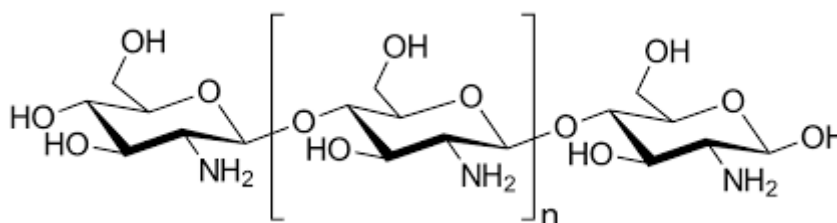


Figure I-2 : Formule chimique du chitosane [13].

I.4. Production de la chitine et du chitosane :

I.4.1. La déminéralisation :

Elle est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique, à des concentrations de 1 à 10 mol.L⁻¹. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 h à la température ambiante [16].

I.4.2. La déprotéinisation :

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃,

CaSO_3 , ou Na_3PO_4 , avec des concentrations de 0,1 à 5 mol.L⁻¹. La solution d'hydroxyde de sodium à concentration de (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 h à hautes températures (65-100°C) [2].

I.4.3. La décoloration :

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acides et alcalins. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium NaOCl , peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [17, 18].

I.4.4. La désacétylation :

Signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [20].

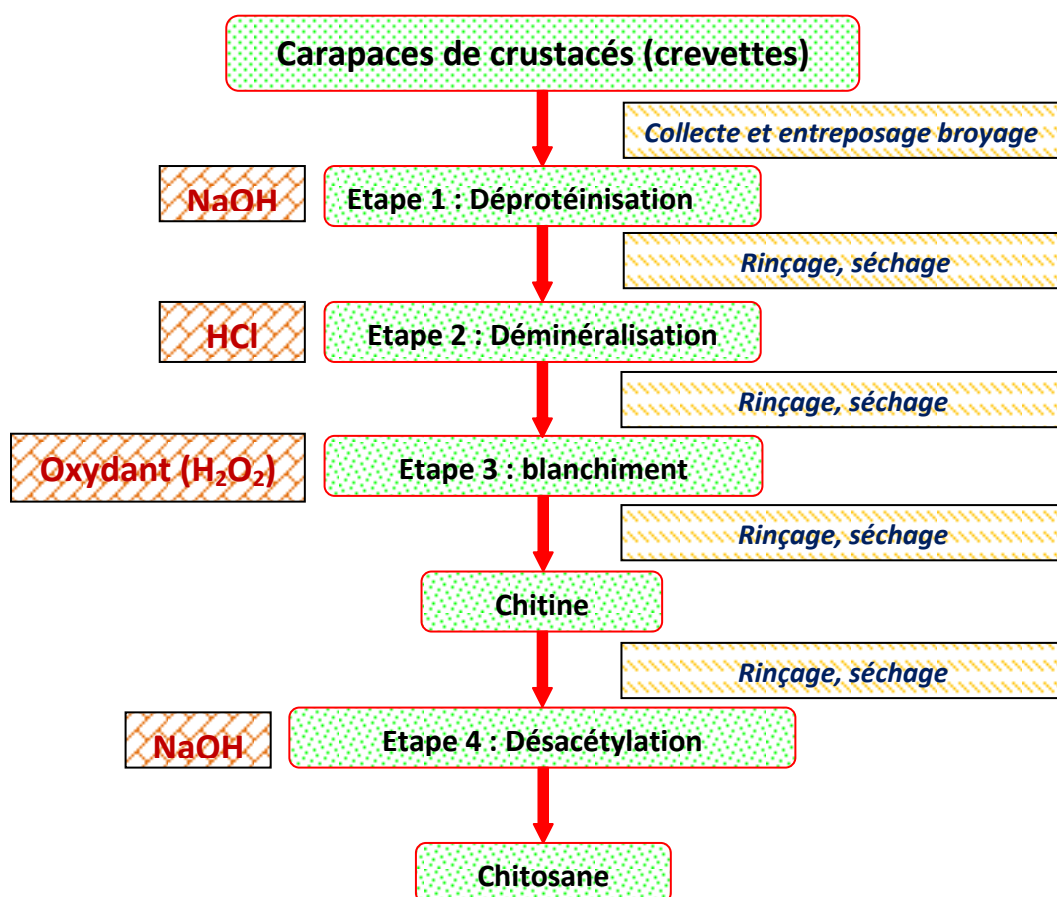


Figure I-3: Procédé d'extraction de la chitine et du chitosane [21].

I.5. Propriétés physiques et chimiques :

Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire. Le degré de désacétylation (DD%) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N'acétylés. Ce paramètre influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire, viscosité et solubilité) du chitosane et apparaît donc comme le plus important paramètre. La détermination du DD% est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et la préparation du chitosane. Plusieurs méthodes sont proposées à savoir, le titrage potentiométrique (ou volumétrique), la spectrométrie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet visible (UV-VIS), l'analyse élémentaire et la résonance magnétique nucléaire (RMN)etc.

I.5.1. Le Degré de Désacétylation (DD%) :

En dépit de leur désignation chimique spécifique, les noms chitine et chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation.

Le degré d'acétylation présente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé (figure I-4) [22].

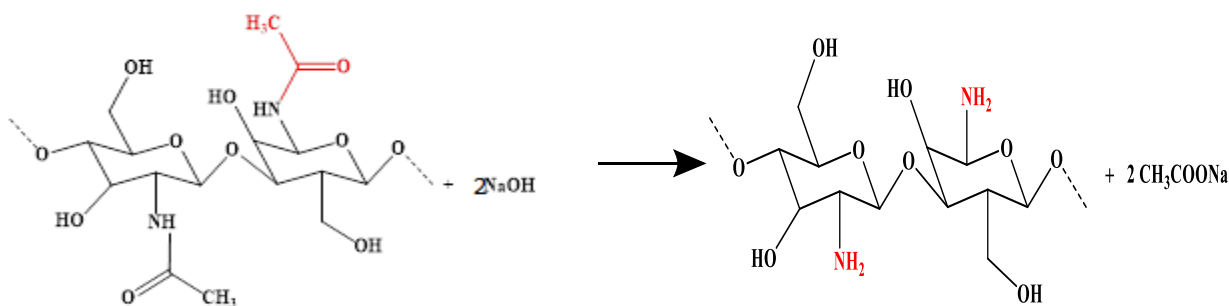


Figure I-4: Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation.

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 [23].

Dans les 30 ans passés, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD%, y compris la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV- visible, la résonance magnétique nucléaire, la titration colloïdale et la titration potentiométrique. Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR [19-26].

I.5.2. La masse molaire :

La chitine est soluble dans très peu de solvants. Sa masse molaire initiale est de l'ordre de 8.10^5 à 10^6 g.mol⁻¹ et elle est généralement fortement acétylée. Les chitosane obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de 2.10^5 g.mol⁻¹ et un degré d'acétylation (DA %) allant de 2 à 25%. Pour le chitosane, la masse molaire et la répartition des motifs N- acétylés le long de la chaîne sont dépendantes de la méthode de désacétylation utilisée.

De plus, un enchaînement successif de plusieurs motifs N'acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe, et donc des propriétés auto-associatives (propriétés épaississantes et gélifiantes) et modifie sa solubilité [27].

I.5.3. La solubilité :

Les propriétés du chitosane sont dépendantes principalement de la masse molaire (qui est souvent très élevée comme pour tous les polysaccharides) et du degré de désacétylation (DD%). Il se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. L'équilibre suivant décrit l'état d'ionisation du poly électrolyte en solution :



La constante d'acidité pKa du chitosane est approximativement égale à 6,3. Ainsi, lorsque le DD% est peu élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble. En général, on utilise du chitosane avec un DD% supérieur à 70 % pour avoir une grande partie soluble [26].

De même, la conformation des chaînes du polymère en solution et donc la viscosité de ces solutions dépendent du pH et du DD%. En effet, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DD% sur la viscosité du chitosane en solution [9, 16].

I.5.4. La viscosité :

La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [28]. La viscosité dépend également de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Pour déterminer la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus employée est le viscosimètre [29, 30].

I.6. Applications générales de la chitine et du chitosane :

I.6.1. traitement des eaux :

Le chitosane est utilisé pour ses propriétés coagulantes et son pouvoir chélatant qui lui permettent de fixer les métaux lourds comme le mercure, le cuivre, le plomb, ...etc. [37, 38].

Le tableau I-2 présente quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation.

Tableau I-2 : Différentes application du chitosane [2].

Domain d'exploitation	Applications
Potential biomedical	Peaux artificielles Reconstructions osseuses Implants dentaires Sutures chirurgicales
Agriculture	Mécanisme défensive Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds colorants etc.) Diminution de la turbidité Diminution des odeurs Bactericides

Alimentaire	Non digestible (diète aux fibres) Hypcholestérolémiant Agent de conservation Stabilisateur Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants Formulation de dentifrices Formulation de shampoings
Biopharmaceutique	Anti tumoraux Anticoagulants Bactériostatiques Libérations contrôlées (matrices)
Autres domaines Chimie Biotechnologie Papeterie Textile Chromatography Photography Enology Acoustique	Catalyse Capteurs chimiques Super-absorbants Cristaux liquides Immobilisation des cellules et des enzymes Membranes Additifs pour pâtes à papiers Agent antibactérien et imperméabilisant dans la filière textile Films photographiques, extraction de l'argent Clarification, désacidification et stabilisation des vins Traitement préventif ou curatif des vignes Membrane des haut-parleurs

I.6.2. En agriculture :

La chitine et le chitosane ont des propriétés phytosanitaires et antifongiques. Ils sont capables de déclencher chez les plantes des mécanismes de défense contre les infections et les agressions parasites et ceci avec des doses extrêmement faibles, de l'ordre de quelques

milligrammes par mètre cube d'eau. Ils peuvent être utilisés en solution, en poudre ou en enrobage de semences [11].

I.6.3. Médical :

De par sa biocompatibilité avec les tissus du corps humain, le chitosane a démontré son efficacité pour toute forme de pansements : peau artificielle, pansements cornéens, fil de suture. En chirurgie dentaire, le chitosane est utilisé dans les implants ou dans la cicatrisation des gencives. L'application du chitosane et de ses dérivés dans les organes artificiels comme le foie, les nerfs, les os, la peau, les cartilages, les vaisseaux sanguins...etc. [30].

En outre, c'est un bon support pour le transport et le relargage lent de principes actifs médicamenteux pour des applications à la santé humaine et animale [31]. [Senel et McClure](#) ont montré les applications potentielles du chitosane dans la médecine vétérinaire [33].

Dans l'organisme, le chitosane n'étant pas hydrolysé par les enzymes digestives humaines, possède une charge ionique positive, il peut se lier facilement aux molécules chargées négativement comme les lipides, les graisses et les acides biliaires. Ils forment une masse qui ne peut pas être absorbée par l'estomac ; celle-ci est éliminée par voies naturelles. De cette façon le chitosane permet de diminuer le taux de cholestérol et est devenu le numéro un des produits amincissants naturels. En plus, le chitosane se comporte comme antimicrobien, antiviral, anti cancer [5, 32, 33].

I.6.4. Cosmétique :

La chitine est utilisée comme agent hydratant. Le chitosane forme à la surface de la peau un film protecteur et tenseur, capable de fixer d'autres principes actifs pour la peau. Il est aussi utilisé comme filtre solaire et rentre dans la composition de la pâte des dentifrices, crème de soins, shampoing, ...etc. De nombreux brevets ont été déposés dans ce domaine [35-37].

I.7. Références bibliographiques :

- [1] N. Jarroux, « Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites », vol. AM4, no AM3580. *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [2] N. Mokrani, « Preparation et Etude du Comportement de Membranes Biopolymeres Alginate de Sodium/Chitosane », Mémoire de Magister, *Université Mohamed bougaraboumerdes*, 2013.
- [3] J. Wallach, « Biochimie generale (seventh edition): By J H Weil. pp 576. Masson, Paris. 1994. (In French) ISBN 2-225-8416-9 », *Biochemical Education*, vol. 23, no 1, p. 48, 1995.
- [4] D. Eymery, « Biochimie descriptive et métabolique », Sainte-Foy: Le Griffon d'argile., 1987.
- [5] M. N. Ravi Kumar, « A review of chitin and chitosan applications », *Reactive and Functional Polymers*, vol. 46, no 1, p. 1-27, 2000.
- [6] W. Paul et C. P. scharma, « chitosan à drug carrier for the 21st century: a review ». *ST.P. Pharm. Sci*, p. 10 (1) 5-22, 2000.
- [7] M. Rinaudo, « Chitin and chitosan: Properties and applications », *Progress in Polymer Science*, vol. 31, no 7, p. 603-632, 2006.
- [8] R. A. Fereidoon Shahidi, « Chitin, chitosan and co-products: chemistry, production, applications, and health effects », *Advances in food and nutrition research*, vol. 49, p. 94-135, 2005.
- [9] J. Desbrières, « Chitine et chitosane », *Actualité Chimique*. p. 39-44, 2002.
- [10] A. C. M. Wu, W. A. Bough, M. R. Holmes, et B. E. Perkins, « Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. III. Coagulation of cheese whey solids », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 20, no 12, p. 1957-1966, 1978.
- [11] A. Tolaimate, J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon, et P. Vottero, « On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin », *Polymer*, vol. 41, no 7, p. 2463-2469, 2000.
- [12] N. Pareek, V. Vivekanand, S. Saroj, A. K. Sharma, et R. P. Singh, « Purification and characterization of chitin deacetylase from *Penicillium oxalicum* SAEM-51 », *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no 2, p. 1091-1097, 2012.
- [13] A. Tolaimate, J. Desbrieres, M. Rhazi, et A. Alagui, « Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties », *Polymer*, vol. 44, no 26, p. 7939-7952, 2003.

- [14] W. Arbia, L. Arbia, L. Adour, et A. Amrane, « Chitin extraction from crustacean shells using biological methods -A review », *Food Technology and Biotechnology*, vol. 51, no 1, p. 12-25, 2013.
- [15] G. Akkaya, I. Uzun, et F. Güzel, « Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin », *Dyes and Pigments*, vol. 73, no 2, p. 168-177, 2007.
- [16] H. K. No et S. P. Meyers, « Preparation and characterization of chitin and chitosan - A review. », *Journal of Aquatic Food Product Technology*, vol. 4, no 2, p. 27-52, 1995.
- [17] B. Dhieb, « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane », Mémoire, *Université LAVAL. Canada*, 2014.
- [18] C. J. Brine et P. R. Austin, « Chitin variability with species and method of preparation », *Comparative Biochemistry and Physiology -- Part B: Biochemistry and*, vol. 69, no 2, p. 283-286, 1981.
- [19] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, et M. Rinaudo, « An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization », *Polymer*, vol. 42, no 8, p. 3569-3580, 2001.
- [20] L. Payet et L. P. Visco, « Viscoélasticité et structure de gels a base de chitosane - Relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels »,Thèse de Doctorat, Université Paris 7, 2005.
- [21] N. Nwe, T. Furuike, et H. Tamura, *Isolation and characterization of chitin and chitosan from marine origin*, 1^{re} éd., vol. 72. Elsevier Inc., 2014.
- [22] M. J. Zohuriaan-mehr, « Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization: A Comprehensive Review », *Polymer Journal*, vol. 14, no 3, p.235-265, 2005.
- [23] C. Chatelet, O. Damour, et a Domard, « Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films. », *Biomaterials*, vol. 22, no 3, p. 261-268, 2001.
- [24] A. B. V. Kumar, L. R. Gowda, et R. N. Tharanathan, « Non-specific depolymerization of chitosan by pronase and characterization of the resultant products », *European Journal of Biochemistry*, vol. 271, no 4, p. 713-723, 2004.
- [25] K. Peh, T. Khan, et H. Ch'ng, « Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing. », *Journal of pharmacy & pharmaceutical sciences pharmaceutiques*, vol. 3, no 3, p. 303-311, 2000.
- [26] S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, et S. Yoshikawa, « Highly deacetylated chitosan and its properties », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, no 6, p. 1909-1917, 1983.

- [27] W. Wang et D. Xu, « Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 16, no 3, p. 149-152, 1994.
- [28] R. H. Chen et M. L. Tsaih, « Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 23, no 2, p. 135-141, 1998.
- [29] G. Berth, H. Dautzenberg, et M. G. Peter, « Physico-chemical characterization of chitosans varying in degree of acetylation », *Carbohydrate Polymers*, vol. 36, no 2-3, p. 205-216, 1998.
- [30] I.-Y. Kim *et al.*, « Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications », *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, no 1, p. 1-21, 2008.
- [31] S. Chen, M. Liu, S. Jin, et B. Wang, « Preparation of ionic-crosslinked chitosan-based gel beads and effect of reaction conditions on drug release behaviors », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 349, no 1-2, p. 180-187, 2008.
- [32] S. Şenel et S. J. McClure, « Potential applications of chitosan in veterinary medicine », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 56, no 10, p. 1467-1480, 2004.
- [33] K. Nishimura, S. Nishimura, N. Nishi, I. Saiki, S. Tokura, et I. Azuma, « Immunological activity of chitin and its derivatives », *Vaccine*, vol. 2, no 1, p. 93-99, 1984.
- [34] M. D. Gades et J. S. Stern, « Chitosan supplementation and fat absorption in men and women », *Journal of the American Dietetic Association*, vol. 105, no 1, p. 72-77, 2005.
- [35] P. K. Dutta, M. N. V. Ravikumar, et J. Dutta, « Chitin and Chitosan for Versatile Applications », *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 42, no 3, p. 307-354, 2002.
- [36] E. Guibal, « Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: A review », *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 30, no 1, p. 71-109, 2005.
- [37] E. Guibal, « Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review », *Separation and Purification Technology*, vol. 38, no 1, p. 43-74, 2004.

Chapitre II

II. Optimisation par plans d'expériences

II.1. Introduction:

Pour résoudre un problème, nous avons souvent tendance à procéder par intuition, par des tâtonnements, par des tests, par des clauses « si » et « sinon », etc. Dans ce cas, nous perdons beaucoup de temps avant d'aboutir à la solution du problème. D'où l'importance de la planification des expériences afin de gagner en temps et moyens. Plus encore, ces différentes manières de procéder sont orientées plus vers la résolution du problème que vers la compréhension des moyens permettant sa résolution[1].

La méthode Taguchi de conception de plan d'expériences est une méthode orientée vers deux objectifs : comprendre et résoudre le problème étudié. Cette méthode est très utilisée dans le domaine industriel, en particulier dans le domaine de l'automobile, de l'électronique ainsi que dans la production de produits et la conception de processus de production.

Afin d'approfondir nos connaissances sur la méthode Taguchi, nous commençons par présenter brièvement la notion de plan d'expériences suivi d'une vue d'ensemble sur la méthode Taguchi et ses avantages pour le génie logiciel. Ensuite, nous présentons l'état de l'art sur l'utilisation de cette méthode dans les expérimentations avec des logiciels[2].

II.2. Plan d'expériences:

De façon générale, une expérience est une étude qui peut être vue comme un processus de production (Figure II.1), compose d'entrants, de facteurs qu'on peut contrôler ou gérer. Du processus lui-même, des facteurs influençant le processus mais difficilement contrôlables et de la sortie désirée qui montre jusqu'à quel point l'objectif visé par l'expérience est accompli.

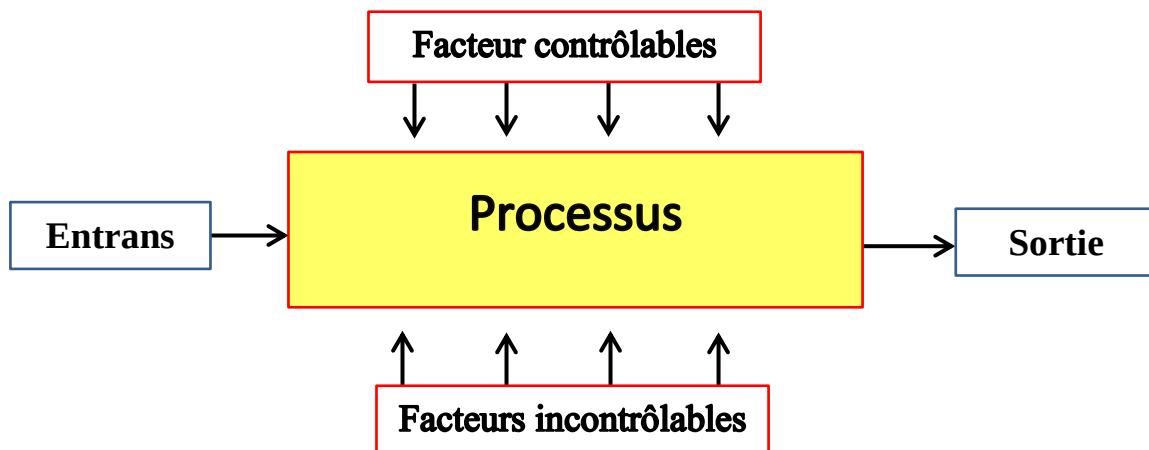


Figure II.1: Processus de production.

Le plan d'expériences est une technique statistique introduite par Ronald Fisher en Angleterre au début des années 1920 dans le cadre de recherches agronomiques pour étudier l'effet des variables comme la quantité de pluie, d'eau, de rayons solaires, nécessaires pour produire de bonnes récoltes[3].

les plans d'expériences peuvent être considérés comme des techniques d'optimisation des processus qui possèdent des entrées contrôlables et des sorties mesurables. Ces plans sont utilisés aussi bien dans les scénarios de production que de conception.

Divers types de plan d'expériences existent et ces types diffèrent dans la manière de traiter les facteurs étudiés, les niveaux associés à ces facteurs et les interactions qui peuvent exister, à savoir [4] :

- ✚ plan d'expériences à un seul facteur : un seul facteur varie;
- ✚ plan d'expériences factoriel (à n facteurs): plus efficace que le plan d'expériences à un seul facteur, et dans lequel tous les facteurs sont utilisés de façon simultanée;
- ✚ plan d'expériences factoriel complet 2^f : cas spécial de plan d'expériences factoriel, et dans lequel chacun des facteurs (f) possède deux (2) niveaux;
- ✚ plan d'expériences factoriel fractionnaire : plan optimal qui tient compte des effets des facteurs et de leurs interactions tout en limitant le nombre des essais.

C'est à cette dernière catégorie qu'appartiennent les plans d'expériences de Taguchi, mais appliqués différemment avec des principes spécifiques.

II.3. Méthode Taguchi (AO) de design de plan d'expériences:

La méthode Taguchi a été développée par le Dr. Genichi Taguchi, un chercheur à l'« Electronic Control Laboratory » au Japon vers les années 1960. Pierre Souvay (2002) souligne que Taguchi a exploité les plans d'expériences proposés par Ronald Fisher en les améliorant[5].

Taguchi a été reconnu dans le domaine de la qualité pour sa contribution au niveau de la fonction perte de qualité, de tables orthogonales et des graphes linéaires, et de la robustesse ». Beauchamp résume la philosophie de Taguchi avec les trois points suivants [3] :

- ✚ les produits et les procédés doivent être connus de manière robuste par rapport aux variations extrêmes;

- ✚ les plans d'expériences sont des outils permettant d'atteindre cet objectif; tendre vers une valeur cible (minimale, nominale, maximale).
- ✚ Par ailleurs, la méthode Taguchi « s'inscrit naturellement dans le cadre de la maîtrise et de L'amélioration de la qualité. C'est une méthode d'expérimentation basée sur des techniques industrielles et des techniques statistiques : elle est utilisée non seulement dans la conception de systèmes, mais aussi dans les processus de production. En outre, cette méthode nécessite une compréhension du système de L'étudie et des connaissances suffisantes (théoriques ou pratiques) afin de déterminer les facteurs, leurs niveaux et les interactions[6].

II.3.1. Stratégie de contrôle de qualité :

Le but est de maîtriser les processus de production tout en visant la meilleure qualité avec un cout minimum.

La phase hors production a pour objectif d'optimiser la conception du produit pour supporter la qualité en production. Cette phase correspond aux méthodes et techniques à prendre en considération avant que le produit soit manufacture (c'est-à-dire lors des phases de design, de développement, etc....) et soit disponible aux clients. Taguchi souligne le besoin de prendre en considération le contrôle de la qualité lors de la phase de conception puisque les activités d'inspection et de contrôle de la qualité du produit ne peuvent pas corriger les inconvénients d'une mauvaise conception[7].

Le contrôle de qualité hors production se base sur trois étapes séquentielles, à savoir : le design de système (system design), les paramètres de design (paramètre design) et la tolérance de design (tolérance design).

II.3.1.1. Design de système :

Représente l'étape de conception du système dans laquelle les ingénieurs et les scientifiques développent de nouveau concepts, idées ou méthodes originales pour la production de nouveaux produits ou l'amélioration. L'objectif est de prendre ces nouvelles idées, lesquelles sont théoriques, et de les convertir en quelques choses pratiques dans la deuxième étape.

II.3.1.2. Paramètres de design:

L'objectif dans cette étape est d'utiliser les plans d'expériences pour déterminer les paramètres qui permettent de satisfaire les objectifs de la première étape

II.3.1.3. Tolérance de design :

Cette phase a pour objectif de trouver le meilleur arrangement entre le cout du produit et sa fonctionnalité souhaitée afin de réduire la variation de la sortie désirée.

Il est à noter que la plupart des ouvrages adressent l'étape de paramètres de design, connue sous le nom de la méthode Taguchi.

II.3.2. Paramètres de design:

L'étape de paramètres de design de Taguchi vise à optimiser le système, c'est-à-dire sélectionner les niveaux optimums pour les facteurs contrôlés, pour qu'il soit robuste aux facteurs bruits. Les principales étapes sont décrites brièvement comme suit[8] :

1. Définition de l'objectif: consiste à déterminer la caractéristique de qualité à optimiser.
2. Identification des facteurs et leurs niveaux : consiste à déterminer les facteurs contrôlés, les facteurs bruits, les niveaux de chaque facteur ainsi que les interactions possibles. Taguchi considère que les interactions entre plusieurs facteurs sont toujours négligeables, exception faite pour les interactions entre deux facteurs si elles sont bien identifiées.
3. Choix de la table orthogonale: consiste à sélectionner la table orthogonale appropriée du plan étudié. Cette table représente la matrice d'expériences (essais) à mener. Le choix de la table orthogonale est fait en fonction du nombre de facteurs, de niveaux et d'interactions, s'il y a lieu.
4. Réalisation des expériences : consiste à effectuer les expériences et enregistrer les résultats.
5. Analyse des résultats : consiste à déterminer la condition optimale, c'est-à-dire la configuration optimale des paramètres de design et, par la suite, calculer l'équation de prédiction du plan étudié.

6. Test de confirmation : Taguchi recommande de faire un test de confirmation (i.e., de nouveaux essais différents de ceux déjà effectués) en utilisant la condition optimale afin de confirmer ou non le résultat issu de l'analyse des résultats du plan étudié.

Ci-après quelques définitions dans le vocabulaire utilisé dans l'étape de paramètres de design.

II.3.2.1. Caractéristique de qualité :

C'est un nouveau terme pour signifier le résultat ou la réponse, mais avec une signification plus large qui englobe le sens du résultat désiré, c'est-à-dire la direction prévue du résultat. C'est donc un résultat avec une direction. Trois types de caractéristiques de qualité sont identifiés[9] :

- ✚ l'optimum est une valeur minimale;
- ✚ l'optimum est une valeur nominale;
- ✚ l'optimum est une valeur maximale.

II.3.2.2. Facteur :

C'est une variable (continue ou discrète) qui peut influencer le résultat. Deux types de variables ou facteurs se distinguent, à savoir : le facteur contrôle ou contrôlable qu'on peut gérer ou régler et le facteur bruit qui influence le processus, mais qui est difficilement contrôlable.

II.3.2.3. Niveaux de facteur :

Représentent les états ou les valeurs que peut prendre un facteur lors de la réalisation des essais.

II.3.2.4. Interaction :

Représente l'effet d'un facteur renforcé par l'effet d'un autre facteur de telle sorte que le résultat obtenu par leur combinaison est différent du résultat s'ils sont pris séparément.

II.3.2.5. Ratio signal-bruit (S/B) « Signal-to-Noise (S/N) » :

Taguchi recommande l'utilisation de ce ratio pour représenter la robustesse. Un produit est robuste si sa qualité est insensible aux facteurs bruits. Le signal désigne la moyenne de la réponse et le bruit représente la dispersion de la réponse en fonction des facteurs bruits. Trois types de ratio S/B sont disponibles selon la caractéristique de qualité, avec des formules différentes[10].

II.3.2.6. Plan produit :

C'est une combinaison de deux plans d'expériences : l'un porte sur les facteurs contrôlés et l'autre sur les facteurs bruits. Le plan produit consiste à répéter les essais du premier plan pour chaque configuration du deuxième plan.

II.3.2.7. Tables orthogonales :

Elles représentent l'un des points forts de la méthode Taguchi et elles sont destinées à construire des plans d'expériences. Taguchi propose un ensemble de tables orthogonales composées des lignes représentant les différents essais à mener et des colonnes. Ces dernières permettent de représenter les facteurs et les infractions dépendamment du plan étudié. Les cellules contiennent les niveaux des facteurs. A titre d'exemple, la table orthogonale de Taguchi représentée par $L_4 (2^3)$ correspond à quatre essais pour un plan constitué de trois facteurs avec deux niveaux chacun (Tableau II.1).

Tableau II.1 Exemple de table orthogonale L_4 de Taguchi

Colonnes Essai	1	2	3
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

Taguchi utilise les tables orthogonales afin de limiter le nombre d'essais à mener. Comparées au plan factoriel, ces tables représentent une sélection ou un sous-ensemble réduit d'essais. Les tables orthogonales à deux niveaux les plus utilisées sont: $L_4 (2^3)$, $L_8 (2^7)$,

$L_{12}(2^{11})$, $L_{16}(2^{15})$ et $L_{32}(2^{31})$. Les tables orthogonales à trois niveaux les plus utilisées sont: $L_9(3^4)$, $L_{18}(2^1 \times 3^7)$ et $L_{27}(3^{13})$.

II.3.2.8. Graphes linéaires :

Taguchi associe à certaines tables orthogonales un ou plusieurs graphes linéaires. Ces derniers facilitent le positionnement des facteurs et des interactions dans la table orthogonale. Dans un graphe linéaire, chaque point noir représente une colonne dans la table orthogonale. Le trait entre les deux points représente l'interaction entre les facteurs représentés par les deux points à chaque extrémité du trait. Le numéro associé au point ou au trait représente la colonne de la table orthogonale à laquelle est affectée respectivement le facteur ou l'interaction[1].

Par exemple. Un seul graphe linéaire est associé à la table orthogonale L_4 (Tableau II.1). Ce graphe est illustré par la Figure II.2.

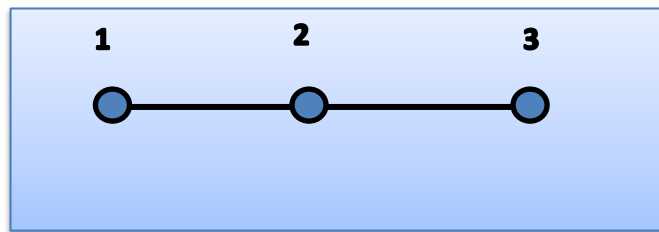


Figure II.2 Graphe linéaire de la table orthogonale L_4

Pour un plan d'étude comportant trois facteurs A, B et C avec deux niveaux chacun, le facteur A est affecté à la colonne 1 de la table orthogonale L_4 (voir Tableau II.1), le facteur B à la colonne 2 et le facteur C à la colonne 3.

Dans le cas où le plan d'étude comporte deux facteurs A et B et une interaction (AB) alors le facteur A est affecté à la colonne 1 de la table orthogonale L_4 (voir Tableau II.1), le facteur B à la colonne 2 et l'interaction (AB) est affectée à la colonne 3[4].

II.4. Avantages de la méthode Taguchi pour le logiciel:

Taguchi dans sa philosophie de qualité n'a pas exclu le produit logiciel. En effet, le logiciel est aussi un produit, mais inclut le développement et non la production. Plus encore, la nature générique de la qualité est applicable aussi bien dans les domaines matures que ceux immatures, le génie logiciel par exemple. Ainsi, l'utilisation de la méthode Taguchi dans le

contexte de la qualité du produit logiciel est possible. Parmi les avantages de l'utilisation de la méthode Taguchi, nous citons à titre d'exemple [11]:

II.4.1. L'amélioration de la qualité :

La stratégie de contrôle de qualité de Taguchi ne se limite pas à la qualité lors de la production, mais aussi à la qualité dès les premières phases du cycle de développement du logiciel.

II.4.2. La réduction des coûts :

Taguchi dans sa définition de la qualité met l'emphasis sur le cout du produit. L'objectif est d'améliorer la qualité, mais pas à n'importe quel coût et n'importe comment. C'est une méthode peu couteuse dont la force de son utilisation réside dans son habilité à évaluer plusieurs facteurs de qualité dans un nombre minimum d'essais, et ce, à travers l'utilisation des tables orthogonales et par la suite la réduction de l'effort pour l'exécution des essais.

II.4.3. L'acquisition des connaissances :

Nous intéressons à la résolution du problème et à l'acquisition des connaissances par les expérimentations en génie logiciel. La méthode Taguchi est importante puisqu'elle prend en considération ces deux intérêts de comprendre et de résoudre le problème. De la sorte, cette méthode contribuera à l'amélioration des connaissances et des pratiques en génie logiciel[12].

II.5. Utilisation de Taguchi dans les expérimentations avec des logiciels:

Dans la plupart des livres de plans d'expériences, l'emphasis est mis sur l'utilisation de la méthode Taguchi dans le secteur industriel. Cette méthode a connu beaucoup de succès et a prouvé sa robustesse dans le domaine du génie et de la science; toutefois son utilisation dans le domaine du logiciel en est à ces débuts.

En fait, peu de travaux de recherche ont utilisé cette méthode dans des expériences pour différents objectifs. De l'analyse des résultats, il en ressort que les facteurs de technologie, de complexité de travail et de compétence de gestion de projet influencent la caractéristique de sortie : dépassement du cout de projet. En outre, les interactions entre les facteurs de technologie et de compétence de gestion de projet avec le facteur niveau de compétence des personnes impliquées dans le travail contribuent dans la variance de ce dernier[13].

II.6. Références bibliographiques

- [1] S. Karam, “Application de la méthodologie des plans d’expériences et de l’analyse de données à l’optimisation des processus de dépôt,” 2004.
- [2] R. S. Rao, C. G. Kumar, R. S. Prakasham, and P. J. Hobbs, “The Taguchi methodology as a statistical tool for biotechnological applications: A critical appraisal,” *Biotechnology Journal*, vol. 3, no. 4, pp. 510–523, 2008.
- [3] N. A. U. X. Plans, “Ntroduction aux plans d’expériences,” .
- [4] A. I. Khuri and S. Mukhopadhyay, “Response surface methodology,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, vol. 2, no. 2, pp. 128–149, 2010.
- [5] M. M. A. Abran, “A Sizing mesure for adaptive maintenance work products,” in *International conference on Software maintenance*, 1995.
- [6] J. A. Ghani, I. A. Choudhury, and H. H. Hassan, “Application of Taguchi method in the optimization of end milling parameters,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 145, no. 1, pp. 84–92, 2004.
- [7] M. T. Alexander, “Response surface optimization using JMP software,” p. 8, 2014.
- [8] E. Empiriques, D. E. S. Relations, E. Les, and M. D. E. Qualite, “etudes empiriques des relations entre les modeles de qualite du logiciel dtso 9126 en utilisant le referentiel de donnees dtsbsg et la methode taguchi,” 2008.
- [9] V. R. Basili, R. W. Selly, and D. H. Hutchens, “Experimentation in Software Engineering,” *IEEE Transactions on Software Engineering*, vol. 12, no. 7, pp. 733–743, 1986.
- [10] A. Sellami, “processus de vérification des mesures de logiciels selon la perspective de métrologie,” université du québec, 2013.
- [11] E. M. F, *Nouvelle approche hybride d’optimisation multiobjective basee sur la methode des surfaces de reponse et le systeme de colonies*. 2008.
- [12] G. Jacques, “Introduction aux Plans d’expériences,” *Dunod. Paris*, p. 336, 2001.
- [13] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, “Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical

chemistry,” *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 965–977, 2008.

Chapitre III

III. Matériels, Matériels et techniques et modélisation:

III.1. Matériels et Méthodes expérimentales :

Dans ce travail nous avons procédé d'abord à l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes en suivant trois étapes principales: élimination des protéines, élimination des sels minéraux et décoloration afin de supprimer les traces de pigments. Par la suite nous sommes passés à la désacétylation de la chitine par un traitement alcalin pour obtenir le chitosane.

III.1.1. Matériels :

Les carapaces de crevettes du nom scientifique : *Parapenaeus longirostris*, obtenu à partir des poissonniers locaux du marché de la ville de EL OUED et provenant des côtes est d'Algérie; sont utilisées pour la préparation du chitosane en poudre ; (figure III-1).



Figure III-1: La crevette (*Parapenaeus longirostris*)

Les produits utilisés dans la préparation de la chitine et du chitosane sont donnés dans le tableau III-1; en indiquant leur code, leur structure et leur pureté.

Tableau III-1 : Code, structure, et pureté des produits utilisés

Nom selon UPAC	UPAC Structure chimique	Pureté%	Fournisseur	Rôle
Acide Chlorhydrique	HCl	35%	Aldrich	Solvant
Hydroxyde de Sodium	NaOH	98%	Riedel-de Haen	Base fort
L'eau oxygénée	H ₂ O ₂	30%	-	Solvant

III.1.2. Extraction de la chitine et du chitosane :

III.1.2.1 Le prétraitement :

On commence le prétraitement par le lavage des carapaces de crevettes avec une eau portée à une température $T=80^{\circ}\text{C}$ et ceci pendant une durée de 30 min, ensuite et afin d'éliminer les débris on jette l'eau du lavage, cette opération est répétée trois fois, (figure III 2, 3).



Figure III-2: Les carapaces avant lavage



Figure III-3 Les carapaces après lavage

Après lavage, les carapaces sont séchées dans une étuve. Une fois le séchage terminé, ces carapaces sont une deuxième fois séchées à l'air libre et à l'abri de la lumière et ceci pendant 1 heure puis ensuite broyées, (figure III-4).



Figure III-4 : Les carapaces après séchage et broyage

III.1.2.2. La déminéralisation :

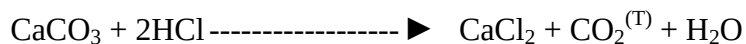
Les carapaces, après prétraitées (lavage, séchage et broyage), ont été minutieusement mélangées dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique (HCl). Tout au long de l'expérience, le rapport de solide/liquide w/v (poids de carapace sec (g)/volume de solution HCl dilué (ml)) est de 1/10 [1, 2]. Dans les essais qui sont réalisés à température ambiante (25°C), les échantillons ont été mélangés avec l'acide HCl d'une concentration allant de 0,3 à 5 % [1, 3].



Figure III-5: Déminéralisation de la poudre

Pendant le processus de déminéralisation et au cours de la réaction, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone en dégagant des odeurs plus ou moins désagréable, en plus une diminution de la masse est observée due à la

solubilisation des minéraux, (figure III-5)[4, 5].



III.1.2.3. La déprotéinisation :

Après la déminéralisation la poudre obtenue des crevettes séchées est placé dans 10% de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) durant 2h et à 25°C avec un ratio de solvant à solide (w/v) de 1/10 g/ml [6-8].

Ceci est fait afin de retirer les protéines ainsi que d'autres matières organiques. Après cette opération, le produit est filtré sous vide puis lavés à l'eau du robinet pendant 30 min jusqu'à ce que la solution arrive à un pH neutre (pH =7) ;et le produit obtenu est (ainsi on obtient l'extraction) de la chitine (figure III-6).

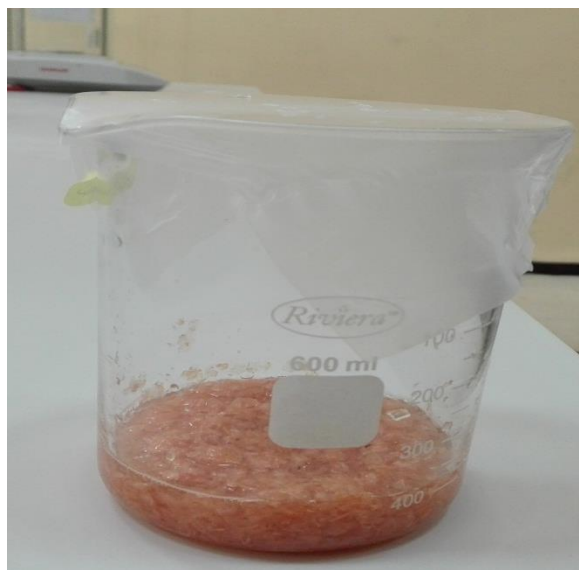


Figure III-6: Déprotéinisation de la poudre

III.1.2.4. La décoloration :

La décoloration a pour objectif de supprimer les traces de pigments présents dans la chitine. Pour cela, on utilise simplement du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (figure III-7). Une étude montre que pour que cette réaction de blanchiment dégrade le moins possible les chaînes polymères il faut qu'elle soit faite en dernier dans le processus d'extraction de la chitine (figure III-8)[8].



Figure III-7: Décoloration de la poudre



Figure III-8: Poudre de chitine

III.1.2.5. La désacétylation :

La désacétylation est une réaction qui doit être réalisée dans des conditions bien plus dures que la déprotéinisation. Les acides comme les bases peuvent réduire la longueur de chaînes du polymère, cependant ce sont les milieux basiques qui sont utilisés car moins susceptibles d'hydrolyser la chitine. Il est intéressant de noter qu'à forte concentration en base, la réaction de N-désacétylation a tendance à se faire préférentiellement par rapport à la réaction d'hydrolyse des chaînes.



Figure III-9: Désacétylation de la poudre

Elle est généralement réalisée par utilisation de solution de sodium concentré (40-50 %), (figure III-9). Ce processus est effectué à température de 100 °C, à un ratio de solvant à solide (w/v) de 1/10 (g/ml) et la durée du temps de réaction est de 12 h. Après la désacétylation le chitosane est obtenu (figure III-10), il est ensuite lavé à l'eau distillée chaude à 60 °C puis filtré et séché au four à 50 °C pendant 16 h [9,10].



Figure III-10: Poudre blanche du chitosane

III.2. Détermination du degré de désacétylation (DD%) :

Le degré désacétylation a une influence sur toutes les propriétés physicochimiques (viscosité, solubilité, etc...) du chitosane et peut être décisif quant aux applications dans lesquelles il est utilisé. Plusieurs techniques permettent de caractériser le DD% du chitosane, cependant les spectroscopies RMN et IR semblent les plus appropriées pour des caractérisations rapides et peu coûteuses.

III.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge IR :

La spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour le suivi de la conversion de la chitine en chitosane. Nous pouvons ainsi mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines bandes de façon très significative au cours de ces étapes de synthèse.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR dans la plage de 400 - 4000 cm^{-1} contenant la chitine désacétylée et du chitosane (figure III-11)[11, 12].

La détermination du degré de désacétylation (DD%) s'effectue par l'analyse du spectre (FTIR) en utilisant la formule[13].

$$DD\% = 100 - [(A_{1655}\text{cm}^{-1}/A_{3450}\text{cm}^{-1}) * 100/1.33]$$

Avec :

$A_{1655}\text{ cm}^{-1}$ Absorbance à 1660 cm^{-1} de la bande d'amide primaire (Amide I).

$A_{3450}\text{ cm}^{-1}$ Absorbance à 3450 cm^{-1} de la bande hydroxyle.

$A_{1655}\text{ cm}^{-1} = \log (DF/DE)$ ----- (III-2).

$A_{3450}\text{cm}^{-1} = \log (AC/AB)$ ----- (III-3).

Le facteur 1.33 représente $(A_{1655}\text{cm}^{-1}/A_{3450}\text{cm}^{-1})$ pour un chitosane entièrement le rapport.

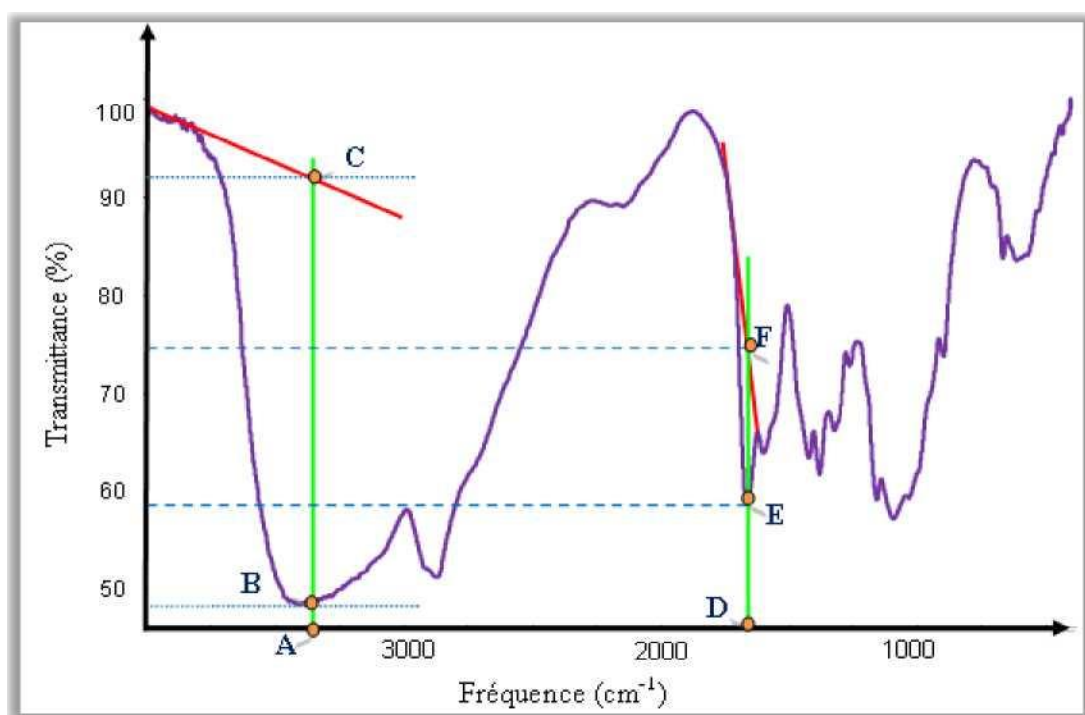


Figure III-11: Spectre IR de chitosane sur la désacétylation avec les *lignes de base* pour la Détermination de l'absorbance [14]

La technique qui semble la plus adaptée pour une caractérisation rapide est la spectroscopie infrarouge. Elle permet en outre de travailler sur des échantillons solides, les résultats étant toutefois plus avec des films, cependant la méthode la plus simple est celle proposée[14].

III.3. Modélisation par la méthode de Taguchi :

III.3.1 Méthode de Taguchi OA design et ANOVA :

L'analyse de (**ANOVA**) variance est résumée sous forme d'une table présentant de manière différenciée des informations sur la variabilité de la «variable réponse» étudiée et cela en fonction de chacun des effets.

Il est alors possible d'évaluer la significativité de chaque effet en comparant le carré de la moyenne à une estimation de l'erreur expérimentale. Il s'agit ici d'un test de *Fisher* dont la valeur est calculée par le logiciel et donnée pour chaque effet.

L'analyse de la variance permet aussi d'obtenir un paramètre important dans l'évaluation de la pertinence du modèle obtenu pour représenter les données expérimentales. Il s'agit du coefficient de détermination R^2 . Plus R^2 est proche de 1 et plus le modèle est adapté à la modélisation du domaine d'expérience choisi.

Une partie de l'écart total est modélisable par le modèle mathématique, c'est l'écart de régression. Une autre partie de l'écart total n'est pas modélisable, c'est l'écart résiduel. Celui-ci correspond à la différence entre la réponse mesurée expérimentalement et la même réponse modélisée [15].

III.3.2. Probabilité (*P-value*) :

La statistique la plus importante d'analyse de la variance est la valeur de *P-value*. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif [16].

III.3.3. Fisher (*F-value*) et résidus :

Le F de Fisher qui est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux. En d'autres termes, si le F de Fisher est élevé (faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs. Si le F de Fisher est proche de 1 (forte probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont comparables à celles des résidus [16].

Une fois la modélisation effectuée, il faut valider les modèles obtenus. Pour cela, des mesures statistiques importantes sont à considérer[17]:

- ✚ Le coefficient de détermination statistique : R^2
- ✚ Le coefficient de détermination ajusté : $R^2_{\text{ajusté}}$

III.4. Représentation graphique :

Après l'étape d'ajustement du modèle, nous représentons graphiquement celui-ci à l'aide de graphique de type « surfaces de réponse » permettant de visualiser le comportement de la réponse en fonction des facteurs en jeu. L'utilisation des surfaces de réponse et de courbes d'iso-réponses procure une aide appréciable dans l'exploitation du modèle en vue d'une optimisation du système expérimental[18].

L'exploitation du modèle validé est aussi réalisée graphiquement en traçant en 2D les courbes d'iso-réponses (figure III-16, a). Pour ce faire, on choisit, à chaque fois, deux variables à étudier. Les niveaux des autres variables étant fixés (par exemple, à leur valeur moyenne). En ajoutant une troisième dimension au graphe des courbes d'iso-réponses, pour indiquer les valeurs de la réponse, on obtient une surface de réponses, la(figure III-16, b) illustrant l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des deux facteurs choisis[28].

➤ *Surface 3D*

Représentation en 3 dimensions (c'est-à-dire selon 3 facteurs) du modèle obtenu.

➤ *Contour 2D*

Représentation sous forme de graphe iso-réponse (même principe que les cartes géographiques qui sont des iso-courbes d'altitude)

Ces 2 types de graphes permettent de visualiser l'optimum ou les optima d'un plan d'expérience selon les facteurs sélectionnés.

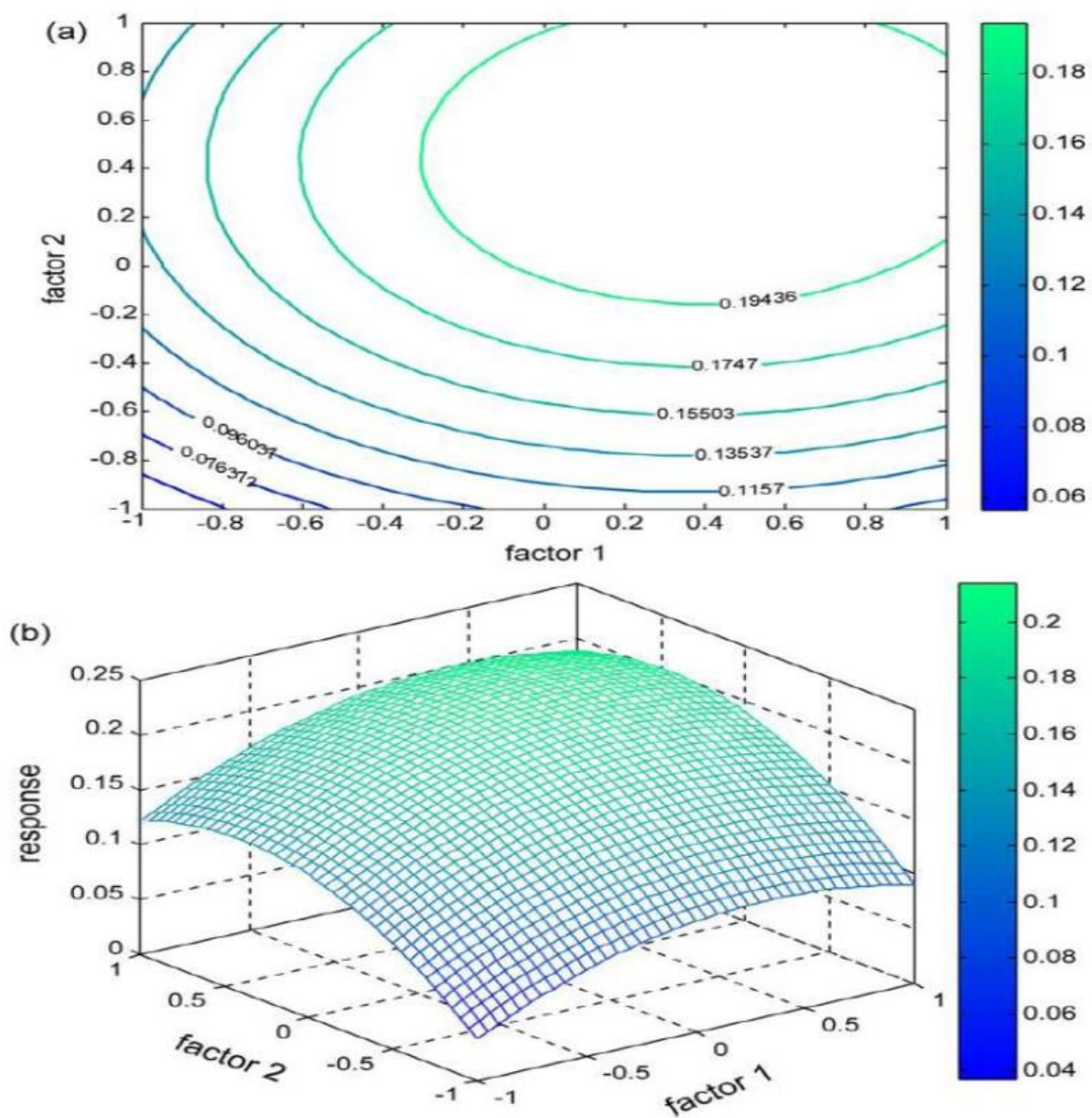


Figure III-16 : Courbe d'iso-réponse et surfaces de réponses[16]

III.5. Références bibliographiques

- [1] A. T. Paulino, J. I. Simionato, J. C. Garcia, and J. Nozaki, "Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm crysalides," *Carbohydrate Polymers*, vol. 64, no. 1, pp. 98–103, 2006.
- [2] T. Paul *et al.*, "Production of chitin and bioactive materials from Black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) shell waste by the treatment of bacterial protease cocktail," *3 Biotech*, vol. 5, no. 4, pp. 483–493, 2014.
- [3] M. . KHORRAMI, G. D. . NAJAFPOUR, H. . YOUNESI, and M. N. HOSSEINPOUR, "Production of chitin and chitosan from shrimp shell in batch culture of *Lactobacillus plantarum*," *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly*, vol. 26, no. 3, pp. 217–223, 2012.
- [4] F. C. K. Ocloo *et al.*, "Physicochemical and functional characteristics of radiation-processed shrimp chitosan," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 80, no. 7, pp. 837–841, 2011.
- [5] F. A. A. Sagheer, M. A. Al-Sughayer, S. Muslim, and M. Z. Elsabee, "Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf," *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, no. 2, pp. 410–419, 2009.
- [6] I. Younes and M. Rinaudo, "Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications," *Marine Drugs*, vol. 13, no. 3, pp. 1133–1174, 2015.
- [7] S. Kumari and P. K. Rath, "Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (Labeo rohita) Fish Scales," *Procedia Materials Science*, vol. 6, no. Icmpec, pp. 482–489, 2014.
- [8] K. Kamala, P. Sivaperumal, and R. Rajaram, "Extraction and Characterization of Water Soluble Chitosan from *Parapeneopsis Stylifera* Shrimp Shell Waste and Its Antibacterial Activity," *International Journal of Scientific and Research Publications*, vol. 3, no. 4, pp. 1–8, 2013.
- [9] E. M. Dahmane, M. Taourirte, N. Eladlani, and M. Rhazi, "Extraction and

- Characterization of Chitin and Chitosan from *Parapenaeus longirostris* from Moroccan Local Sources,” *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 14, no. November, pp. 342–351, 2014.
- [10] S. Kumari, P. Rath, A. Sri Hari Kumar, and T. N. Tiwari, “Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method,” *Environmental Technology and Innovation*, vol. 3, pp. 77–85, 2015.
- [11] M. R. Kasaai, “A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, no. 4, pp. 497–508, 2008.
- [12] M. L. Duarte, M. C. Ferreira, M. R. Marvão, and J. Rocha, “An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 31, no. 1–3, pp. 1–8, 2002.
- [13] A. Domard and M. Rinaudo, “Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 5, no. 1, pp. 49–52, 1983.
- [14] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, and M. Rinaudo, “An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization,” *Polymer*, vol. 42, no. 8, pp. 3569–3580, 2001.
- [15] E. M. F, *Nouvelle approche hybride d’optimisation multiobjective basee sur la methode des surfaces de reponse et le systeme de colonies*. 2008.
- [16] B.-B. N, “Etude par simulations numériques de la réactivité dans la réaction d’acylation enzymatique de substrats osidiques,” Université Badji Mokhtar-annaba, 2012.
- [17] G. Jacques, “Introduction aux Plans d’expériences,” *Dunod. Paris*, p. 336, 2001.
- [18] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, “Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry,” *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 965–977, 2008.

Chapitre IV

IV. Résultats et Discussion :

Pour mener à bien l'étude d'effets des paramètres de désacétylation, une planification expérimentale a été utilisée en utilisant le logiciel Design-Expert, version 9. Et la stratégie adoptée est une modélisation en Taguchi OA.

Ces modèles statistiques fournissent un moyen efficace pour évaluer l'influence et les effets des variables. Les résultats de la modélisation obtenus sont présentés ci-dessous.

IV.1. Méthodologie expérimentale :

L'objectif du présent travail de recherche est d'étudier la production de chitosane en optimisant les degrés de désacétylation DD%.

IV.1.1. Paramètres :

Les performances de l'extraction du chitosane (processus désacétylation) ont été déterminées en faisant appel à la méthodologie des plans d'expériences. Pour ce faire, un plan méthode de Taguchi OA avec comme paramètres, concentration de NaOH (X_1), température (X_2) et temps de réaction (X_3).

IV.1.2. Niveaux des paramètres :

Les niveaux des paramètres : minimal, moyen et maximal de chaque variable ont été nommés sous formes codées -1, 0 et 1 respectivement (tableau IV-1).

Paramètres	Codes	Niveaux		
		1	2	3
Concentration NaOH (%)	X_1	30	50	70
Température (°C)	X_2	70	90	110
Temps (h)	X_3	1	3.5	6

En conséquence, le nombre d'expériences requis pour enquêter sur les quatre paramètres, à trois niveaux est de 9 (tableau IV-2). Le point central dans le modèle choisi a été répété trois fois pour l'estimation des erreurs.

Tableau IV-2: Plan de méthode de Taguchi avec les réponses expérimentales

Ordre d'essai	X ₁	X ₂	X ₃	DD% Expérimentale*
01	30	90	3.5	58.68
02	50	110	1	87
03	30	110	6	55
04	50	70	3.5	41
05	70	90	1	56
06	50	90	6	68
07	30	70	1	29
08	70	110	3.5	90
09	70	70	6	45

* Degré de désacétylation (DD%) obtenue en utilisant la spectroscopie IR

IV.1.3. Analyse statistique des résultats :

Les effets des quatre variables sur le degré de désacétylation du chitosane (DD%) est examiné. Les données obtenues dans la méthode de Taguchi sont générées dans un modèle linéaire en fonction de réponse exprimée comme le montre les équations suivant :

En unité codée :

$$DD\% = +58.85 - 0.8781 X_1 + 17.05 X_2 + 7.29 X_3 + 15.91 X_1 * X_2 - 4.91 X_1 * X_3 - 17.86 X_2 * X_3$$

En unité non codée :

$$DD\% = +23.39 - 3.27973 X_1 + 0.1141 X_2 + 39.79 X_3 + 0.039 X_1 * X_2 - 0.098 X_1 * X_3 - 0.357 X_2 * X_3$$

La figure IV-1 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales du degré désacétylation (DD%) et les valeurs calculées par le modèle de prédiction, il ressort que les valeurs expérimentales et les valeurs estimées sont très proches. Donc la régression linéaire avec interaction peut être utilisée dans cette étude pour la prédiction du degré désacétylation (DD%).

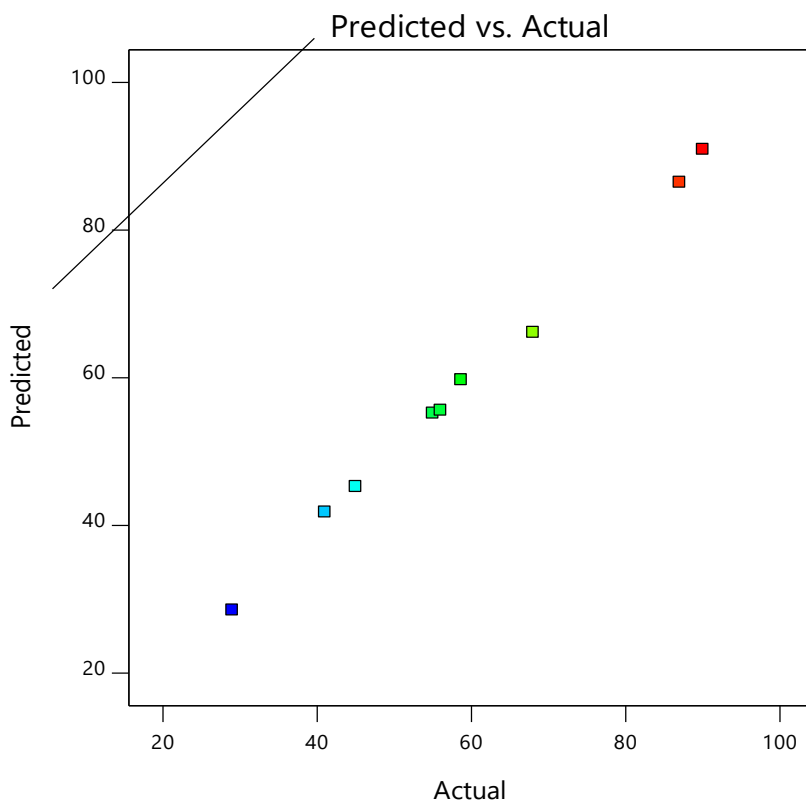


Figure IV-1: Comparaison entre les valeurs mesures et prédites de DD%

Le tableau IV-3 montre les valeurs de DD% observées et prédites à différentes combinaisons de paramètres indépendants.

Tableau IV-3: Plan de méthode de Taguchi avec les réponses expérimentales et prédite

Ordre d'essai	X_1	X_2	X_3	DD%	
				Expérimentale	Prédit
01	30	90	3.5	58.68	59.73
02	50	110	1	87	86.47
03	30	110	6	55	55.20
04	50	70	3.5	41	41.81
05	70	90	1	56	55.60
06	50	90	6	68	66.14
07	30	70	1	29	28.54
08	70	110	3.5	90	90.93
09	70	70	6	45	45.26

IV.1.4. Analyse de la variance (ANOVA) :

L'ANOVA est utilisée pour vérifier la signification et la forme du modèle en question et les résultats de cette analyse sont donnés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4: Analyse de la variance pour la réponse DD%

Source	SS	df	MS	F-value	p-value	
Model	3264.07	6	544.01	158.99	0.0063*	Signifiant
A-X1	2.02	1	2.02	0.5915	0.5222	
B-X2	762.71	1	762.71	222.91	0.0045*	
C-X3	139.41	1	139.41	40.75	0.0237*	
AB	295.26	1	295.26	86.29	0.0114*	
AC	28.11	1	28.11	8.22	0.1032	
BC	372.26	1	372.26	108.80	0.0091*	
Résiduel	6.84	2	3.42			
Cor Total	3270.91	8				
R ²	0.9979					
Adjusted R ²	0.9916					
Predicted R ²	0.8703					

Avec :

*: Significatif

SS: Somme des carrées

MS : Moyenne des Carrés

R²: Coefficient de régression (détermination)

Lack of Fit : Erreur due au modèle

Pure Error : Erreur due à l'expérimentateur

F -Value: Valeur de **Fisher**

P-Value: Valeur probable suivant le teste de **Fisher**

df : Degré de Liberté

La valeur du coefficient de détermination $R^2=0,9979$, donc proche de 1 l'expérimentale ainsi il y'a une correspondance parfaite entre la valeur prédite et réelle. En plus la valeur de $R^2_{ajusté} = 0,9916$, proche de 1, indiquant aussi que le modèle est très bien ajusté. Le modèle est

significatif car les valeurs de *F-value* du modèle est égale à 158,99 ainsi que celle de la probabilité qui est inférieures à 0,05.

Notes du Tableau IV-4 que l'ensemble des effets des paramètres linéaires ont des valeurs de *P-Value* < 0,05 ce qui indique qu'il existe un effet linéaire significatif pour les paramètres principaux : pour X_2 , *P-Value* = 0.0045 et pour X_3 (*P-Value* < 0,05). D'autre part (X_1 , *P-Value* > 0.05) pas significatif.

Les valeurs de *P-Value* obtenues pour les interactions du type X_1X_2 , et X_2X_3 sont *P-Value* < 0,05, pour le cas de interaction X_1X_3 valeur de *P-Value* = 0,1032 pas significatif respectivement.

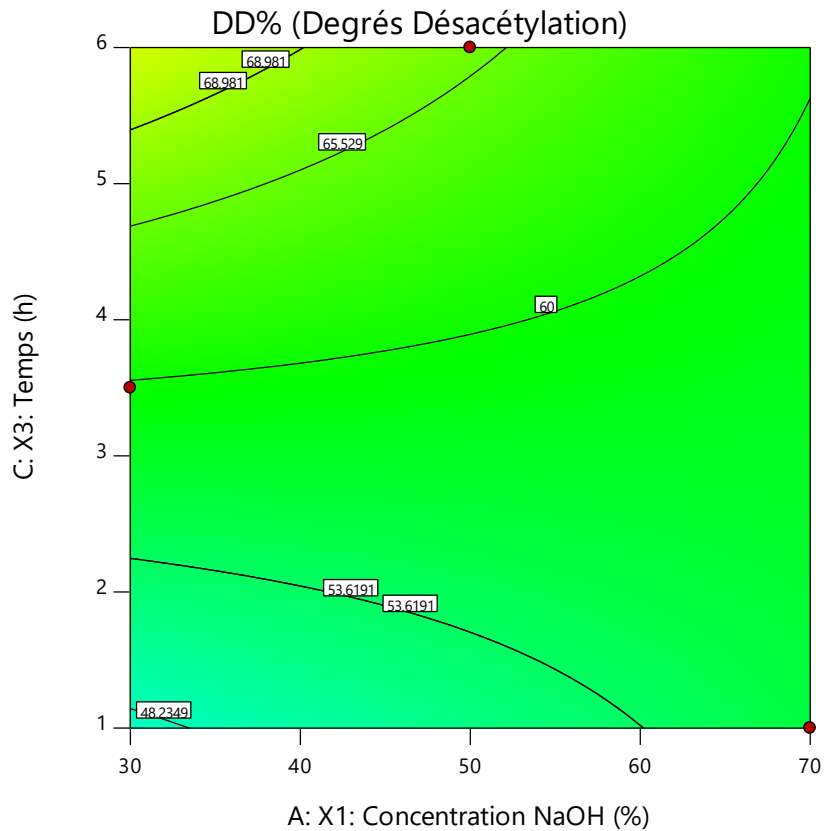
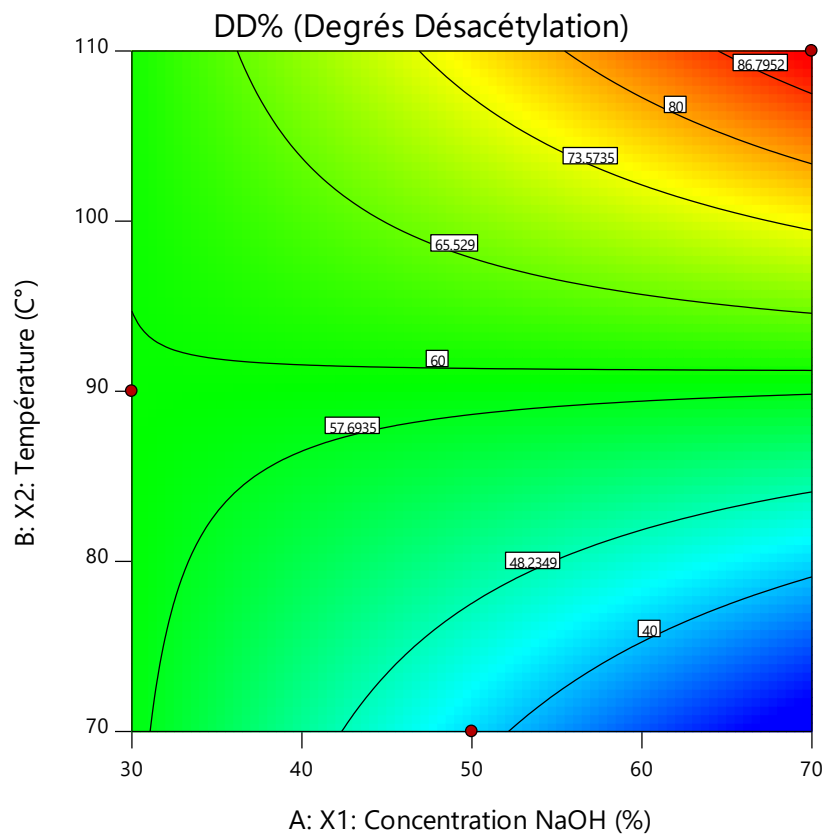
IV.1.5. Représentation graphique :

Les contours de la figure IV-2 présentent l'effet de différents paramètres et de leurs interactions. Les interactions entre la concentration de NaOH (X_1) et la température (X_2) montrées dans la figure IV-2a révèlent une très significative influence de la température sur l'efficacité de la désacétylation de chitine. À la plus haute concentration de NaOH (X_1) entre 50% et 70%; le pourcentage de désacétylation augmente à partir de la température d'environ 105°C. Toutefois, l'augmentation de la concentration de NaOH (X_1) > 60 % indique une augmentation de DD%.

D'autre part, la figure IV-8b montre l'interaction entre la concentration en NaOH (X_1) et le temps (X_3), les effets sont moins importants sur la réaction de désacétylation après un temps (X_3) > 5h avec des concentrations supérieures à 60%. L'interaction entre le temps et la température montrent que des valeurs moindres de cette dernière le temps à peu d'effet sur DD%.

Par conséquent, les parcelles de méthode Taguchi révèlent l'influence extrêmement significative de la concentration de NaOH (X_1), la température (X_2) et moindre l'influence le temps de réaction (X_3) par rapport la concentration de NaOH (X_1) sur l'efficacité de désacétylation DD%.

Les hauts degrés de désacétylation (DD% > 80%) se trouvent à la concentration de NaOH (X_1) inférieures (> 60%), à la plus haute température (X_2 > 105°C) et temps réduit (X_3 < 2 h).



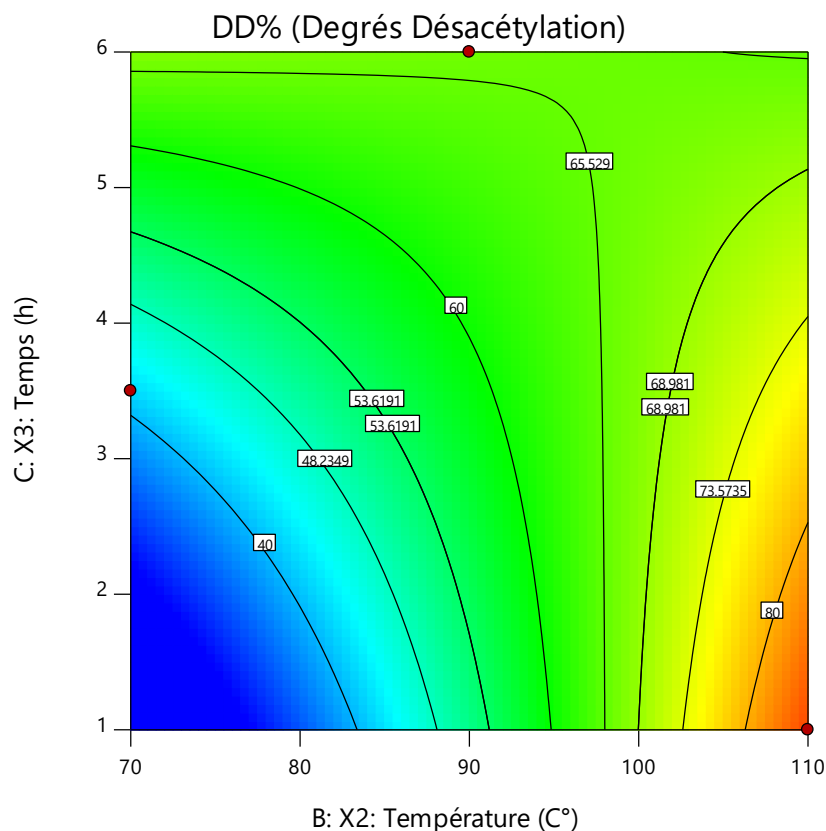
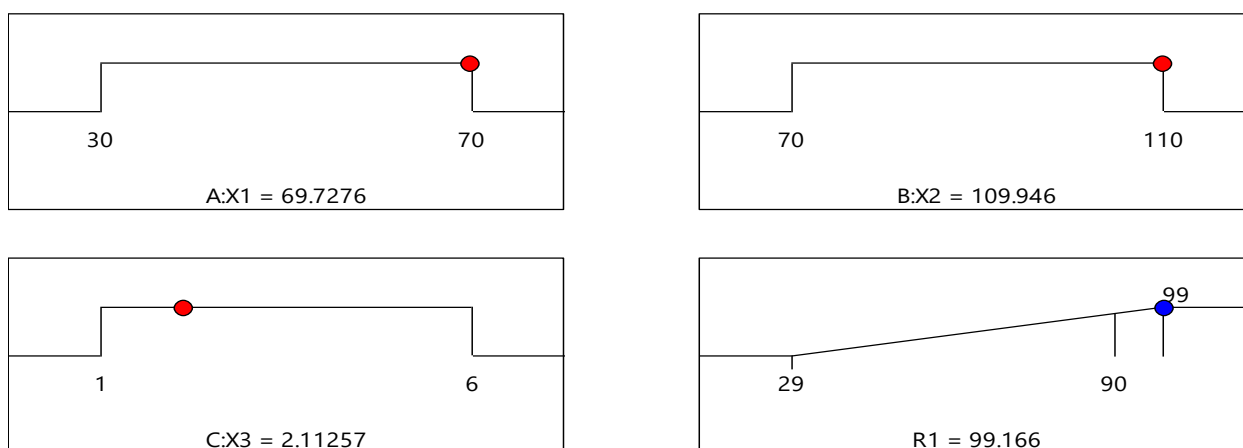


Figure IV-2: Courbe d'iso-réponse du degré désacétylation (DD%) en fonction des facteurs

IV.1.6. Validation du modèle :

La figure IV-3 montre que la valeur supérieure de désirabilité est égale à 1 obtenu à partir des résultats du modèle mathématique.



Desirability = 1.000

Solution 1 out of 81

Figure IV-3 : Rampe de désirabilité des variables pour une solution optimale

En utilisant ces conditions, le maximum obtenu de degré désacétylation DD% correspond à la concentration de NaOH (X₁) de 69,72%, la température (X₂) de 109.94 °C et le temps de réaction (X₃) de 2.11 h.

IV.2. Caractérisation :

Dans ce travail nous avons procédé à la caractérisation après extraction de la chitine et du chitosane. Les produits, ainsi obtenus, sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge (IR) :

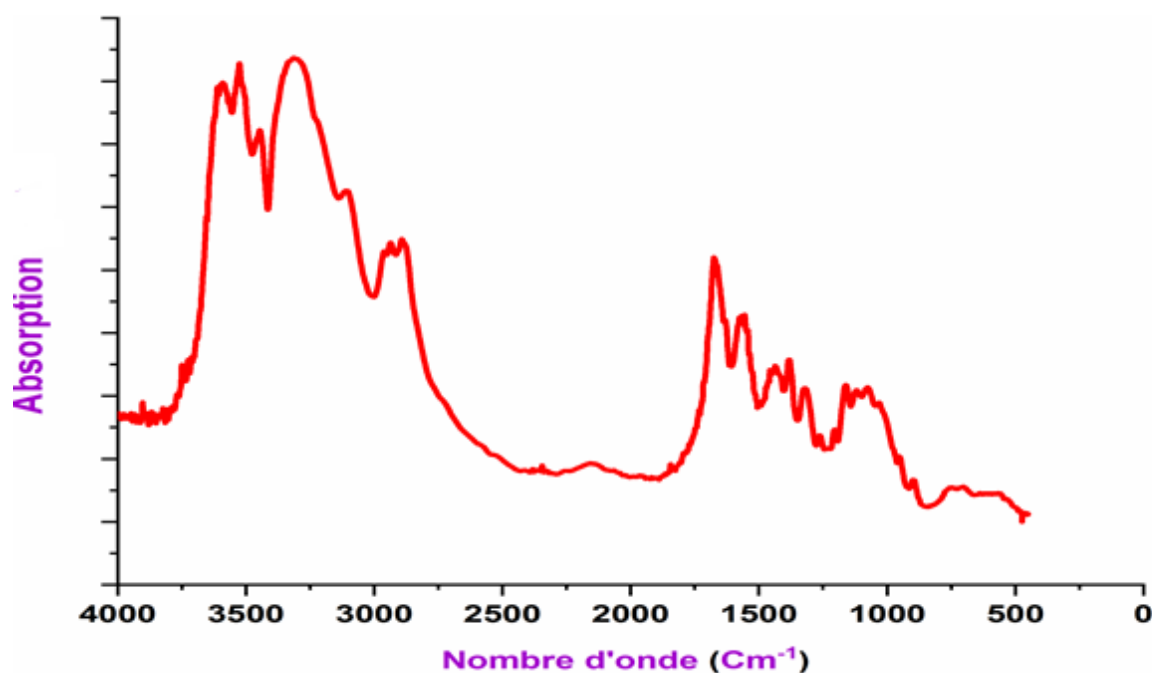


Figure IV- 4 : Spectre IR de la chitine préparée

Les spectres IR ont été enregistrés et interprétés pour connaître les groupes fonctionnels. Les structures chimiques de la chitine et du chitosane sont confirmées par l'analyse IR, figure IV-4 et IV-5. Elles révèlent l'existence de plusieurs liaisons d'intensités et de bandes d'absorptions correspondantes, l'ensemble des bandes d'absorption attribuées soit au chitosane ou bien à la chitine ainsi que leurs modes de vibration, sont regroupées dans l'annexe I.

Les deux spectres de la chitine et chitosane, font apparaître de larges bandes de longueurs de 3200 cm^{-1} à 3450 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations de valence des O-H (chitine) et des N-H (chitosane, asymétrique N-H), dans le spectre de la chitine l'absorbance du pic est à 3107 cm^{-1} correspondant à N-H symétrique qui diminue avec l'augmentation du degré de désacétylation, comme le montre J. Kumirska *et al* et S. Kumari *et al*_[1, 2].

Les bandes observées à 2924 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} de la chitine correspondent à l'étirement des liaisons C-H dans le groupement CH_3 et CH_2 , figure IV-1 ; elles deviennent plus faibles dans le cas du chitosane (figure IV-5)[3, 4].

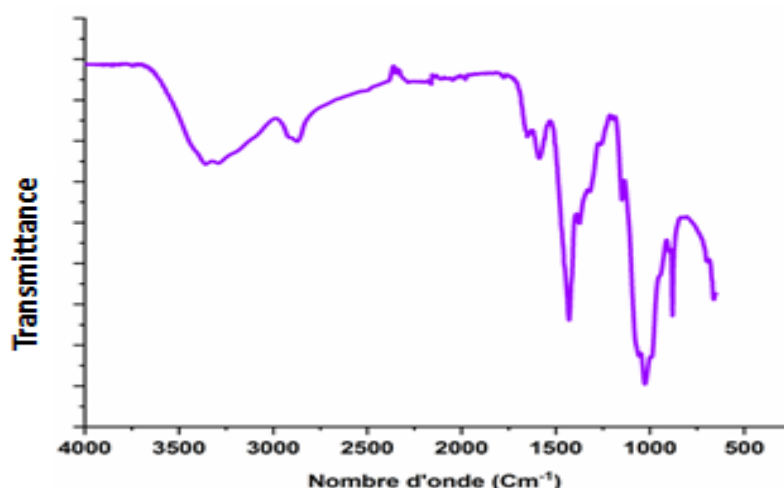


Figure IV-5: Spectre IR du chitosane préparé

Les bandes d'absorption à 1652 et à 1655 cm^{-1} ont une forte intensité qui est attribuée à la bande carbonyle $\text{C}=\text{O}$ (Amide I). Les bandes à $1560\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la déformation -NH et d'étirements C-H appelée bande d'amide II. Ces pics d'amide I et d'amide II sont plus facilement identifiables dans le cas de la chitine, car cette dernière est plus acétylé que le chitosane[5, 6].

Le pic à 2890 cm^{-1} correspond à la C-H , tandis que le pic à 1373 cm^{-1} est un amide III résultant de C-N qui s'étend de la $\text{N-acétyl-glucosamine}$. Le pic d'absorption à 1145 cm^{-1} montre une liaison glycosidique symétrique (C-O-C)[7, 8].

Le spectre de la chitine montre des bandes dans l'intervalle de fréquence $1125\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, on enregistre plusieurs bandes qui sont associées aux vibrations de différentes liaisons dans le cycle; déformation de -OH dans le groupement $\text{CH}_2\text{-OH}$ primaire ou élongation de C-O d'éthers. L'absence de ces bandes dans le spectre du chitosane indique le changement de la structure du polysaccharide. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par [7].

IV.3. Références bibliographiques

- [1] J. Kumirska et al., « Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan », *Marine Drugs*, vol. 8, no 5, p. 1567-1636, 2010.
- [2] S. Kumari, P. Rath, A. Sri Hari Kumar, et T. N. Tiwari, « Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method », *Environmental Technology and Innovation*, vol. 3, p. 77-85, 2015.
- [3] N. H. Marei, E. A. El-Samie, T. Salah, G. R. Saad, et A. H. M. Elwahy, « Isolation and characterization of chitosan from different local insects in Egypt », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 82, p. 871-877, 2016.
- [4] P. N. Vaingankar et A. R. Juvekar, « Fermentative Production of Mycelial Chitosan from Zygomycetes : Media Optimization and Physico-Chemical Characterization », *Advances in Bioscience and Biotechnology*, vol. 5, no October, p. 940-956, 2014.
- [5] R. M. Abdel-Rahman et al., « Chitin and chitosan from Brazilian Atlantic Coast: Isolation, characterization and antibacterial activity », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 80, p. 107-120, 2015.
- [6] M. Kaya, S. Erdogan, A. Mol, et T. Baran, « Comparison of chitin structures isolated from seven Orthoptera species », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 72, no March 2016, p. 797-805, 2015.
- [7] M. R. Kasaai, « A review of several reported procedures to determine the degree of Nacetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy », *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, no 4, p. 497-508, 2008.
- [8] B. Yasmina, « Extraction et transformation par voie chimique de la chitine en chitosane. Application à l'encapsulation d'un antibiotique (collyre) pour usage oculaire », *Mémoire Magister, Université Abderrahmane MIRA de Bejaia*, 2010.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Les travaux de recherche actuels montrent qu'un degré plus élevé de le chitosane de désacétylation peut être obtenu auprès de '*Parapenaeus longirostris*' coquilles de crevettes Cette étude établit également que ''Taguchi'' est une méthode statistique efficace pour étudier la effet de la préparation de chitosane utilisant de grandes substances indépendantes des paramètres tels que la concentration en NaOH, la température et le temps de réaction.

Dans la première partie de ce travail, nous avons investiguer l'influence des facteurs importants sur la désacétylation à savoir la concentration de NaOH, la température et le temps et ceci par application d'un plan d'expérience. Les résultats obtenus montrent que, parmi les trois facteurs étudiés, la température de réaction est le plus important facteur qui influence le degré de désacétylation chitosane suivi de la concentration en NaOH puis du temps de réaction.

D'après les analyses statistiques ANOVA le modèle obtenu est significatif, ayant des $P\text{-value} < 0.0001$ et des coefficients de détermination de régression satisfaisants de valeurs de $R^2 = 0,9979$ et de $R^2_{\text{ajus}} = 0,9916$. La modélisation et l'optimisation du degré de désacétylation par Taguchi méthodologie ont été effectuées à l'aide du logiciel *Design Expert 11*.

Ainsi, le degré de désacétylation dépend fortement de la température, de la concentration en NaOH et du temps de réaction. Enfin, le obtenu le plus haut degré de désacétylation du chitosane préparé est de 97% et la pureté du chitosane est confirmée par FTIR.

Les caractérisations de la chitine et du chitosane par les méthodes IR, est été entreprise en deuxième partie de cette recherche.

Les résultats obtenus par ces analyses montrent que les spectres obtenus par IR du chitosane ont donné des bandes de caractéristiques de -NH_2 à $3200\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ et du groupe carbonyle à $1652\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$. Ceci indique que le degré de désacétylation DD% du chitosane qui représente le pourcentage de molécules qui ont perdu leur groupement acétyle, a une valeur élevée.

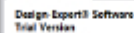
Les méthodes de modélisation et d'optimisation utilisées dans le présent travail de recherche ont permis la préparation d'un chitosane de meilleure qualité et de pureté et ceci après désacétylation de la chitine extraite des carapaces des crevettes de type *Parapenaeus longirostris*. La qualité du chitosane préparé a été confirmée par les différentes caractérisations entreprises dans cette étude.

Annexe

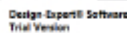
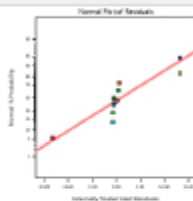
Annexe I : Les valeurs des fréquences de vibrations de certaines fonctions sont regroupées dans le tableau suivant :

Groupe	Liaison	Nombre d'onde	Vibration	Intensité
Alcools primaires	O-H	3640	élongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	élongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	élongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	élongation	intense et très large
Amines primaires	N-H	3500-3410	élongation asymétrique	faible
Amides primaires	N-H	3500-3400	élongation asymétrique	faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	élongation	faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	élongation	faible
$\equiv\text{C-H}$ (alcynes)	C-H	3340-330	élongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	moyenne
$=\text{CH}_2$ (alcènes)	C-H	3080- 2975	élongation asymétrique	moyenne
$-\text{CH}_3$ (alcanes)	C-H	2960- 2870	élongation asymétrique	forte
$-\text{CH}_2-$	C-H	2925- 2850	élongation asymétrique	forte
$-\text{C-H}$	C-H	2890	élongation	faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720 ; 2650	élongation asymétrique	Faible ; moyenne
Nitrile	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2260-2210	élongation	moyenne à forte
Aromatiques	C-H	2000-1660 plusieurs bandes	harmonique des déformations C-H	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	élongation	forte
Cétones linéaires	C=O	1725-1705	élongation	forte
Acides	C=O	1800-1740	élongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	élongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	élongation	forte
Amides primaires	C=O	1690-1620	élongation	forte
Alcane	C-C	1000-1250	élongation	forte
Alcène	C=C	1645	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 et 1500	élongation	variable
Alcyne	$\text{C}\equiv\text{C}$	2150-2100	élongation	faible

Amines primaires	N-H	1640-1560	déformation cisaillement	forte à moyenne
Amines secondaires	N-H	1580-1490	déformation	très faible
Amides primaires	N-H	1650-1590	déformation	moyenne
Amides secondaires	N-H	1570-1510	déformation	moyenne
-CH ₂ -	C-H	1470	déformation cisaillement	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	1460 1380	déformation asymétrique déformation symétrique	moyenne
-CH	C-H	1340	déformation	faible
Alcools	O-H	1410-1330	déformation dans le plan	
Acides	O-H	1380-1280	déformation dans le plan	moyenne
Amines	C-N	1230-1030	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	élongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	1150	élongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	élongation	variable
Alcools secondaires	C-O	1100	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	1050	élongation	variable
Aromatiques	C-H	900-700	déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution	variable
Amine primaire	N-H	900-650	déformation torsion	moyenne et large
(CH ₂ -) n	C-H	725-720	déformation balancement n>4	faible

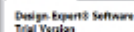
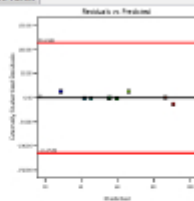


Color points by value of R1:



R1

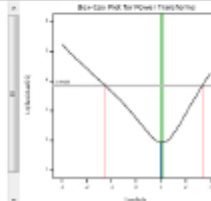
Color points by value of
FDI:



Current transform: None

Current Lambda = 1
Best Lambda = 1.04
CI for Lambda: [-1.38, 2.67]

Recommended transform:
None
(Lambda = 1)



Run Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Externally Studentized Residuals	Externally Studentized Residuals	Cooks Distance	Inf
1	58.68	58.72	-1.05	0.482	-0.766	-0.683	0.088	
2	87.80	88.47	-0.273	0.875	0.798	0.683	0.825	
3	55.05	55.20	-0.150	0.968	-0.613	-0.481	1.637 ²	
4	43.81	43.81	-0.0078	0.482	-0.012	-0.481	0.252	
5	38.80	38.80	0.0000	0.875	0.815	0.881	0.989	
6	68.06	68.16	-0.166	0.482	1.410	12.207	0.275	
7	20.50	20.54	-0.0404	0.968	1.410	12.207	8.607 ²	
8	95.80	95.80	0.0000	0.875	-1.410	-13.207	1.999 ²	
9	40.45	45.26	-4.8229	0.968	-0.766	-0.683	2.772 ²	



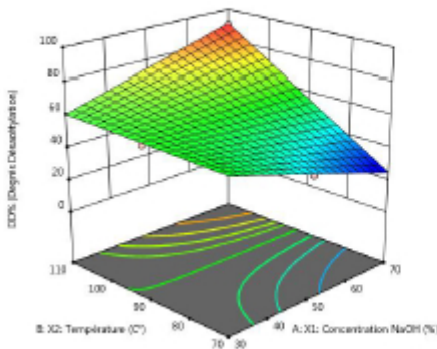
100

Two

Device events below predicted value

$$\begin{aligned} X1 &= A1 \cdot X1 \\ X2 &= B1 \cdot X2 \end{aligned}$$

Actual Factor
C/X3 = 5.5



Résumé

Dans cette étude, le chitosane est extrait de la crevette *Parapenaeus longirostris* carapace par un procédé chimique impliquant la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation. L'effet le degré de désacétylation DD% du chitine est étudié à l'aide d'un modèle de méthodologie de Taguchi (AO). L'utilisation de l'équation de régression ANOVA donne un coefficient de détermination $R^2=0,9979$, indiquant la précision de la valeur prédite modèle. Le chitosane dérivé de la chitine traitée dans des conditions optimales de concentration de NaOH de 69,72%, une température de 109.94° C et une durée de réaction de 2.11 h la valeur la plus élevée de DD% dépassant 98%. Le obtenu Résultats de la caractérisation du chitosane par analyse spectrale infrarouge (FTIR).

Mots clés : Chitosane , Désacétylation , Chitine

Abstract

In this study, chitosan is extracted from the shrimp *Parapenaeus longirostris* carapace by a chemical process involving demineralization, deproteinization, decolorization and deacetylation. The effect of chitine the degree of deacetylation DD% is studied using a Taguchi (AO) methodology model. Using the ANOVA regression equation gives a coefficient of determination $R^2 = 0.9979$, indicating the accuracy of the model predicted value. Chitosan derived from chitin processed under optimal conditions of NaOH concentration of 69.72%, a temperature of 109.94 ° C and a reaction time of 2.11 h the highest value of DD% exceeding 98%; the obtained results of the characterization of chitosan by infrared spectral analysis (FTIR).

Key words : Chitosan , Desacetylation , Chitin

ملخص

في هذه الدراسة ، يتم استخراج الكيتوزان من قشور الروبيان *Parapenaeus longirostris* من خلال عملية كيميائية تنطوي على إزالة المعادن ، إزالة البروتين ، إزالة اللون .تتم دراسة تأثير الكيتوزان على درجة نزع الأسيتيل DD % باستخدام نموذج منهجية Taguchi (AO) باستخدام معادلة ANOVA الذي يعطي معامل التحديد $R^2 = 0.9979$ ، مما يدل على دقة القيمة المتوقعة للنموذج .الكيتوزان المستمدة من الكيتين بعد معالجتها في ظل الظروف المثلى لتركيز NaOH من 69.72 % ، ودرجة حرارة 109.94 درجة مئوية ووقت التفاعل من 2.11 ساعة للحصول على أعلى قيمة DD % تتجاوز 97 % ؛ وتم الحصول عليها من توصيف الكيتوزان عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR).

الكلمات المفتاحية : الكيتوزان, نزع الاستيل, كيتين