

# Du crustacé au tissu

**ALAIN DOMARD**

*On utilise la chitine de la carapace des crustacés pour confectionner des tissus utiles en médecine et pour ennoblir des textiles spéciaux.*

**L**es organismes vivants fabriquent d'innombrables molécules qui intéressent l'industrie chimique : la cellulose des végétaux est utilisée dans l'industrie du papier et dans l'industrie textile (pour la confection du coton, par exemple) ; l'amidon des céréales ou des tubercules est le principal constituant des féculs et des farines alimentaires, et on l'utilise aussi pour la fabrication d'emballages ou de colles ; et nombre de molécules biologiques sont les principes actifs des médicaments.

Aujourd'hui, l'industrie textile s'intéresse à une molécule abondante dans les organismes vivants : la chitine. On estime qu'il s'en synthétise 10 à 100 milliards de tonnes par an : la molécule constitue la structure du squelette externe des crustacés et des insectes, et c'est un composant majeur de la matière fibreuse de la paroi cellulaire de champignons, d'algues, etc. En revanche, elle est totalement absente de tous les végétaux terrestres ou des animaux supérieurs (mammifères, poissons, oiseaux...).

La chitine fut découverte en 1811 par le chimiste français Henry Braconnot (1780-1855), alors qu'il étudiait la composition chimique des champignons supérieurs au Jardin botanique de Nancy, dont il était le directeur. Cette découverte, antérieure de 30 ans à celle de la cellulose, fait de la chitine le polysaccharide (ou « sucre » complexe) le plus anciennement connu. En 1823, un deuxième Français, A. Odier lui donna son nom de chitine, du grec *chitos*, qui signifie tunique ou enveloppe. Un dérivé de la chitine, le chitosane, très rare dans la biomasse (on ne le trouve que chez certains champignons ou certaines levures), fut découvert en 1859 par un troisième chimiste français, Claude Rouget, qui traitait la

chitine par de la potasse concentrée et chaude ; il obtenait un résidu qui, contrairement à la chitine, était soluble dans les acides dilués.

Quel que soit l'organisme qui synthétise la chitine, celle-ci, comme la cellulose, est toujours produite sous forme de fibres. D'où la question évidente : la chitine et le chitosane pourraient-ils également servir à la réalisation de fibres textiles ?

À l'état natif, la chitine est souvent accompagnée d'une proportion notable de matières minérales et de protéines : aussi ne peut-on pas l'utiliser directement pour des applications textiles. Nous verrons que les

particularités chimiques de la chitine et du chitosane, ainsi que le type de matières premières dont on les extrait, confinent aujourd'hui les fibres à base de chitine ou de chitosane à des usages spéciaux : le coût élevé de la chitine et du chitosane, par rapport à la cellulose, limite leurs applications à des secteurs à haute valeur ajoutée.

Toutefois, les cours de ces polymères n'ont cessé de décroître au cours des 20 dernières années et pourraient, dans les conditions actuelles de production, se stabiliser à environ 40 francs par kilogramme pour le chitosane. De surcroît, les propriétés biologiques de ces molécules en font des constituants de choix pour la réalisation de textiles utiles en médecine. L'ère des textiles à base de chitine ne fait que commencer.

## Une valorisation de déchets

Les cuticules du zooplancton (notamment les petites crevettes qui constituent le krill) sont la source la plus importante de chitine. Toutefois la pêche de ces organismes minuscules (quelques millimètres de longueur) est trop difficile pour qu'on puisse utiliser industriellement leur chitine. On valorise plutôt les déchets des conserveries de crustacés (carapaces de crevettes ou de crabes), où la concentration en chitine est comprise entre 8 et 33 pour cent.

Comme dans les industries qui récupèrent la cellulose du bois, on élimine d'abord les composants minéraux et organiques qui accompagnent la molécule : on dissout la partie minérale (essentiellement du carbonate de calcium) à l'aide d'acide chlorhydrique, puis on attaque le produit à la soude en chauffant légèrement afin d'éliminer les protéines.



**1. LE CHIMISTE HENRY BRACONNOT (1782-1855), qui dirigeait le Jardin botanique de Nancy, découvrit la chitine en 1811.**

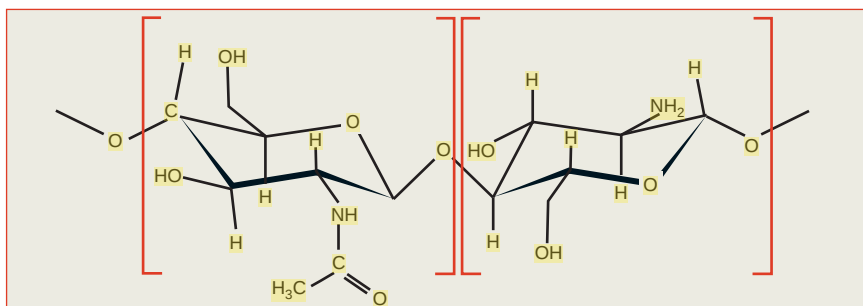


Après lavage, neutralisation et séchage, on obtient un matériau fibreux, composé de chitine dont la structure a été légèrement endommagée.

On obtient de meilleurs résultats à partir des endosquelettes de céphalopodes, telles les «plumes» de calmars, parce que la concentration en chitine y est supérieure (environ un tiers) et que leur très faible concentration en carbonate de calcium (environ 0,5 pour cent) rend inutile l'étape de déminéralisation : la chitine est moins dégradée. Malheureusement, les difficultés d'approvisionnement, font que cette source n'est presque pas exploitée.

Le chitosane a une structure chimique analogue à celle de la chitine, mais une partie des groupes latéraux acétylamide ( $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$ ) est remplacée par des groupes amine ( $-\text{NH}_2$ ) : on dit qu'ils sont désacétylés. Le chitosane s'obtient après une ou deux opérations, selon le degré de désacétylation souhaité, par attaque de la chitine à la soude concentrée (30 à 45 pour cent), à une température d'environ 100 °C pendant une à trois heures.

Les tentatives d'amélioration de ce procédé n'ont pas débouché sur une évolution notable des méthodes industrielles ; à une ou deux exceptions près,



**2. LA CHITINE ET LE CHITOSANE** sont des polysaccharides, c'est-à-dire des enchaînements des sucres nommés glucosamine (à droite dans la formule) et N-acétylglucosamine (à gauche). La chitine et le chitosane, présents dans de nombreux organismes (crustacés, insectes, champignons, etc.), diffèrent par le degré d'acétylation, supérieur à 60 pour cent pour la chitine, inférieur pour le chitosane.

cette production est assurée artisanalement par une nuée de petites entreprises dont les productions dépassent rarement cinq tonnes de chitosane par mois.

Une fois la chitine et le chitosane obtenus, une succession de traitements du matériau brut conduit au textile. Ces traitements sont fondés sur une bonne connaissance de la composition chimique de la chitine et du chitosane.

La famille chimique de ces deux molécules est celle des glycosaminoglycanes, où l'on trouve aussi l'acide hyaluronique et les chondroïtines, molécules respectivement présentes

dans le liquide synovial et dans le cartilage.

Les molécules de cette famille sont des copolymères, c'est-à-dire que deux sucres élémentaires s'enchaînent. Dans le cas de la chitine et du chitosane, ces «monomères» sont la glucosamine (du glucose portant le groupe amine  $-\text{NH}_2$ ) et la N-acétylglucosamine (NAG), où le groupe amine est acétylé. Ces deux unités de base sont réparties au hasard et leurs proportions respectives distinguent la chitine et le chitosane : on nomme chitine les polymères dont le degré d'acétylation est supérieur à 60 pour cent, et chitosane les polymères moins acétylés.