

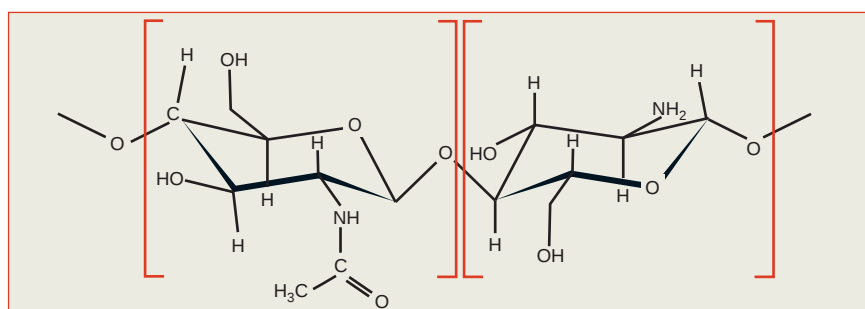


Après lavage, neutralisation et séchage, on obtient un matériau fibreux, composé de chitine dont la structure a été légèrement endommagée.

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.

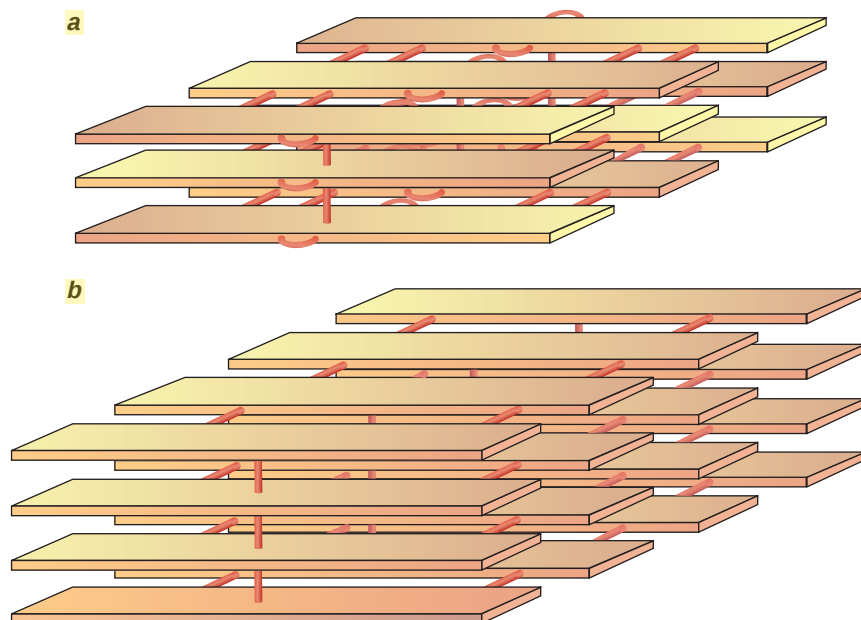
cette production est assurée artisanalement par une nuée de petites entreprises dont les productions dépassent rarement cinq tonnes de chitosane par mois.

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.



3. LES CHAÎNES DE CHITINE ou de chitosane se disposent de deux façons différentes : en configuration alpha (a), les chaînes d'une même couche sont antiparallèles (le sens des molécules est représenté par les dégradés), et associées par des liaisons hydrogène nombreuses (*traits rouges*). Dans la configuration bêta (b), les chaînes sont parallèles, et les liaisons hydrogène plus lâches ; la dissolution de la chitine en configuration bêta est plus aisée (cette configuration est plus rare ; c'est celle que l'on trouve dans les endosquelettes des céphalopodes).

Cette acétylation est importante pour la structure des textiles réalisés, car le groupe acétyle, volumineux, rigidifiant la chaîne, perturbe le repliement des polymères. Nous verrons qu'elle explique aussi les propriétés biologiques utiles qu'ont les matériaux à base de chitine et de chitosane dans les organismes vivants.

À l'état natif, la chitine est fortement cristalline et, selon l'origine, elle existe sous deux formes. Dans la première, nommée chitine alpha, les chaînes sont alignées mais en sens inverse (voir la figure 3). C'est la forme la plus abondante, puisque c'est elle qui constitue, notamment, la cuticule des arthropodes et des parois cellulaires des champignons. Les molécules se tiennent par de nombreuses liaisons hydrogène, entre les atomes d'hydrogène d'une chaîne, et des atomes d'oxygène ou d'azote d'une chaîne voisine.

D'autre part, la chitine bêta, présente dans les endosquelettes des céphalopodes, est composée de chaînes toutes parallèles et dans le même sens ; l'empilement est alors plus compact, mais le matériau est moins résistant, parce que les distances entre les atomes qui établissent des liaisons hydrogène sont augmentées et que ces liaisons sont moins nombreuses.

Ces répartitions de chaînes expliquent pourquoi la chitine des céphalopodes est plus facile à extraire que celle des crustacés : les réactifs peuvent s'immiscer entre les chaînes, et ils doivent rompre moins de liaisons hydrogène pour séparer les polymères. On peut même hydrater la chitine bêta

sans la solubiliser afin de former des films par les mêmes procédés que ceux qui sont employés dans l'industrie du papier. Malheureusement cette structure est totalement détruite par dissolution, et la chitine régénérée à partir d'une solution recristallise uniquement sous la forme alpha.

Pourquoi la nature produit-elle de la chitine bêta, alors que la forme alpha semble être la plus stable ? La question n'est pas seulement académique : en maîtrisant les empilements, on détermine les produits que l'on obtient à partir de la chitine ou du chitosane. La réponse doit être trouvée dans le type particulier de matériaux que produisent les animaux : on suppose que, dans la chitine bêta, les chaînes sont produites simultanément et en continu, dans un unique organite intracellulaire, où elles s'assemblent spontanément, lorsqu'elles sont extrudées sous forme de fibres parallèles vers l'extérieur. Dans le cas de la chitine alpha, les chaînes seraient repliées sur elles-mêmes avant assemblage et extrusion.

Le filage industriel de la chitine ou du chitosane s'effectuant toujours à partir de solutions, les fibres industrielles sont nécessairement toujours sous la forme alpha. Néanmoins, les chimistes cherchent des procédés pour élaborer des matériaux à partir de chitine bêta de masse moléculaire très élevée : on produirait ainsi des



4. L'EXTRACTION DES PLUMES DE CALMARS est une opération longue, qui ne s'effectue que dans des pays où la main-d'œuvre est bon marché. On obtient ainsi du chitosane presque pur.

fibres textiles de ténacité supérieure à celle que l'on obtient aujourd'hui.

Trois états physiques

Comment dissocier les agrégats naturels de ces polysaccharides, afin de filer ensuite des fibres ? Nous avons rapidement esquissé le procédé, mais la chimie révèle un large champ, en même temps qu'elle indique les impossibilités.

Comme les molécules de chitine sont liées par un réseau de liaisons hydrogène trop dense pour que l'on puisse simplement fondre le matériau, les chimistes doivent d'abord mettre les molécules en solution ou sous la forme de gels. Toutefois, la chitine et le chitosane portent de nombreux groupes chimiques qui peuvent établir un réseau très dense de liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes (entre des groupes chimiques qui ne sont pas solubles dans l'eau : quand la molécule est tout entière dans l'eau, ces groupes se rassemblent). Ainsi, quel que soit le degré d'acétylation, ni la chitine ni le chitosane ne sont insolubles dans les solvants organiques classiques.

Dans l'eau, le problème est différent pour le chitosane et pour la chitine. Lorsque le degré d'acétylation est inférieur à 60 pour cent (chitosane), on obtient la dissolution dans l'eau par une acidification (voir la figure 6) : l'ajout

d'ions hydrogène positivement chargés H^+ aux nombreux groupes amine $-NH_2$ de la chitine conduit à une ionisation de ces derniers ($-NH_3^+$). Portant ainsi une forte charge électrique, les molécules de chitosane se séparent, parce que les répulsions électrostatiques sont plus fortes que les liaisons hydrogène ; simultanément, les chaînes moléculaires se déplient, et les sites positivement chargés s'entourent de molécules d'eau.

On règle cet effet à l'aide d'ions négatifs que l'on ajoute à la solution : en venant entourer les ions positifs de la chitine, ces ions négatifs écrantent les répulsions électrostatiques et limitent l'expansion des chaînes ; de la sorte, on diminue la viscosité des solutions, et l'on facilite le filage. En pratique, on ajoute simplement un électrolyte simple (tel le chlorure de sodium, le sel de table, qui libère à la fois des ions sodium, positivement chargés, et des ions chlorures, négativement chargés) ou l'on acidifie le milieu à un pH inférieur à deux (le pH, qui mesure l'acidité d'un milieu, est compris entre 0, pour les milieux très acides, et 14 pour les milieux très basiques).

Une solubilisation difficile

Dans cette gamme des degrés d'acétylation inférieurs à 60 pour cent, les comportements varient considérablement : le polymère totalement

désacétylé n'est soluble qu'en milieu acide (aux pH compris entre 2 et 6), tandis que le polymère acétylé à 50 pour cent est soluble dans l'eau quelle que soit l'acidité : les groupes acétyl rigidifient les molécules, évitant que celles-ci ne s'emboîtent les unes dans les autres de façon compacte, liées par de fortes liaisons hydrogène.

Ainsi, on utilise plutôt le chitosane très désacétylé pour des applications textiles : ce type de polymère est solubilisé facilement dans une solution dont le pH est voisin de 4, puis, après passage au travers d'une filière ou enduction d'un système textile, la forme solide est régénérée par élévation du pH au-dessus de 6. Les propriétés mécaniques sont excellentes.

Lorsque le degré d'acétylation est supérieur à 60 pour cent – c'est-à-dire dans le cas de la chitine –, le polysaccharide n'a plus assez de groupes susceptibles de se charger, et il n'est soluble sans décomposition que dans des solvants organiques particuliers, auxquels on doit ajouter du chlorure de lithium. Ce dernier s'introduit entre les molécules et détruit les liaisons hydrogène par liaison aux groupes hydroxyles ($-OH$). Ce type de traitements est celui qu'utilisent classiquement les industriels qui s'intéressent aux applications textiles de la chitine. L'état solide est alors régénéré par ajout d'alcools ou de cétones, qui se dissolvent dans le solvant et réduisent la solubilité de la chitine, laquelle précipite en fibres.

La solubilité de la chitine, comme celle de tous les polymères, décroît lorsque la longueur de la chaîne augmente : les enchaînements de huit monomères sont solubles dans l'eau, quelle que soit son acidité, en concentrations quelconques ; en revanche, lorsque le nombre de monomères enchaînés est supérieur à huit, les comportements deviennent ceux que nous avons considérés précédemment. Cette observation explique que les diverses sources industrielles de chitine et de chitosane, qui renferment des molécules comprenant entre 100 et 5 000 monomères, produisent des matériaux et des fils de qualités variées.

D'autres paramètres déterminent les propriétés des solutions. Dans le cas du chitosane, sa solubilité dans l'eau diminue, comme on l'a vu, avec la quantité d'ions dissous (la «force



France Chitine

5. DÉCORTICAGE DES CREVETTES dans l'usine de la Société **France Chitine**, au Nigeria. Les carapaces, qui étaient naguère jetées, sont aujourd'hui récupérées pour la préparation de chitine.