

République Algérienne Démocratique et Populaire

Université Abdelhamid Ibn
Badis-Mostaganem
Faculté des Sciences de la
Nature et de la Vie



جامعة عبد الحميد بن باديس
مستغانم
كلية علوم الطبيعة والحياة

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MER ET L'AQUACULTURE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par :

Cherguia Samia et Mehdi Hassiba

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER EN HYDROBIOLOGIE MARINE ET CONTINENTALE

Spécialité: Ressources Halieutiques

THÈME

**Elaboration du chitosane à partir de la chitine
de crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816)
Appliqué à l'adsorption du Bleu de Méthylène**

Soutenue publiquement le : 18/07/2019

DEVANT LE JURY :

Présidente	M ^{me}	Oulhiz Aicha	M.C.B	U. Mostaganem
Examinatrice	M ^{me}	Terbeche Moufida	M.A.A	U. Mostaganem
Encadreur :	M ^{me}	Belhakem Fadela	M.C.A	U. Mostaganem

Année universitaire : 2018 -2019

Remerciement

Je tiens à remercier dieu « الله » en premier qui m'a donné la force pour accéder à ce niveau. La reprise des études après 5 longues années d'éloignement n'a pas été une chose facile, néanmoins elle m'a permis d'approfondir mes connaissances, d'élargir mes compétences, ainsi que de rencontrer et de partager des opinions avec de nombreuses personnes intéressantes, après avoir rendu grâce à dieu « الله » arrivé au terme de la rédaction de mon mémoire, il m'est particulièrement agréable d'adresser ma gratitude et ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Il s'agit plus particulièrement :

Les membres du jury, aussi à présenter nos sincères remerciements à notre encadreur le **Belhakem Fadela M.C.A** pour la confiance qu'elle nous a accordée en Acceptant cet encadrement pour sa disponibilité tout long de l'élaboration de ce mémoire et pour son aide

Nous remercions **M^{elle} Oulhiz Aicha M.C.B** Pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance.

Nous remercions **M^{me} Terbeche Moufida M.A.A** Qui a accepté d'examiner ce modeste travail.

Nous voudrions remercier aussi les techniciens du laboratoire **M^{me} Hasna et Rabiaà**

Enfin nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

A vous tous, un grand Merci

Ch.Samia

M.Hassiba

Dédicace

*Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant,
Pour nous avoir donnés la force et la patience*

Je dédie ce mémoire À mes parents

*A ma très chère Maman **fatema**, et A mon très cher papa **touati***

Que Dieu les garde e les protège.

*La lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie, qui ma apporté
son appui durant toutes mes années d'étude, pour son sacrifice et soutien qui m'ont
donné confiance, courage et sécurité*

*Qui ma appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, pour son
sacrifice ses conseils et ses encouragement. Rien au monde ne vaut les efforts fournis
jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes
sacrifices que tu as consacré pour mon éducation et ma formation. C'est grâce à
vous que je suis arrivée aujourd'hui à ce niveau d'étude.*

*A mes chères frères : **elhadj, el arbi***

A tout la famille cherguia

*A mon binome **mehdi hassiba***

*A tout mes amis surtout **chahira,fatima, souad***

*A toutes les personnes que j'ai oublie de citer, à tous les étudiantes de 2 eme année
master*

Ressources Halieutiques

Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment

Cherguia samia

Dédicace

Je tiens d'abord à remercier le dieu le tout puissant, pour le courage, la santé, l'amour du savoir et la patience qui m'a donné pour réaliser ce modeste travail que je dédie :

A ma très chère mère : En témoignage de mon affection et de ma profonde reconnaissance et Pour votre soutien inestimable

A mon père : Je prie Dieu le tout Puissant, le Clément et le Miséricordieux pour que son âmes repose en paix Amen !

A mes frères et mes sœurs et cousines, Je vous dis merci pour la complicité et aussi pour les conseils.

A toute la famille de Mehdi A mes amis (es) Pour le soutien moral et les moments agréables passés avec vous et à mon binôme Cherguia Samia toute et à ma promotion.

Hassiba

Table des matières

Introduction.....	1
Chapitre I : La crevette rouge et ses dérivés	
I. Généralité sur la crevette rouge.....	3
1. Données générales sur les Crustacé.....	3
2. Présentation et identification de l'espèce.....	3
3. Taxonomie et position systématique.....	5
4. Régime alimentaire et place dans la chaîne trophique.....	5
5. Habitat et répartition générale.....	6
II. Dérivés chitine et la chitosane.....	6
1. Historique.....	6
2. Définition	7
3. Source de chitosane.....	8
4. Préparation de chitosane	9
5. Les gels de Chitosane	10
6. Modification du chitosane.....	10
7. Quelques applications du chitosane.....	11
7.1. Traitement des eaux.....	11
7.2. Agriculture	11
7.3. Biomédical et pharmaceutique.....	12
7.4. Cosmétique	12
7.5. Alimentaires.....	12

Table des matières

Chapitre II : Pollution et dépollution

1. pollution.....	13
1.1. Les différents types de pollutions.....	13
1.2. Origine de la pollution.....	14
1.2.1. La pollution d'origine humaine.....	14
1.2.2. La pollution d'origines environnementales.....	15
1.3. L'impact des rejets textiles sur l'environnement.....	15
1.3.1. Les danger à cour terme.....	15
1.3.2. Les danger à long terme.....	16
2. La dépollution.....	17
2.1. Les différents types de dépollution.....	18
2.1.1. Les méthodes biologiques.....	18
2.1.2. Les méthodes chimiques.....	20
2.1.3. Les méthodes physico-chimiques.....	21
a) L'adsorption.....	21
3. Les phénomènes d'adsorption.....	22
3.1. Définition de l'adsorption.....	22
3.2. Importance de l'adsorption.....	22
3.3. Modes d'adsorption.....	22
3.4. Modèles d'adsorption.....	23
a) Modèle de Freundlich.....	23

Table des matières

b) Modèle de Langmuir.....	23
c) Modèle de Brunauer,Emmet et Teller(BET).....	23
4. Les différentes dépollutions.....	24
4.1. Charbon actif.....	24
4.2. Les dépolluants d'origine naturelle.....	24
Chapitre III : Partie expérimentale et Résultats Discussions	
1. Prétraitement des échantillons.....	28
2. Préparation de l'adsorbant.....	29
2.1. Traitement chimique.....	29
a)Déminéralisation.....	29
b) Déprotéinisation.....	29
c)Décoloration.....	30
d) Déacétylation.....	31
3. Analyse FTIR.....	33
3.1.La spectrométrie infrarouge.....	33
3.2. Principe de l'analyse infrarouge.....	33
3.3. Origine de l'absorption dan l'infrarouge.....	33
3.4. Protocol expérimental.....	33
3.5. Discussion des spectres infrarouge de la crevette avec protéine et sans protéine.....	34
4. Adsorption du BM.....	36
4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage du BM	36

Table des matières

5. Adsorption du BM par le matériau crevette avec protéine et crevette sans protéine.....	37
a)Préparation de la solution mère.....	37
b) Préparation de la solution filles.....	37
5.1. Application de matériau à base de la crevette avec protéine.....	38
5.1.1. Les facteurs influents sur l'adsorption.....	38
a) Effet de temps.....	38
b) Effet de la dose.....	40
c)Effet de la PH.....	41
d) Effet de la température.....	44
5.5.2. Isotherme de biosorption du BM.....	45
5.2. Application de matériau à base de la crevette sans protéine.....	49
5.2.1. Les facteurs influents sur l'adsorption.....	49
a) Effet de temps.....	49
b) Effet de la dose.....	50
c)Effet de la PH.....	52
d) Effet de la température.....	54
5.2.2. Isotherme d'adsorption du BM.....	56
Conclusion général.....	59
Références Bibliographique.....	61

Liste des tableaux

Tableau 01 : Tableau récapitulatifs des clés de détermination d'Aristeus antennatus...	5
Tableau 02 : comparaison des capacités d'adsorption de biosorbants.....	25
Tableau 03 : Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	36
Tableau 04 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par crevette avec protéine (C=10mg /L).....	39
Tableau 05 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par crevette avec protéine (C=20mg/L)	39
Tableau 06 : Effet de la dose sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de crevette avec protéine (C=10mg/L).....	40
Tableau 07: Effet de la dose sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de corvette avec protéine (C=20mg/L).....	41
Tableau 08: Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'adsorbant synthétisé à base de crevette protéine (C=20mg/L).	42
Tableau 09 : Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de crevette avec protéine (C=20mg/L).....	43
Tableaux 10: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du BM par la biomasse à base de crevette avec protéine (C=10mg/L).....	44
Tableau 11: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du BM par la biomasse à base crevette avec protéine (C=20mg/l).....	44
Tableau 12 : Isotherme d'adsorption du BM par le matériau à base de crevette avec protéine (C=20mg/L).....	47
Tableau 13 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du BM par le matériau à base de crevette sans protéine (C =10mg/L).....	49
Tableau 14: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du BM par le matériau à base de crevette sans protéine (C =20mg/L).....	50

Liste des tableaux

Tableau 15: Effet de la dose sur l'adsorption du BM par le biosorbant à base de crevette sans protéine (C=10mg/L).....	51
Tableau 16: Effet de la dose sur l'adsorption du BM par le biosorbant à base de crevette sans protéine (C=20mg/L).....	51
Tableau 17: Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de carapaces de crevette sans protéine (C=10mg/L).....	53
Tableau 18: Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de carapaces de crevette sans protéine (C=20mg/L).....	53
Tableau 19: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du BM par la biomasse à base crevette sans protéine (C=10mg/L).....	55
Tableau 20: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption BM par la biomasse à base de crevette sans protéine (C=20mg/L).....	55
Tableau21 : Isotherme d'adsorption du BM par le matériau à base de crevette sans protéine.....	57

Liste des figures

Figure 01 : Aspect général d'Aristeus antennatus (Risso, 1816).....	4
Figure 02 : Schéma représentatif de l'anatomie externe d'Aristeus antennatus in Quero et Vayne, 2001).....	4
Figure 03 : répartition géographique d'Aristeus antennatus (Risso, 1816).....	6
Figure 04 : Structure chimique du chitosane (Nugraha Edhi Suyatama 2006).....	7
Figure 05 : Structures de chitine et de chitosane.....	8
Figure 06 : Différentes formes de chitosane	10
Figure 07 : Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO (Pilon Smits 2005).....	19
Figure 08 : déchet de la crevette (carapaces et têtes et l'épine).....	28
Figure 09 : Traitement d'échantillons au niveau de laboratoire	28
Figure 10 : Déminéralisation et Filtrage.....	29
Figure 11 : Déprotéinisation et Filtrage.....	30
Figure 12 : Décoloration et Filtrage.....	30
Figure 13 : Aspect du chitosane après désacétylation.....	31
Figure 14 : Schéma du protocole de préparation du chitosane.....	32
Figure 15 : Les appareils utilisés pour la réalisation des pastilles.....	34
Figure 16 : Représentant le spectre infrarouge du matériau à base de crevettes sans protéines.....	34

Liste des figures

- Figure 17 : Représentant le spectre infrarouge du matériau à base de mélange de crevettes avec protéines.....35
- Figure 18 : courbe d'étalonnage du BM.....37
- Figure 19 : Préparation des solutions filles.....38
- Figure 20 : Représentation graphique du temps d'équilibre de la biosorption du BM par le biosorbant à base de carapaces de crevette avec protéine39
- Figure 21 : Représentation graphique de l'effet de la dose du biosorbant à base de crevette avec protéine, pour la biosorption du BM (C=10 et 20mg/L).....41
- Figure 22 : Représentation graphique de l'histogramme de l'effet de pH sur Le biosorbant à base de crevette avec protéine, pour la biosorption du BM (C=10mg/l et C=20mg/L).....43
- Figure 23 : Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de carapaces de crevettes avec protéine.....45
- Figure 24 : Représentation linéaire du modèle de Frundlich pour la biosorption du BM par le matériau à base crevette avec protéine.....48
- Figure 25 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour la biosorption du BM par le matériau à base de carapaces de crevettes avec protéine.....48
- Figure 26 : Représentation graphique du temps d'équilibre pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de carapaces de crevettes sans protéine.....50
- Figure 27 : Représentation graphique de l'effet de la dose du biosorbant à base de carapaces de crevettes sans protéine, pour la biosorption du BM (C=10 et 20mg/L).....52

Liste des figures

- Figure 28 : Représentation graphique de l'histogramme de l'effet de pH du biosorbant à base de carapaces de crevettes sans protéine, pour la biosorption du BM ($C=10\text{mg/l}$ et $C=20\text{mg/L}$).....54**
- Figure 29 : Représentation graphique de l'effet de la température sur la biosorption du BM par le biosorbant à base de carapaces de crevettes sans protéine.....55**
- Figure 30 : Représentation linéaire du modèle de Frundlich pour la biosorption du BM par le matériau à base de carapaces de crevettes sans protéine.....57**
- Figure 31 : de Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour la biosorption du BM par le matériau à base carapaces de crevettes sans protéine.....57**
- Figure 32: Représentation linéaire du modèle de B.E.T pour la biosorption du BM par le matériau à base de carapaces de crevettes sans protéine.....58**

Liste des Abréviations

ABS : absorption.

BET : Brunauer , Emmet et Teller.

BM : bleu du Méthylène.

C° : Degré(s) Celsius.

CaSO₃ : Calcium sulfite.

Ca(OH) 2 : Hydroxyde de calcium.

DA : Degré de d'acétylation.

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

DD : Degré de désacétylation.

F.A.O. : Food and Agriculture Organisation (Organisation des nations unies pour l'Alimentation et l'Agriculture).

g : Gramme.

H: Heure.

HCL : Chlorure d'hydrogène.

H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène.

J : Jours.

KBr : bromure de potassium.

KOH : Hydroxyde de potassium.

K₂CO₃ : carbonate de potassium.

L : Litres.

ml : Millilitres.

MM : masse moléculaire.

Liste des Abréviations

MN : masse en nombre.

MW : masse exprimée en poids.

N : Normalité.

NaHCO₃ : bicarbonate de sodium ou carbonate acide de sodium.

NaOCl : Hypochlorite de sodium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

Na₂CO₃ : carbonate de sodium.

Na₃PO₄ : trisodium phosphate.

P : Protéine.

PH : Potentiel hydrogène.

POA : Les procédés d'oxydation avancée.

SPD : Sous produits de chloration.

THM : Trihalométhanes.

V : Volume.

Liste des Abréviations

.

.

Résumé

L'application des matériaux à base de déchets de crevettes et de chitosane qui est un dérivé de la chitine en tant qu'adsorbant dans le traitement des eaux résiduaires a suscité une attention considérable ces dernières années. Le but de cette étude est d'évaluer le pouvoir d'adsorption du matériau obtenu le chitosane après les traitements chimiques et qui sont : la déminéralisation, et déprotéinisation, la décoloration et en fin la désacetylation à partir des déchets de la crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816), pêchée dans la région Mostaganémoise, selon un protocole bien déterminé pour l'élimination d'un colorant de type largement utilisé dans l'industrie et dans les laboratoires qui est le bleu du Méthylène.

Nous avons étudié l'adsorption du bleu du Méthylène par le matériau préparé à base de poudre de crevettes avec et sans protéine, nous n'avons pas pu utiliser le matériau du chitosane obtenu vu la quantité minime obtenue qui est de 5g pour 100g initialement utilisé, pour cela nous nous sommes intéressés au matériau à l'état naturel c'est-à-dire à la chitine pour étudier l'effet de quelques paramètres tels que le temps, la dose, le pH et la température.

Le modèle de Langmuir et de Freundlich et le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) ont été utilisés pour décrire la nature de l'adsorbant préparé au laboratoire. Cette adsorption est régie par le modèle de Freundlich qui traduit une hétérogénéité de l'adsorbant utilisé et de B.E.T qui décrit la nature du second adsorbant et qui est de nature multicouche.

En conclusion, les matériaux préparés à partir de crevette avec protéine et sans protéine (*Aristeus antennatus*) présentent des propriétés d'adsorptions significatives et encourageantes et dont la capacité d'adsorption (x/m) est de l'ordre de 215 mg/L pour le matériau à base de crevette avec protéine et de l'ordre de 194 mg/L pour le matériau à base crevette sans protéine.

Ces matériaux préparés au laboratoire à base déchets des crevettes peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants organiques en remplacement des charbons commerciaux dont le coût reste très élevé.

Mot clé : les déchets de crevette rouge (*Aristeus antennatus*), Chine, Chitosane, bleu du Méthylène, l'adsorption

Abstract

The application of shrimp and chitosan waste materials, which is a derivative of chitin as an adsorbent in the treatment of wastewater, has received considerable attention in recent years. The purpose of this study is to evaluate the adsorption capacity of the material obtained chitosan after the chemical treatments and which are: demineralization, and deproténisation, the discoloration and finally the deacetylation from the waste of the red shrimp *Aristeus antennatus* (Risso, 1816), fished in the Mostaganemoise region, according to a well-defined protocol for the removal of a dye of a type widely used in industry and in laboratories which is the Méthylène blue.

We have studied the adsorption of Méthylène blue by the material prepared with shrimp powder with and without protein, we could not use the material of the chitosan obtained in the minimal amount obtained which is 5g per 100g initially used, for that we were interested in the material in the natural state that is to say to the chitin to study the effect of some parameters such as the time, the dose, the pH and the temperature.

The Langmuir and Freundlich model and the B.E.T model were used to describe the nature of the adsorbent prepared in the laboratory. This adsorption is governed by the Freundlich model which reflects a heterogeneity of the adsorbent used and B.E.T which describes the nature of the second adsorbent and which multilayer nature.

In conclusion, the materials prepared from protein-free and protein-free shrimp (*Aristeus antennatus*) have significant and encouraging adsorptive properties and the adsorption capacity (x / m) is of the order of 215 mg / L for shrimp-based material with protein and of the order of 194 mg / L for shrimp-based protein-free material.

These materials prepared in the laboratory-based shrimp waste can be used for the removal of organic pollutants in replacement of commercial carbons whose cost remains very high.

Key Word: Red shrimp waste (*Aristeus antennatus*), Chitin, Chitosan, Méthylène blue , adsorption

حظي تطبيق نفايات الروبيان والشيتوزان ، وهو مشتق من الكيتين باعتباره مادة ماصة في معالجة مياه الصرف الصحي ، باهتمام كبير في السنوات الأخيرة. الغرض من هذه الدراسة هو تقييم قدرة الامتصاص للمادة التي يتم الحصول عليها من الشيتوزان بعد العلاجات الكيميائية وهي: إزالة المعادن ، وإزالة البروتينات ، وتغيير اللون ، وأخيراً إزالة السمية الناتجة عن هدر الروبيان الأحمر *Aristeus antennatus* (ريزو ، 1816) ، تم صيدها في منطقة مستغانم ، وفقاً لبروتوكول محدد جيداً لإزالة صبغة من النوع المستخدم على نطاق واسع في الصناعة وفي المختبرات وهي أزرق الميثيلين .

. لقد درسنا امتزاز أزرق الميثيلين بواسطة المواد المحضرة بمسحوق الروبيان مع وبدون البروتين ، لم نتمكن من استخدام مادة الشيتوزان التي تم الحصول عليها بأقل كمية تم الحصول عليها والتي تبلغ 5 غرام لكل 100 غرام مستخدماً في البداية ، أننا مهتمون بالمواد الموجودة في الحالة الطبيعية ، أي أن نقول للكيتين لدراسة تأثير بعض المعلمات مثل الوقت والجرعة ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة.

تم استخدام نموذج Langmuir و Freundlich ونموذج B.E.T لوصف طبيعة المادة الممتصة المحضرة في المختبر. يحكم هذا الامتصاص نموذج Freundlich الذي يعكس عدم تجانس الممتزات المستخدمة و B.E.T التي تصف طبيعة الممتص الثاني والطبيعة متعددة الطبقات.

في الختام ، فإن المواد المحضرة من الروبيان الخالي من البروتين وخالية من البروتين (*Aristeus antennatus*) لها خصائص امتصاص كبيرة ومشجعة وقدرة الامتصاص (x / m) تصل إلى 215 مل غرام / لتر للمواد القائمة على الروبيان مع البروتين وبترتيب 194 مل غرام / لتر للمواد الخالية من البروتين.

يمكن استخدام هذه المواد المحضرة في نفايات الروبيان المختبرية لإزالة الملوثات العضوية بدلاً من الكربونات التجارية التي لا تزال تكلفتها مرتفعة للغاية.

.الكلمة الرئيسية: نفايات الروبيان الأحمر (*Aristeus antennatus*) ، كيتين ، الشيتوزان ، أزرق الميثيلين، الإدمصاص.

Introduction général

Introduction

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, où de nombreux déchets industriels sont cruellement pollués l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé. Les rejets polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

Beaucoup d'industries, tels que le textile, le papier, les plastiques et les industries décolorantes, consomment de grands volumes d'eau, et emploient également des produits chimiques et des colorants durant les processus de fabrication. En conséquence, ils produisent une quantité considérable d'eau usée polluée. Leurs effluents toxiques sont une source importante de pollution aquatique et endommageront considérablement les eaux de réception s'ils ne sont pas traités (Grégorice.2007).

Pendant les dernières trois décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été rapportées et essayées pour l'élimination des polluants des effluents industriels. L'utilisation de la méthode d'adsorption pour traiter des eaux usées est un traitement alternatif attractif et efficace pour l'élimination des colorants, des odeurs et des polluants organiques, notamment lorsque les adsorbants utilisés ne sont pas coûteux et aisément acquis (Namasivivayam c .et *al.*2001). L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif. Malgré son excellent pouvoir adsorbant, son utilisation est habituellement limitée à cause de son coût élevé.

Pour cela, beaucoup de travaux cherchent une alternative moins coûteuse ou des substances plus efficaces comme le gel de silice, les zéolites, les algues, les déchets de la laine, les déchets agricoles (exemple : les épis de maïs, les coques de noix de coco, les gousses de riz...), la chitine, le chitosane et les matériaux argileux (bentonite, Kaolinite...)

Introduction général

(Ilhan Uzun.2006). Comparés aux charbons actifs, ces adsorbants naturels ont été toujours étudiés avec succès pour l'élimination des polluants des cours d'eau, spécialement pour les métaux lourds et les colorants réactifs.

Récemment, les recherches ont été orientées vers les produits chitineux, et en particulier, vers le chitosane qui apparaît le plus attractif économiquement dans le traitement des eaux usées (Arai. *et al.*1968), grâce à ses propriétés intrinsèques, son abondance et son faible coût. En plus, il est biodégradable et bio résorbable, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'élaboration d'un matériau à base de chitosane obtenues par des traitements chimiques qui passe par différentes voies :

D'abord par la déminéralisation de la chitine, la déproténisation puis la décoloration enfin la desacetylation du chitosane

Ce mémoire est structuré en deux parties :

1. Une partie théorique organisée en deux chapitres :

- Généralités sur la crevette et ses dérivés chitine et chitosane: nature, obtention, propriétés et applications.

- Une seconde partie qui donne un aperçu sur la pollution des eaux et leurs dépollutions selon les différents traitements les plus utilisés et qui détaille le phénomène de l'adsorption.

2. La partie expérimentale qui comporte aussi les résultats et discussions :

- La première étape de notre travail expérimental consiste à synthétiser le chitosane à partir des carapaces de crevettes. Le produit obtenu sera caractérisé par la spectroscopie infra rouge (IR).

- La deuxième étape consiste à l'étude de l'adsorption d'un colorant qui est le Bleu de Méthylène qui a été menée pour estimer la capacité d'adsorption de nos matériaux préparés au laboratoire dans la décoloration des effluents industriels.

Chapitre 01 :

La crevette rouge et ses dérivés

I. Généralités sur la crevette rouge

1. Données générales sur les Crustacés

Les Crustacés constituent l'une des classes de l'embranchement des Arthropode (Charpon, 1999), qui regroupe les animaux au corps segmenté dont chaque segment, relié aux autres par des membranes articulaires, porte une paire d'appendices articulés. Leur corps est enveloppé dans une cuticule tégumentaire chitineuse sécrétée par l'épiderme (Beaumont et Caissier, 1998).

Les crustacés se distinguent des autres classes (les Mérostomes, les Arachnides, les Myriapodes, les Insectes) par la présence de 2 paires d'antennes (Antennules et Antennes), par la possession de nombreux autres appendices et, chez ses représentants aquatiques, par des dispositifs comme les branchies pour extraire l'oxygène de l'eau. Comme tous les arthropodes, les crustacés possèdent des yeux à facettes, leur donnant un champ de vision très important (Grimes et al, 2004).

Le premier stade larvaire dit "nauplius", non segmenté, possède trois paires d'appendices céphaliques et un oeil médian. Il peut être libre et planctonique dès ce stade (famille des Pénéidés) ou, chez les espèces incubatrices, évoluer au sein de la membrane de « l'oeuf » jusqu'à des stades plus avancés. A l'éclosion apparaissent les larves "zoé" chez les Caridés, "mysis" chez les Homaridés, "métazoé" chez les Brachyours, etc. La larve évolue par des mues et une métamorphose pour conduire à la forme adulte.

Les 45 000 espèces connues qui composent la classe présentent une grande diversité de formes et de modes de vies : on les trouve en mer, en eau douce et dans le milieu terrestre. Elles sont libres et mobiles ou fixées sur un support inerte ou vivant. Certaines sont parasites ou commensales d'autres animaux (Charpon, 1999).

2. Présentation et identification de l'espèce

La crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) vit sur des fonds de vase très peu sableuse aux profondeurs de 400 à 600 mètres (Nouar, 2003). Cette espèce par sa qualité et son abondance ainsi que par sa grande valeur économique se trouve très recherchée sur les côtes algériennes. La crevette rouge *A. antennatus* est caractérisés par la présence d'une carapace de nature chitineuse sécrétée par l'épiderme et sert aussi d'exosquelette, elle est caractérisés par une teneur élevée en chitine , son corps divise en segments articulés, et une présence d'appendices articulés :les antennes ,les antennules, les mandibules(mâchoire antérieure),les maxilles(mâchoires

postérieurs) ,les maxillipèdes (patte mâchoires), les préiopodes, les ptéropodes et l’uropodes .(Kherraz,2006).



Figure 01 : Aspect général d’Aristeus antennatus (Risso, 1816)

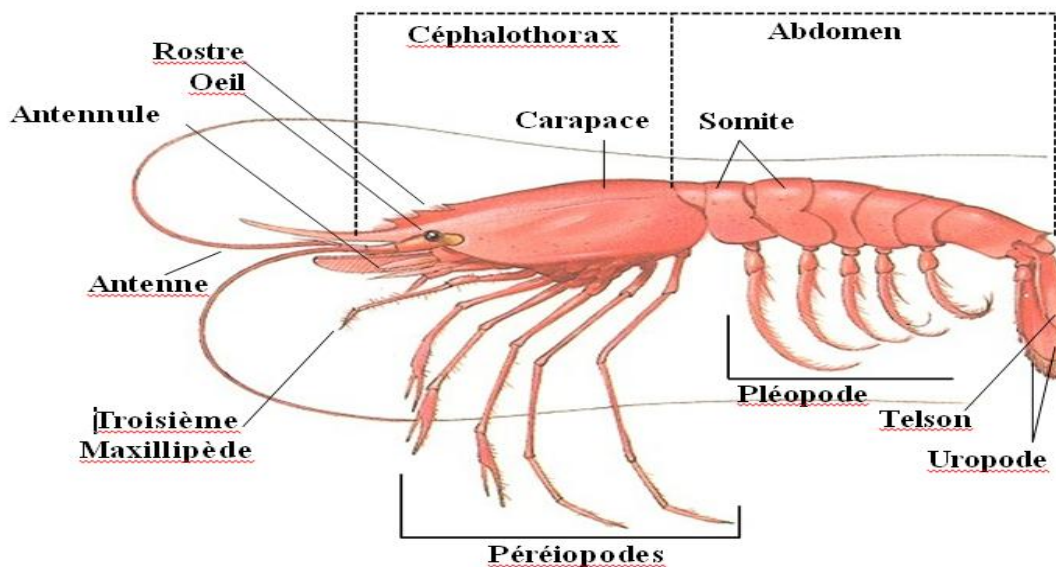


Figure 02 : Schéma représentatif de l’anatomie externe d’Aristeus antennatus (in Quero et Vayne, 2001).

3. Taxonomie et position systématique

Aristeus Antennatus fut décrite pour la première fois par (Risson, 1816), et nommée

Pneusantennatus comprise dans la famille des penaeidae (Rafinesque, 1815), et tient actuellement la position taxinomique décrite ci-dessous proposée par (Bowman et al.1982).

Tableau 01 : Tableau récapitulatifs des clés de détermination d'*Aristeus antennatus*.

Embranchement	Arthropodes
Sous-embranchement	Crustacés
Classe	Malacostracés
Sous-classe	Eumalacostracés
Super-ordre	Eucaridés
Ordre	Décapodes (Latreille, 1806)
Sous-ordre	Dendrobranchiata (Bate, 1888)
Super-famille	Penaeoïdés (Rafinesque 1815)
Famille	Aristaeidés (Wood-Mason, 1891)
Genre	<i>Aristeus</i> (Duvernoy, 1840)
Espèce	<i>Aristeus antennatus</i> (Risso, 1816)

4. Régime alimentaire et place dans la chaîne trophique

Les larves se nourrissent d'organismes planctoniques par filtration de l'eau. De caractère généralement benthique, cette crevette est détritivore, sa nourriture est principalement constituée de petits invertébrés (Crustacés, Polychète,...), d'algues mais, aussi, de déchets animaux. Pour la plupart elles sont capables de supporter des jeunes prolongés.

Toutes les espèces de crevettes semblent subir une forte prédation, exercée par un grand nombre d'animaux marins, essentiellement la Roussette, la Rai et le Merlu. Cette crevette se trouve donc à l'échelon secondaire ou tertiaire de la pyramide trophique.

5. Habitat et répartition générale

La répartition géographique de cette espèce, comprend tout le bassin méditerranéen et les côtes atlantique (Figure03). Elle fréquente les fonds de vases, de sables exploités essentiellement par les chalutiers (Grimes et *al*, 2004).

L'espèce *Aristteus antennatus* est une espèce démersal, qui vit sur des fonds de vase très peu sableux à *Isidella elongata* et *Funiculina quadrangularise* au-dessus de fonds vaseux de 80 à 1440 m ; plus commune entre 200 et 250m. Elle effectue d'importants déplacements (migration nyctémérale) passant de 80-650 m la nuit à 260-820 m le jour.

En Algérie, *A.antennatus* évolue au niveau du bord supérieur du plateau continental et du talus partir de 100 mètre de profondeur. Elle est fréquente et abondante entre 400 et 600 mètre de jour et 200 à 300 mètre de nuit (GRIMES et *al*. 2004).



Figure 03 : répartition géographique d'*Aristteus antennatus* (Risso, 1816).

II. Dérivés chitine et la chitosane

1. Historique.

La chitine a été découverte en 1811 par le français Henri Braconnot, qui a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé son comportement. La substance, résultat du traitement alcalin, a

pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler (Nugraha edhi Suyatama .2006).

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation grâce à leur abondance dans la nature et leurs

Ressources renouvelables (10 Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable (Ravi Kumar .2000)

2. Définition

Le chitosane est un polymère naturel de la famille des polysaccharides (Payet et *al.*2002) de structure linéaire, c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé (Baldwin. et *al.*1995). Le chitosane est un copolymère linéaire à arrangement aléatoires d'unité D-glucosamine et d'unités N-acétyl-D-glucosamine (Roberts.1992/.Rauch.2006), reliées par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) qui lui confèrent de bonnes caractéristiques filmogènes (Caroline Greuzet.2006). Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué (Jalal.Zoohuriaan.Mehr M. 2005).

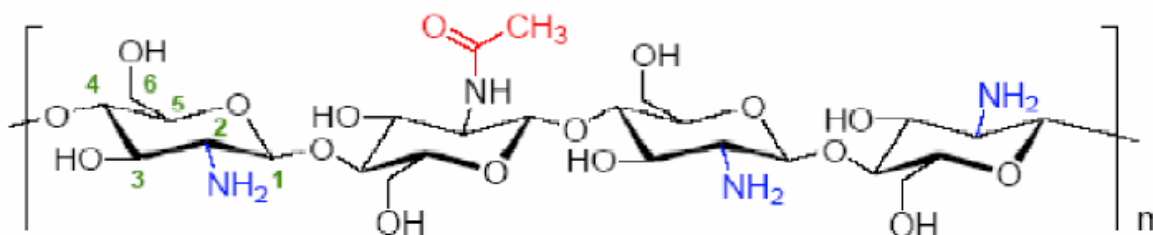


Figure 04 : Structure chimique du chitosane (Nugraha Edhi Suyatama 2006).

Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques.

3. Source de chitosane

Le chitosane est obtenu à partir de la chitine (poly N-acétyl-D-glucosamine). La chitine, deuxième biopolymère 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 α -chitosane est la forme la plus généralement obtenue de la chitine crustacée issue des coquilles de crabe et de crevette.

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 généralement beaucoup d'intérêt (Meera Gearge et *al.*2006).

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 05). La chitine et également le chitosane sont caractérisés par la fraction de groupements N-acétamide résiduel s'appelé degré d'acétylation, noté DA. Dans le cas du chitosane, on préfère utiliser le % de désacétylation, noté DD, qui correspond à la quantité relative de groupements acétylés retirés à la macromolécule de chitine lors de la préparation du chitosane (Rauchf.2006/Kuritak.2006). Les structures de la chitine et du chitosane sont donc caractérisées par la présence de groupements amine et de groupements acétamide (voir figure 05), auxquels ils convient d'ajouter la présence de nombreuses fonctions hydroxyles qui confèrent un fort caractère hydrophile notamment au chitosane. Les polymères de chitine et chitosane sont également caractérisés par les longueurs de leurs chaînes macromoléculaires ou leur masse moléculaire (MM), exprimée en poids (MW) ou en nombre(MN) (Blackwell.1973/ Sandford .2003).

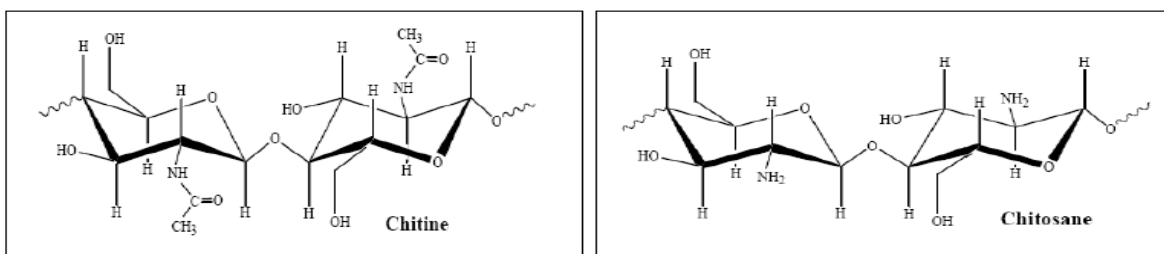


Figure 05: Structures de chitine et de chitosane

4. Préparation de chitosane

La production typique du chitosane à partir des carapaces des crustacés est composée généralement de quatre étapes de base : la déprotéinisation, la déminéralisation, la décoloration et la désacétylation (Meyer.1995/ Meyers .2003.1890-1894).

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, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH, K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , CaSO_3 , ou Na_3PO_4 , de concentrations de 0,1 à 5 mol/L. La solution d'hydroxyde de sodium (~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 heures à des températures (65- 100°C) (Nugraha edhi Suyatama.2006).

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. La durée du traitement acide dure jusqu'à 48 heures à la température ambiante (Nugraha edhi Suyatama.2006).

La décoloration : Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acides et alcalins (Meyers & Lee.1989). Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être levé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther (Dal Kyoung youn.2007), solution d'hypochlorite de sodium NaOCl (Meyers .No.H.K.S.P. & Lee.1989), peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Brine & AUSTIN 1981/ Moorjani . et al.1975) .etc.

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 (Brugnerotto. et al.2001).

Les quatre étapes citées ci-dessus sont souvent empiriques et varient avec le degré de minéralisation des carapaces, les saisons et les conditions de température (Muzzarelli.1998)

5. Les gels de Chitosane

Depuis plusieurs années ; les gels de chitosane ont suscité beaucoup d'intérêt suite à leur excellent potentiel d'utilisation dans les domaines alimentaires, pharmaceutiques, biomédicales et cosmétiques. En bref, un gel est défini comme un réseau tridimensionnel semi-solide incluant une phase liquide. La plupart des gels de chitosane sont non thermoréversibles et sont formés, soit de liens covalents, on parle de gels « chimiques », soit d'interaction de type hydrophobe et on les qualifie de gels « physiques » (Roberts.1992). Il existe donc une variété importante de système gélifiants basés sur le chitosane, certains de nature permanente, d'autres thermo ou pH réversible, et applicables dans divers domaines dépendant de leur nature et composition.

6. Modification du chitosane

Le chitosane se distingue de la cellulose par le fait que c'est un matériau beaucoup plus versatile et pouvant être modifié facilement. Il offre la possibilité de produire différentes formes physiques comme des solutions ; des billes de chitosane hydrogels (particules microsphères), des fibres et des films (figure 06).

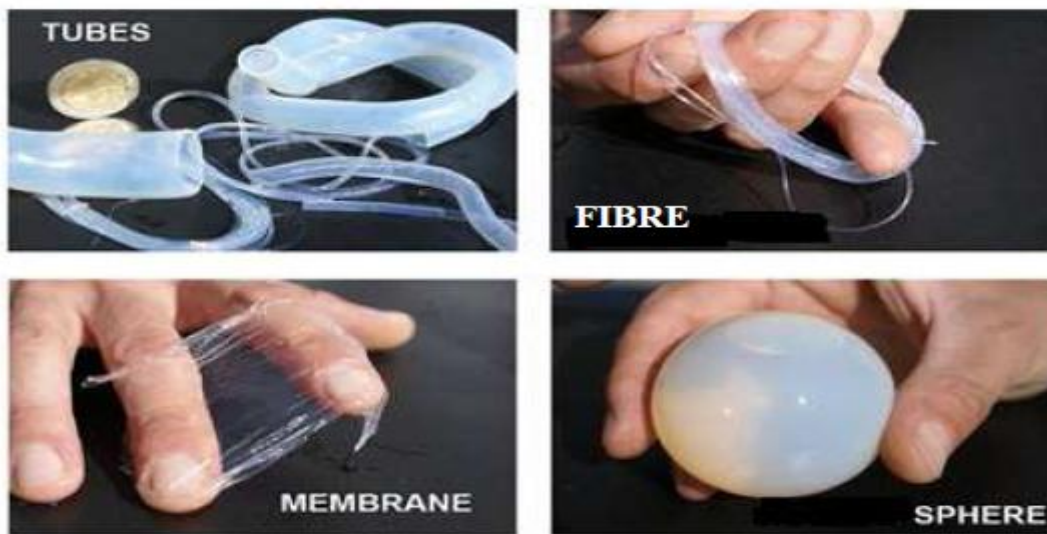


Figure 06 : Différentes formes de chitosane.

La présence des groupements amines et hydroxyles permettent des modifications chimiques et incluent, l'acylation, l'alkylation, la formation de base de Schiff, l'alkylation réductrice, la carboxyméthylation et la carboxyalkylation (Barbara.2005/ crini .2005).

7. Quelques applications du chitosane

Le chitosane est un biopolymère d'une importance croissante pour l'industrie et qui a des impacts significatifs sur la recherche et le développement dans des domaines aussi variés que la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement (Muzzarelli *et al.*, 2003). Nous présentons ici les plus prometteuses :

7.1. Traitement des eaux

La plus grande utilisation du chitosane est pour la coagulation / floculation et pour l'absorption de métaux lourds. Pour capter les métaux lourds en solution dans l'eau, il est souvent conditionné sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre, et il joue alors un rôle plus ou moins identique à celui des résines échangeuses d'ions (Crini *et al.* 2009 / Wu *et al.* 2010). Par rapport à ces dernières, les billes de chitosane ont le pouvoir de capturer les métaux lourds même dans des eaux salées, mais elles ont le défaut de ne pas être aussi sélectives vis-à-vis des métaux et surtout de ne pas être recyclables. Aussi, après un seul usage, peu importe le degré de contamination, elles doivent être entreposées ou traitées convenablement. De plus, leur résistance mécanique est plus faible que celle des résines synthétiques ou des zéolites. Actuellement, il se développe, surtout en Asie, toute une recherche pour contourner ces défauts en associant le chitosane à des absorbants classiques comme les argiles, l'alumine, les bentonites...etc. Le chitosane est aussi utilisé pour l'adsorption de colorants (Crini, 2008).

7.2. Agriculture

Le chitosane est reconnu principalement pour être un éliciteur de résistance contre les agents pathogènes chez les plantes (Benhamou *et al.* 1995). La présence de chitosane comme fertilisant accélère la croissance des plantes et améliore le rendement des cultures (Kumar, 2000). Le chitosane pourrait devenir l'engrais naturel et le pesticide du futur en tant que «bio-pesticide». En effet, l'enrobage de semences des céréales avec le chitosane leur permettent de résister aux attaques de champignons et de bactéries pathogènes (Rabea *et al.* 2003). De plus, le chitosane permet de conserver les aliments pour bétail et protège les animaux contre des problèmes bactériologiques ou viraux. Il permet également de lutter contre les infections respiratoires qui affectent les troupeaux bovins. Il peut être aussi appliqué sous forme de spray oculaire (Rabea *et al.* 2003).

7.3. Biomédical et pharmaceutique

Les nombreuses propriétés biologiques du chitosane (biocompatibilité, bioactivité...) en font un candidat de choix pour les applications pharmaceutiques, biomédicales et cliniques : agent antimicrobien, hémostatique, pansement cicatrisant... Il est également utilisé comme système de libération contrôlée d'agents thérapeutiques par voie orale, transdermique, oculaire et nasale (Chaussard., 2002). Il présente en effet de bonnes propriétés muco-adhésives et une absence de toxicité qui le prédisposent à des utilisations en thérapie génique et pour la vaccination (Bacon *et al.*2000).

7.4. Cosmétique

Le chitosane forme à la surface de la peau un film capable de fixer d'autres principes actifs pour la peau tels que des molécules hydratantes, des filtres solaires, des acides organiques...etc. La chitine présente des propriétés similaires. Cela fait d'eux de bons candidats pour des formulations de crèmes et de gels (Crini *et al.*2009 / Jarroux, 2011).

7.5. Alimentaires

L'application du chitosane dans le domaine alimentaire est très prometteuse à cause de sa biocompatibilité et sa non-toxicité. En 1992, le département de santé japonais a autorisé l'utilisation de la chitine et de ses dérivés notamment du chitosane en tant qu'ingrédient alimentaire fonctionnel. Ainsi, il a été utilisé au Japon dans des produits alimentaires grâce à ses effets diététiques (Jeon *et al.* 2002).

Les applications du chitosane dans le domaine agroalimentaire sont décrites par Crini (2009) : Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation).

Clarification, désacidification et détoxification on des boissons et des liquides alimentaires.

Activité antibactérienne (préservation des aliments) enrobage alimentaire.

Effet antioxydant (prévention de l'oxydation).

Ingrédient fonctionnel (agent fixateur, capacité prébiotique).

Formation de films (emballage).

Chapitre 02 :

Pollution et Dépollution

1. Pollution

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.). (Perineau. *al.* 1993).

Le dictionnaire Larousse définit La pollution comme une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels (à l'exemple des ordures ménagères). Et selon le comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement, La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets Physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature (Perineau . *al.* 1993).

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre (Perineau *al.* 1993).

1.1. Les différents types de pollutions

On peut classer la pollution en trois catégories :

Pollution physique : On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

Pollution chimique : Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables comme les colorants textiles, les détergents, les pesticides, etc.).

Pollution biologique : Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.).(Soutenance de mémoire de magister par asmaa bensoman sur la dépollution chitosane /bentonite 2014).

1.2. Origine de la pollution

L'origine de la pollution peut être humaine ou d'origine environnementale:

1.2.1. La pollution d'origine humaine

Les pollutions d'origine humaine, dites aussi anthropiques, ont de nombreuses formes qui peuvent être locales, culturelles, ponctuelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc. Cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement de polluants. Ce sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine, comme les émissions des pots d'échappement. Les déchets de produits de consommation courants (emballages, batteries usagées) jetés sans précautions dans l'environnement biophysique et dans l'environnement humain, constituent également une source de pollution très fréquente. Il peut aussi s'agir de phénomènes physiques (comme la chaleur, la lumière, la radioactivité, l'électromagnétisme, etc.), dont le caractère impur ou malsain est généralement relatif car dépendant de la dose, de la durée d'exposition, d'éventuelles synergies, etc. Il est relatif:

a. soit leur nature de « poison » pour l'homme ou l'environnement (exemple : mercure de la baie de Minamata ; smog londonien généré par la combinaison d'un phénomène climatique naturel et d'émissions causées par le chauffage urbain); par extension, le simple caractère désagréable, même sans danger, peut suffire à invoquer le qualificatif de pollution là où le mot "nuisance" est souvent préféré.

b. soit à leur nature tératogène (provoquant des malformations chez les nouveau-nés), même non associée à un caractère toxique.

c. soit à leur nature de perturbateur endocrinien.

d. soit en dépit de leur caractère non directement toxique pour l'homme et les êtres vivants, à leur capacité éventuelle à changer ou perturber le fonctionnement d'un écosystème ou de la biosphère, soit en détruisant la vie (exemple: insecticides) ou ses conditions (exemple : chlorofluorocarbones détruisant la couche d'ozone), soit au contraire en surfavorisant certaines expressions (exemple: nitrates ou phosphates agricoles, favorisant une flore

nitrophile au détriment des autres espèces, voire l'eutrophisation ou la dystrophisation des zones humides, baies marines, évoluant vers des zones mortes dans les cas les plus graves). Il peut aussi s'agir d'introduction d'espèces ou de pollution génétique pouvant perturber le fonctionnement des écosystèmes, c'est-à-dire l'introduction d'espèces ou de gènes dans un biotope d'où ils étaient absents ou de pollution par des gaz à effet de serre tels que le gaz carbonique ou le méthane(Encyclopédie.2009).

1.2.2. La pollution d'origine environnementale

La pollution d'origine environnementale peut être soit:

- a. la conséquence directe ou indirecte de catastrophes naturelles, tels que le volcanisme.
- b. liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires.
- c. la conséquence d'un captage d'eau potable par un animal qui ferait ses besoins à Proximité, ou qui serait mort et en décomposition dans l'eau.

1.3. L'impact des rejets textiles sur l'environnement

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants . Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour 'élimination des colorants des effluents industriels (Perineau *al.* 1993).

1.3.1 .Les dangers à cour terme

Il est nécessaire de traiter les effluents textiles car ils présentent des dangers à court terme:

- a. Eutrophisation : sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantités importantes peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes de cours d'eau et des eaux stagnantes.

b. Sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.(Manasah.1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c. Couleur-turbidité, odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration anormales.(Willmottet *al.*1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/l. en dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorantes ont la capacité d'interférer avec la transmissions de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes Aquatiques.

1.3.2. Les dangers à long terme

Les effluents textiles présentent des dangers à long termes :

a. La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (Ganech .1992). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- Les substituant halogènes augmente plus la persistance dans les colorants que

Les groupements alkyles,

- la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.

b. Bioaccumulation : si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que la concentration initiale dans l'eau.

c. Cancer : si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites (Brown.1992). Leurs effets mutagène, tératogène ou Cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous -produit d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (Culp et *al.*2002). leuco-dérivé pour les Triphénylméthanes (Santé canada.1999). Sous produits de chloration (SPD) : le chlore utilisé pour éliminer microorganismes pathogène réagit avec la matière organique pour former des Trihalométhanes (THM) (Mills et *al.*1998). Pouvant atteindre plusieurs centaines de µg/l. les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Zgheib.2009).

2. La dépollution

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques. Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques.

Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées (Hammami .2008).

2.1. Les différents types de dépollution

Il est nécessaire de traiter les eaux usées car il contient des quantités importantes en colorant et en métaux lourds

2.1.1. Les méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique (Loeh.1977/Andreozzi et al.1999). Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr (Gerhardt et al 2009), la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO5 > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO5/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert à mesurer la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration.

Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus,

Les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement.

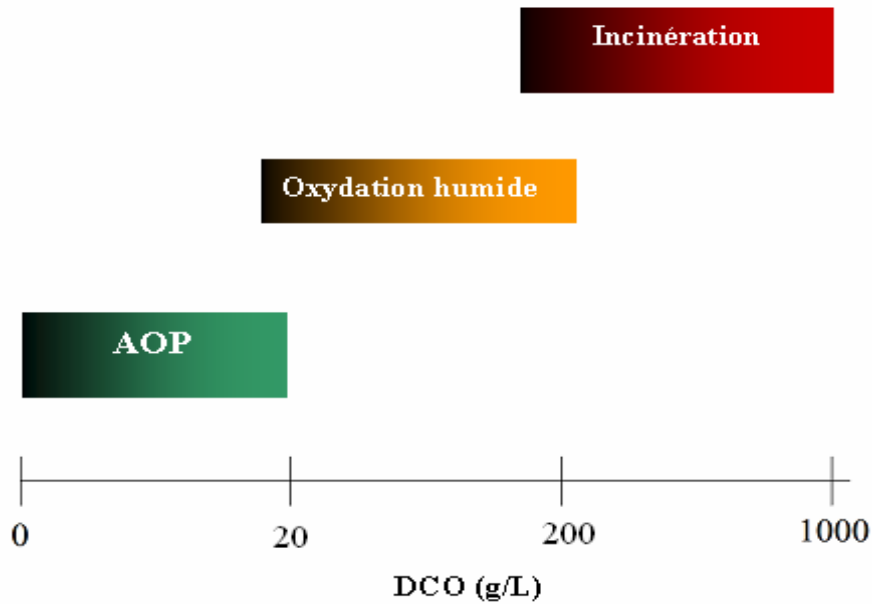


Figure 07: Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO (Pilon. 2005). (Perineau *al.* 1993).

Cependant, bien que les POA soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre la figure 1, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10 g l⁻¹ peuvent être traités par les POA. (Perineau *al.* 1993).

L'utilisation du matériel biologique par la phytothérapie ou la bioremédiation offre des techniques prometteuses pour la gestion des déchets soutenable (Brix.1993/Schinner. et *al.*1996). Le marécage construit planté avec des macrophytes sont des candidats potentiels pour le déplacement des polluants chimiques, et de quelques macrophytes émergentes sont efficacement employés pour traiter les eaux usées (*Phragmites australis*). Les macrophytes sont salutaires pour le traitement des eaux résiduaires principalement en raison de leur productivité élevée, assimilation nutritive et conditions favorables pour la prolifération des micro-organismes de sol. Tandis que les parties d'usines de surface a été amplement décrites (Wang. et *al.*2008), le rôle de la partie souterraine de ces usines est demeuré mal élucidé.

Il y a deux raisons principales d'expliquer ceci : d'abord, une étude concentrée sur la diversité large des micro-organismes, car elles ont le rôle principal dans la dégradation, et deuxièmement le rapport est complexe entre le système de racine des plantes et les micro-organismes. Cependant, les systèmes de racine des plantes jouent des rôles directs et indirects dans des processus de dépollution. Les racines de macrophyte agissent l'un sur l'autre avec les populations de micro-organisme de leur environnement environnant et stimulent leur activité (Sandermann.1992/Wang et al 2009). En outre, les plantes ont évolué les mécanismes de défense complexes en réponse au xenobiotics, qui a mené à la proposition du concept de «foie vert» par analogie avec le rôle de détoxification du foie chez les organisations animales. Par conséquent, le métabolisme du xenobiotics dans la rhizosphère n'est pas seulement le résultat des activités de la flore microbienne et de la faune. Brièvement, le métabolisme du xenobiotics dans les plantes est caractérisé par trois phases essentielles (Jung. et al.2003). La première étape (phase I) implique la transformation des produits chimiques par des enzymes telles que les peroxydases et le cytochrome Mono oxygénases P450. Cette phase (I) se produit dans le compartiment extracellulaire, dans la rhizosphère, et implique un réseau des oxydoréductases et des hydrolases qui transforme le xenobiotics pour faciliter leur prise dans des cellules. La phase II consiste en détoxification par des réactions de conjugaison et la phase III est le résultat du compartimentage et du stockage cellulaires de séquestré les produits chimiques. Comme l'exsudation des phénols qui agissent en tant que chélate (Walker. et al.2003) vers des métaux lourds (Wu.et al 2001/Marquez. et al.2009/Kabdasli et al.2000) ou mécanismes intracellulaires des plantes qui peut impliquer le balayage spécifique des espèces réactives de l'oxygène (ROS) souvent produites dans la présence du xenobiotics (Abdel-Halim . et al.2003).

2.1.2. Les méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique

- les procédés d'oxydation avancée.

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme.

- O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.

- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.

- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée (Hammami et *al.*2008).

2.1.3. Les méthodes physico-chimiques

a) L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant.

Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur le charbon actif présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques et les pesticides, les substances humiques, les PCB, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeurs. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations. Ces principaux inconvénients dans la compétition pour l'adsorption entre

molécules de taille différentes et le prix relativement élevé des matériaux (Ferndon . et *al.*1998).

3. Le phénomène d'adsorption

3.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption (à ne pas confondre avec l'absorption) est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et encore si la taille des grains est d'autant plus faible. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface (Ferndon .et *al.*1998).

3.2. Importance de l'adsorption

Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel l'or soluble dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance cristalline (Ferndon. ,et *al.*1998).

3.3. Modes d'adsorption

L'adsorption ne se limite pas sur les surfaces solides, mais elle peut se produire aussi sur les surfaces des liquides. Ce phénomène joue un rôle très important dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes...). La surface d'un liquide est homogène par nature, mais sa forme est facilement modifiable. La résistance qu'elle oppose est une mesure de tension superficielle du liquide. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle (Encyclopedia.1999) Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorption telle la nature du milieu environnant, le type d'adsorbant, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbat ainsi que la température. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption : physique et chimique.

3.4. Modèles d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite :

a) **Modèle de Freundlich** : Qui relie la pseudo-concentration de la surface du solide à la concentration dans la phase poreuse fluide (Freundlich..1926). Ce modèle est facilement applicable; il permet de calculer de façon satisfaisante la capacité d'adsorption des corps poreux (Umpleby . et *al.*2001).

b) **Modèle de Langmuir**: Il s'applique de façon simple et satisfaisante dans de nombreuses situations expérimentales (Langmuir.1918). Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses lesquelles sont :

Tous les sites d'adsorption sont identiques, c'est-à-dire que les sites ont la même activité. Il n'y a pas d'interactions entre deux molécules adsorbées sur deux sites voisins.

L'adsorption progressive des molécules ne modifie pas les interactions adsorbat –adsorbant mises en jeu dans les fixations ultérieures.

L'adsorption se fait en monocouche seulement.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption (Avom. et *al.*2001).

c) **Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)** (Brunauer. et *al.*1938): Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes :

La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.

La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

4. Les différents dépolluants

Il existe différents dépolluant soit des dépolluants naturelles soit des dépolluants artificiels parmi les dépolluants artificiel on peut citer le charbon actif.

4.1. Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface (Vilan. et *al.*2007). Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction des précurseurs (matériau de départ) et de la méthode d'activation Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grains, poudre, ou fibre (pouvant se présenté sous forme de tissu ou feutre).

4.2. Les dépolluants d'origine naturelle

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants.

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désigne une variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, cellulose, les hémicellulose, la lignine, les tanins, les pectines, etc...les biosorbant sont disponible généralement au niveau d'exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation. (Vilan. et *al.*2007).

Tableau 02 : comparaison des capacités d'adsorption de biosorbants.

Adsorbant	Polluant adsorbé (masse molaire en mol.g ⁻¹)	Capacité d'adsorption mmol.g ⁻¹ (mg.g ⁻¹)	Référence
Perlite (argile)	bleu de méthylène (373,9)	0,49 (181,7)	Dogan <i>et al.</i> (2000)
biomasse (algue <i>Gelidium</i>)	bleu de méthylène (373,9)	0,46 (170,9)	Vilar <i>et al.</i> (2007)
biomasse (algue <i>Ulva lactata</i>)	bleu de méthylène (373,9)	0,10 (37,4)	Sikaily <i>et al.</i> (2006)
biomasse (algue <i>Sargassum</i>)	bleu de méthylène (373,9)	0,60 (224,3)	Rubin <i>et al.</i> (2005)
biomasse (fibre de palme)	bleu de méthylène (373,9)	1,97 (671,8)	Ofomaja (2007)
chitosane réticulé chimiquement	remacryl red (426)	0,60 (255,6)	Lazaridis <i>et al.</i> (2007)
chitosane	basic blue 3G (359,18)	0,31 (109,9)	Kyzas <i>et al.</i> (2008)
chitosane réticulé chimiquement	bleu de méthylène (373,9)	0,053 (20)	Annadurai <i>et al.</i> (1999)
billes d'alginate	phénol (94)	0,22 (21,0)	Jodra <i>et al.</i> (2003)
billes d'alginate	acide p-toluidique (136)	0,002 (0,32)	Park <i>et al.</i> (2004)
billes d'alginate	4-nitrophénol (139,1)	0,69 (96,0)	Peretz <i>et al.</i> (2008)

Pour les biosorbants, les résultats peuvent varier de façon importante en fonction de la forme du sorbant (billes, chaînes de polymères individuelles...), de la nature chimique et de la charge des sites actifs (sites carboxylate de l'alginate, sites amine et alcool du chitosane...) et de la densité de sites par unité de masse. La capacité d'adsorption est enfin sensible à la quantité d'eau et de matériaux non actifs présents dans le sorbant, ceux-ci l'alourdissant sans contribuer à l'adsorption, ce qui fait baisser le rendement théorique en proportion.

Dans le cadre de notre travail, le bleu de méthylène a été choisi comme adsorbat car il représente un des colorants types qui peuvent être rejetés dans les effluents industriels et donc l'étude de son élimination par la méthode d'adsorption constitue une source de connaissances non négligeables pouvant être généralisées à d'autres colorants. En général, les colorants de synthèse présentent un aspect pratique et économique plus attractif mais également une source de pollution plus importante. Les colorants de synthèses, toxiques pour la plus part, sont largement utilisés dans l'industrie du textile. Ces substances sont classées en deux familles, les colorants solubles et insolubles dans l'eau. Les premiers sont néfastes pour

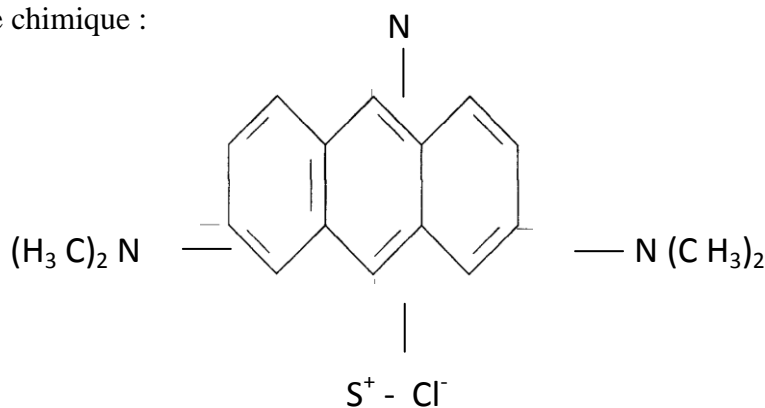
l'environnement, car les traitements classiques n'assurent pas une épuration satisfaisante, des eaux ayant servi dans les bains de teinture. C'est pourquoi une nouvelle méthode de traitement de colorants en milieu aqueux a été adoptée. Cette méthode a montré son efficacité dans la dégradation des composés organiques toxiques très difficilement dégradables; c'est un procédé d'élimination par les produits de la mer tel que les carapaces et les appendices des crevettes considérés comme déchets solides. Il s'agit donc d'un matériau synthétisé au laboratoire à base de carapaces de crevettes et de leurs appendices qui présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes classiques d'épuration des eaux; c'est un dispositif simple, facile à réaliser et de coût de revient moindre. Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé publique. Un problème crucial lié à l'environnement est l'élimination de la couleur. Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leur structure complexe et de leurs propriétés xéno- biotiques. La présence des colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

Le bleu de méthylène est un antiseptique à faible action bactéricide et fongique, c'est un antidote contre l'empoisonnement à l'ammoniac et au nitrate. C'est aussi un anti-stress, une goutte, lors de l'introduction de nouveau poissons, peut éviter l'apparition de maladies dues au stress (nous remarquons que lors du stress des points blancs apparaissent sur le poisson). (G. Charlot «Dosages absorptiométriques des éléments minéraux »). On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution dont voici quelques caractéristiques:

Synonymes : Chlorure de méthylthionium ou thiazine.

Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$, XH_2O X = 2 ou 3

Formule chimique :



Masse moléculaire:	319,86 g/mol (anhydre)
Odeur :	presque inodore
Température de fusion:	environ 180°C
Masse volumique:	400 - 600 kg/m ³
Solubilité dans l'eau (à 20 °C):	environ 50 g/L

Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène: 130 Å²

Le bleu de méthylène est utilisé spécialement dans les décors de pierres calcaires ou à ternir certains graviers brillants. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et les points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. Il est largement utilisé dans le domaine du textile comme colorant. Il est souvent présent dans les eaux de rejets pouvant donc polluer l'environnement.

La dose limite à ne pas dépasser est de 0,15 à 0,2 mg par litre. La dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente; ce qui le rend un produit peu dangereux à manipuler. La toxicité aiguë: 1180 mg/kg. Autres informations toxicologiques: L'ingestion de quantités élevées provoque l'apparition d'irritation des voies respiratoires. Dans des conditions de manipulation appropriées un danger n'est cependant pas probable.

Chapitre 03 :

Partie expérimentation et Résultats discussions

1 .Prétraitement des échantillons

Dans notre étude, nous avons utilisé comme espèce la crevette rouge *Aristeus antennatus* (Fig08.), espèce très demandée dans les restaurants et les pêcheries Mostaganémoise. L'échantillon a été récupéré sous forme de déchets dans différents restaurants de la ville de Mostaganem, Ces crevettes sont généralement pêchées dans la zone de l'ouest Algérien.



Figure 08 : déchet de la crevette (carapaces, têtes et appendices).

Les coproduits de la crevette utilisés lors de cette étude sont constitués principalement par la tête entière et les carapaces et l'appendice obtenus après décortication des crevettes (Fig08). Ensuite, ils sont lavés, séchés à température ambiante et broyer à l'aide d'un broyeur pour obtenir une poudre. (fig09.)



Figure 09: Traitement d'échantillons au niveau de laboratoire.

2. Préparation de l'adsorbant

2.1. Traitement chimique

a) Déminéralisation

La déminéralisation est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation constante 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. Les carapaces sèches en poudre sont traitées avec 1 N HCL et le rapport du solide au solvant est de 1:10 (p/v), c'est-à-dire 1 g de carapaces en poudres pour 10 ml de solvant, sous agitation constante, pendant 12 heures, à température ambiante. Le produit ainsi obtenu est lavé par l'eau du robinet plusieurs fois à la neutralité du pH, ensuite séché à l'étuve à 30 °C pendant une nuit.



Figure 10 : Déminéralisation et Filtrage.

b) Déprotéinisation :

La déprotéinisation est fait par traitement à NaOH 2,5N au ratio 1:10 (p/v), c'est-à-dire 1 g de produit déminéralisé sec pour 10 ml NaOH 2,5N, à 70 °C, pendant 6 heures. La chitine retenu est lavé en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité. La chitine ainsi obtenu est séchée à l'étuve à 30°C pendant une nuit.



Figure 11 : Déprotéinisation et Filtrage.

c) Décoloration :

Le blanchiment de la chitine est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants tel que : le H_2O_2 (2,5N) en masse dans un rapport 1/10 (solide /liquide; g/ml) à une température de 30 °C, pendant 3 heures. Le mélange est ensuite filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les composants restants afin d'obtenir un milieu neutre. La chitine est et ensuite séchée à l'étuve à une Température de 30 °C, pendant une nuit.



Figure 12 : Décoloration et Filtrage.

d) Déacétylation :

Le chitosane est obtenu par déacétylation de la chitine. 10g de chitine est chauffée à 60°C, dans une solution de NaOH concentrée à 50 %, selon un ratio (p/v) de 1:20, pendant au moins 8 heures. Le chitosane produit est ensuite filtré et lavé afin d'éliminer la soude résiduelle et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité, puis étuvés à 30 °C pendant une nuit.



Figure 13 : Aspect du chitosane après désacétylation. NaOH à 50%.

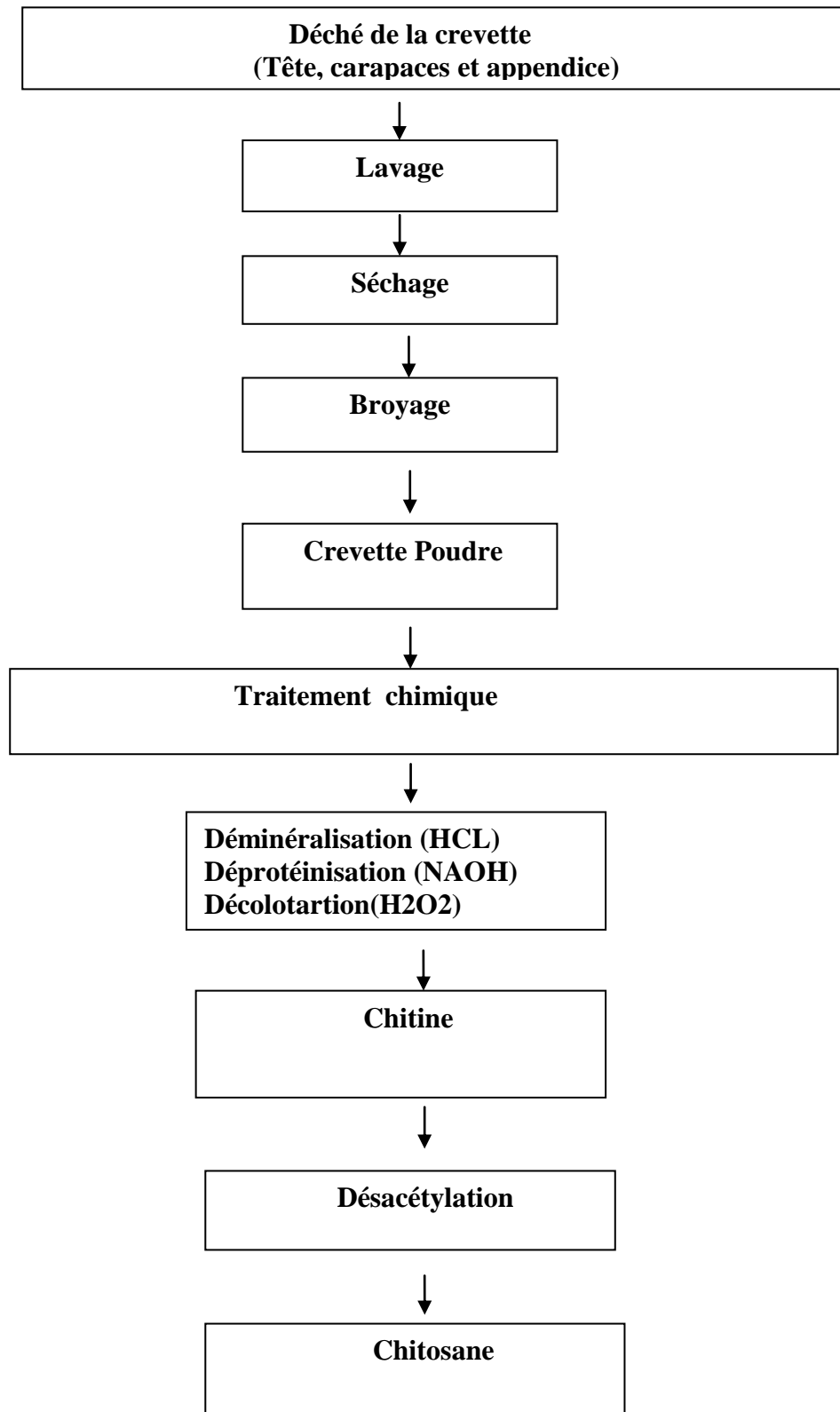


Figure 14: Schéma du protocole de préparation du chitosane

3. Analyse FTIR

3.1. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » (Sophie.2004). En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible, il observa une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres.

3.2. Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^3 m^{-1} .

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

3.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption » (Sophie. 2004).

3.4. Protocol experimental

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans du KBr, 0,005 g d'échantillon sont mélangés à 0,995 g de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur .

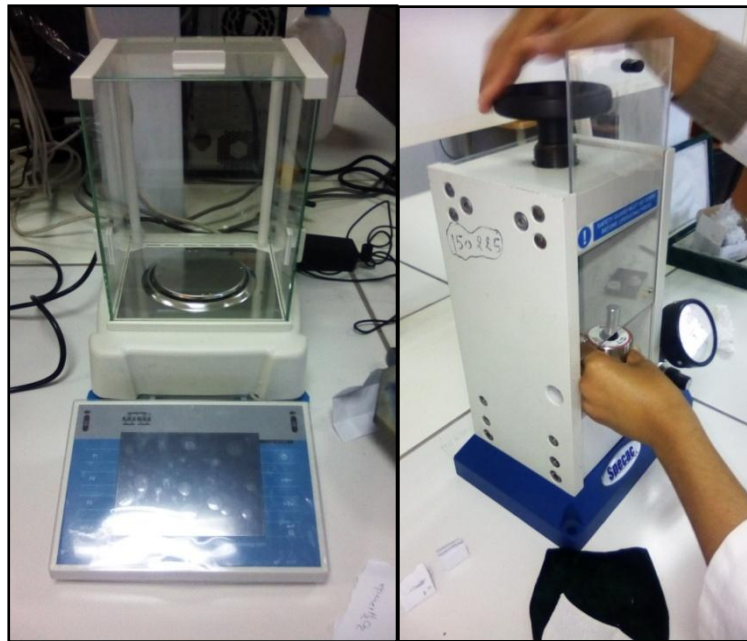


Figure 15 : Les appareils utilisés pour la réalisation des pastilles

3.5. Discussion des spectres infrarouges des crevettes avec protéines et des spectres infrarouge de crevettes sans protéines

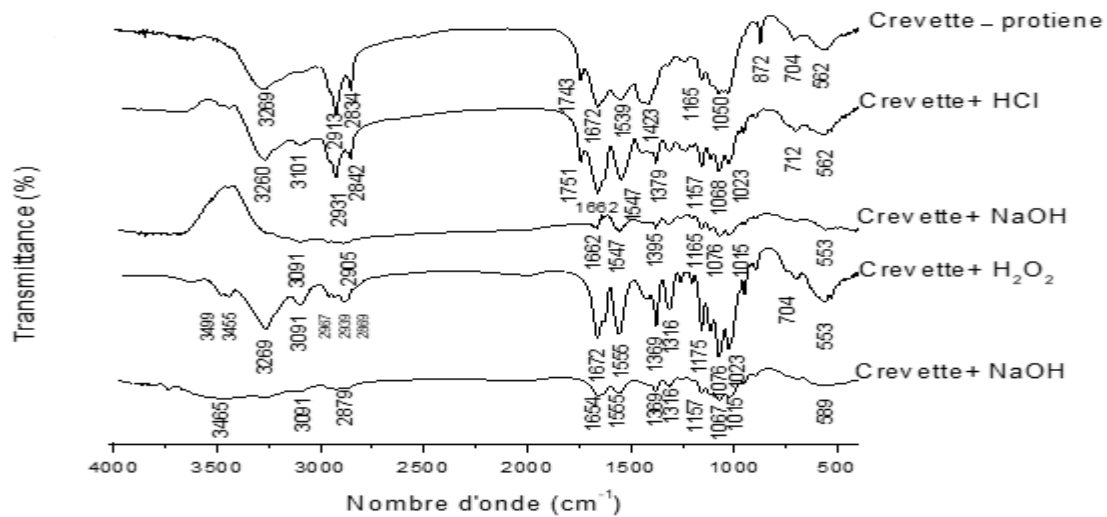


Figure 16 : Représentant le spectre infrarouge du matériau à base de crevettes sans protéines

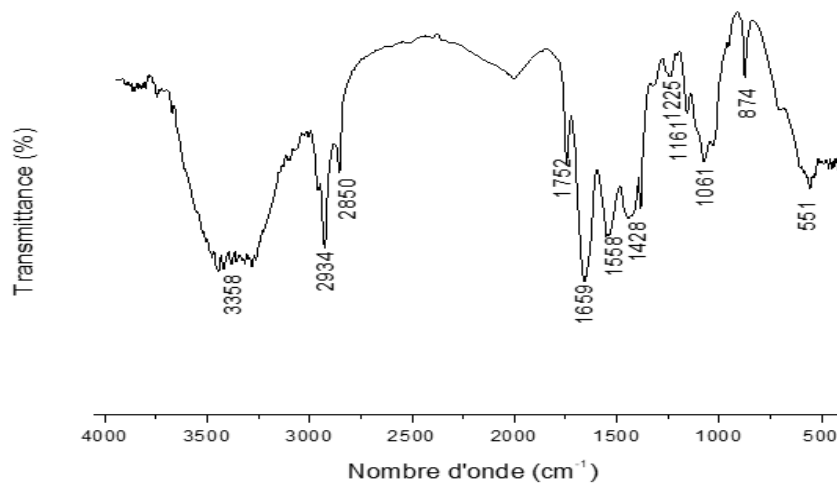


Figure 17: Représentant le spectre infrarouge du matériau à base de mélange de crevettes avec protéines.

Les principales bandes qui apparaissent sont:

- Une bande d'absorption vers 3460 cm^{-1} qui correspond au groupement hydroxyle et N-H.
- Une bande d'absorption vers 2926 cm^{-1} qui correspond à l'élongation aliphatique de CH.
- Une bande d'absorption vers 2887 cm^{-1} correspond au groupement CH_2 .
- Une bande d'absorption vers 1661 cm^{-1} correspond à l'amide I et l'élongation de $\text{C}=\text{O}$
- Une bande d'absorption vers 1564 cm^{-1} correspond à l'élongation de N-H et déformation de groupe d'amine II.
- Une bande d'absorption vers 1382 cm^{-1} correspond au groupement CH_3 .
- Une bande d'absorption vers 1150 cm^{-1} correspond au groupement C-O-C
- Une bande d'absorption à 1425 cm^{-1} correspond à vibration de déformation des liaisons -OH et -CH.
- Une bande d'absorption à 1382 cm^{-1} caractéristique des groupements C-O-H.
- Deux bandes d'absorptions à 1155 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de C-O-C.

Le spectre de la chitine montre des bandes dans la région $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ appelée région sensible à la structure.

La différence :

Les bandes du spectre IR de crevette plus protéine sont plus intenses que les bandes du spectre de crevette moins protéine, cela s'explique que la quantité des groupements fonctionnels dans le spectre de crevette plus protéine est plus grande que dans le spectre de crevette moins protéine ce

à qui a permis la fixation de plus grand nombre de molécule d'adsorbat à la surface de notre adsorbant.

4. Adsorption du BM

Nous avons étudié l'adsorption du BM par le matériau préparé à base de poudre de crevettes avec et sans protéine, nous n'avons pas pu utiliser le matériau du chitosane obtenu vue la quantité minime obtenu qui est de 5g pour 100g initialement utilisé. Le choix a été porté sur le BM, d'une part pour son caractère polluant et nocif sur l'environnement et d'autre part, le BM constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des matériaux préparés au laboratoire.

4.1. Établissement de la courbe d'étalonnage du BM

Une courbe d'étalonnage a été établie, pour le colorant du bleu de BM. La méthode à suivre consiste à préparer d'abord la solution mère I (SMI) de concentration 1g/L à partir de laquelle nous avons préparé une solution mère II (SMII) de concentration 50mg/L, de cette solution toute une gamme de solutions du BM de concentrations bien déterminées ont été préparé par dilution à l'eau distillée dans des fioles de 50 ml et ensuite analysées par spectrophotométrie afin de déterminer leurs absorbance qui nous permettrons d'établir la courbe d'étalonnage du BM.

Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau 03 et représentés graphiquement sur le Figure 18.

Tableau 03 : Etablissement de la courbe d'étalonnage du BM.

Absorbance	0	0,080	0,121	0,155	0,219	0,273	0,286	0,320	0,401	0,440	0,514
C (µmol/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

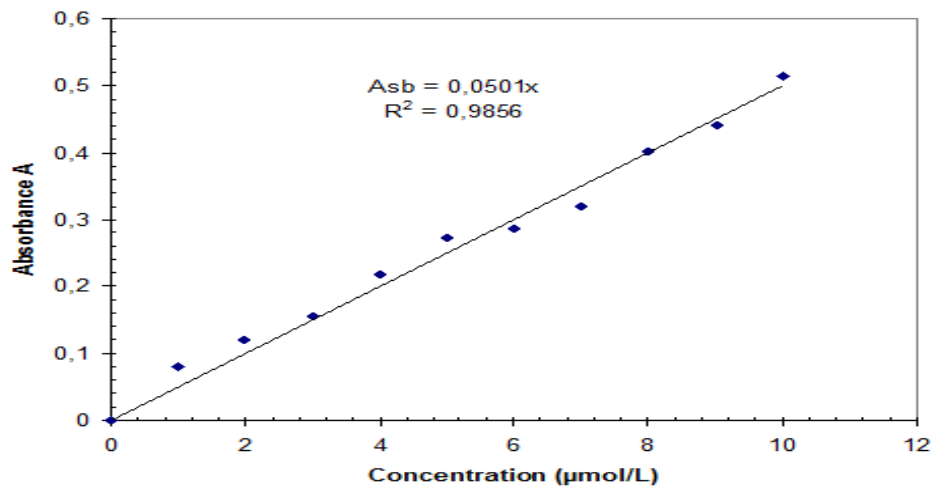


Figure 18 : courbe d'étalonnage du BM

5. Adsorption du BM par le matériau à base crevette avec protéine et crevette sans protéine

Dans cette partie, nous allons étudier la biosorption du BM dans la solution simple, pour cela il faut étudier l'effet de quelques paramètres tels que le temps, la dose, le pH et la température sur la biosorption par notre matériau préparé au laboratoire.

a) Préparation de la solution mère I (SMI)

Une solution mère (SMI) a été préparée en pesant 1g du BM mis dans une fiole de 1000 ml et complété avec de l'eau distillée, la concentration correspondante est de 1000 mg/L.

b) Préparation des solutions filles

A partir de la solution (SMI), des étalons avec deux concentrations allant de 10 et 20 mg/L ont été préparés. Chaque solution a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 665 nm, qui a été déterminée par balayage.



Figure 19: Préparation des solutions filles.

5.1. Application de matériau à base de la crevette avec protéine

5.1.1. Les facteurs influents sur l'adsorption

a) Effet de temps

Mode opératoire :

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre nécessaire de la biosorption par le matériaux à base de crevette avec protéine , des volumes de 25 ml prélevés de la solution du BM de concentrations choisies arbitrairement qui ont été mis en contact avec une dose 0,1g déterminée d' adsorbants utilisé et laissé sous agitation pendant des temps différents allant de 30minutes jusqu'à 360 minutes, à température ambiante. On a étudié deux concentrations qui sont de (10mg/L et 20mg/L). La centrifugation a été effectuée à 4000 tr/min pendant 30 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

L'influence du temps de contact sur le taux d'élimination est illustré sur les tableaux suivants :

Tableau 04 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par crevette avec protéine (C=10mg /L)

temps (mn)	ABS	Ceq(mg/l)	x/m (mg/g)	taux élimination(%)
30	0.455	8.92156863	7.76960784	10.78431373
60	0.393	7.70588235	8.07352941	22.94117647
120	0.265	5.19607843	8.70098039	48.03921569
180	0.239	4.68627451	8.82843137	53.1372549
240	0.217	4.25490196	8.93627451	57.45098039

Tableau 05 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du BM par crevette avec protéine (C=20mg/L)

Temps (mn)	ABS	Ceq(mg/l)	x/m (mg/l)	taux élimination(%)
30	0.697	13.66666667	16.58333333	31.66666667
60	0.666	13.0588235	16.7352941	34.70588235
120	0.621	12.1764706	16.9558824	39.11764706
180	0.604	11.8431373	17.0392157	40.78431373
240	0.548	10.745098	17.3137255	46.2745098

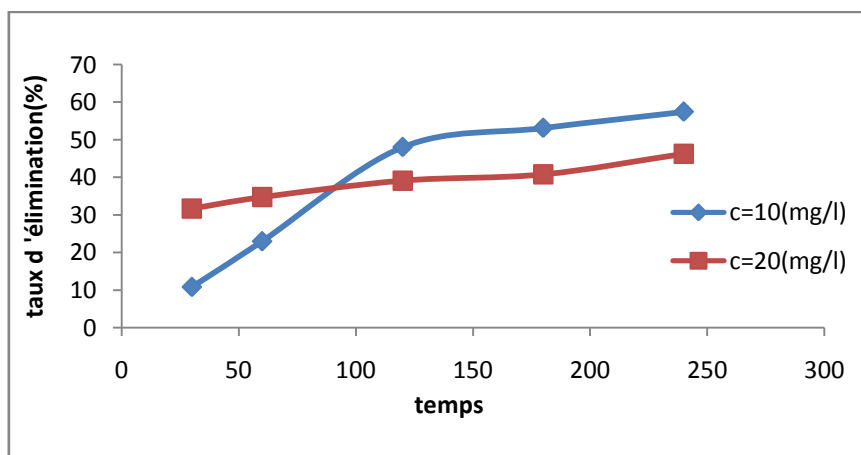


Figure 20: Représentation graphique du temps d'équilibre de la biosorption du BM par le biosorbant à base de carapaces de crevette avec protéine.

De ces résultats obtenus nous pouvons conclure que pour la biosorption du colorant BM, le temps nécessaire est de quatre heures. Le taux d'adsorption le plus important se situe au environ de quatre heures. Désormais le temps d'équilibre pour la biosorption est fixé à quatre heures.

b) Effet de la dose

Mode opératoire :

Dans le but d'étudier l'influence de la dose du biosorbant sur la capacité de la biosorption, du BM, nous avons introduit dans une série de béchers 25 ml de la solution de BM concentrations (10mg/L et 20mg/L) et différentes masses de carapaces de crevette avec protéine : 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 gramme successivement. L'ensemble est agité pendant quatre heures puis centrifugé et analysé avec l'appareil de spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 6 et 7 et représentés graphiquement sur la figure 21.

Tableau 06 : Effet de la dose sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de crevette avec protéine (C=10mg/L).

La dose (g)	ABS	Ceq(mg/l)	x/m (mg/g)	taux élimination(%)
0.05	0.472	9.25490196	7.68627451	7.450980392
0.1	0.437	8.56862745	7.85784314	14.31372549
0.2	0.345	6.76470588	8.30882353	32.35294118
0.3	0.259	5.07843137	8.73039216	49.21568627
0.4	0.245	4.80392157	8.79901961	51.96078431

Tableau 07: Effet de la dose sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de corvette avec protéine (C=20mg/L).

La dose (g)	ABS	Ceq(mg/l)	x/m (mg/g)	taux élimination(%)
0.05	0.881	17.2745098	15.6813725	13.62745098
0.1	0.795	15.582353	16.1029412	22.05882353
0.2	0.533	10.4509804	17.3872549	47.74509804
0.3	0.461	9.03921569	17.7401961	54.80392157
0.4	0.456	8.94117647	17.7647059	55.29411765

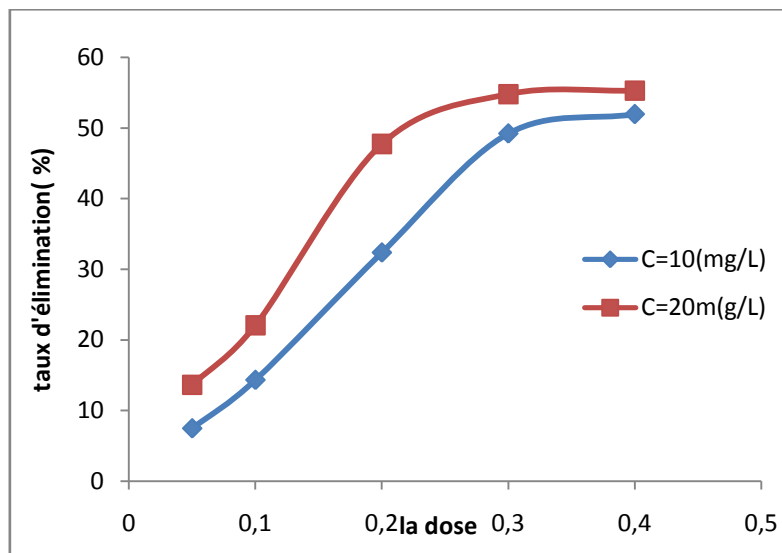


Figure 21 : Représentation graphique de l'effet de la dose du biosorbant à base de crevette avec protéine, pour la biosorption du BM (C=10 et 20mg/L)

D'après cette étude, nous remarquons que plus la dose augmente plus le taux d'élimination augmente aussi et de ce fait nous avons fixé la dose à 0.3g/L.

Désormais d'après l'étude de la dose une dose de 0.3g/L est fixée et ceux d'après les résultats obtenus

c) Effet du pH

Mode opératoire :

Le PH signifie le potentiel d'hydrogène. C'est la mesure qui nous permet de déterminer si une solution est acide ou alcaline. Le pH influe sur la biosorption du fait de la nature de

l'absorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur du pH.

Afin d'étudier l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption, nous avons introduit dans une série de béchers 25 ml de la solution de BM de concentrations (10mg/L et 20mg/L). Le pH de la solution initiale varie et se situe entre une gamme qui s'étend à partir de pH 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12, obtenu par l'ajustement dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'acide chlorhydrique (HCl) aux quelles on a ajouté une dose de 0,3 g du matériau à partir des carapaces de crevettes avec protéine. Le mélange est agité pendant quatre heures à la température ambiante, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Tableau 08: Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'adsorbant synthétisé à base de crevette avec protéine (C=10mg/L)

pH	ABS	Ceq(mg/l)	x/m (mg/g)	Taux élimination %
02	0.246	4.82352941	8.79411765	51.76470588
04	0.157	3.07843137	9.23039216	69.21568627
06	0.126	2.47058824	9.38235294	75.29411765
6.05	0.124	2.43137255	9.39215686	75.68627451
08	0.111	2.17647059	9.45588235	78.23529412
10	0.099	1.94117647	9.51470588	80.58823529
12	0.08	1.56862745	9.60784314	84.3137254

Tableau 09 : Effet du pH sur l’adsorption du BM par l’adsorbant à base de crevette avec protéine (C=20mg/L).

PH	ABS	Ceq(mg/l)	X/m (mg/g)	Taux élimination %
02	0.46	8.47058824	17.8823529	57.64705882
04	0.432	8.37254902	17.9068627	58.1372549
06	0.427	8.35294118	17.9117647	58.23529412
6.05	0.426	8.19607843	17.9509804	59.01960784
08	0.418	7.8627451	18.0343137	60.68627451
10	0.401	2.84313725	19.2892157	85.78431373
12	0.145	00	20	100

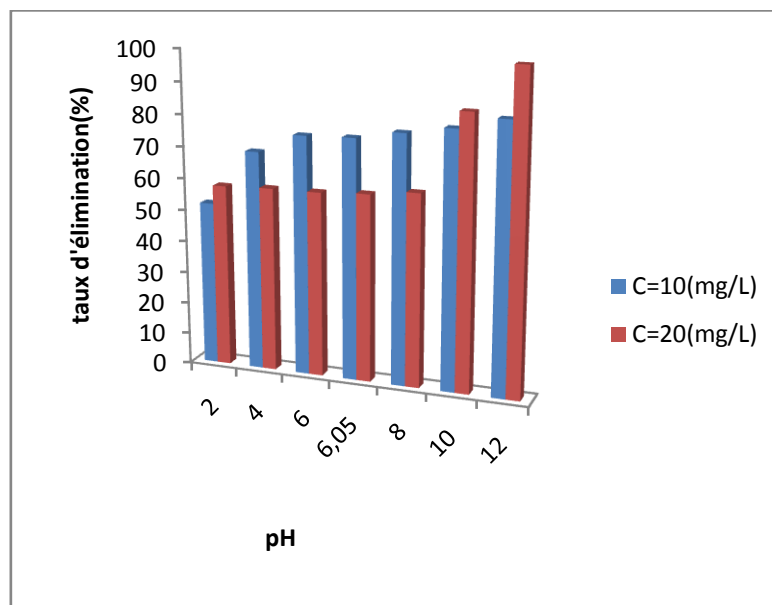


Figure 22 : Représentation graphique de l’histogramme de l’effet de pH sur Le biosorbant à base de crevette avec protéine, pour la biosorption du BM (C=10mg/l et C=20mg/L).

Nous constatons d’après les résultats obtenus résumés dans l’histogramme précédents que le taux d’élimination le plus important se situe au pH 12, ce qui signifie que la biosorption du BM est importante et significative au pH basique. L’ensemble des travaux qui suivent seront effectués selon un pH basique fixé à 12.

d) Effet de la température

Mode opératoire :

Afin d'étudier l'influence de la température pour la biosorption du BM par le matériau préparé à base de carapaces de crevettes avec protéine, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration du BM (10mg/l, 20mg/l), ajusté au pH 12 auxquelles nous avons ajouté une masse de biosorbant déjà cité (0.3g), ces derniers sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé de quatre heures puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 10 et 11, et représentés graphiquement sur la figure 23.

Tableaux 10: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du BM par la biomasse à base de crevette avec protéine (C=10mg/L).

Température	ABS	Ceq(mg/l)	x/m (mg/g)	Taux élimination(%)
25	0.466	9.1372549	7.71568627	8.62745098
30	0.42	8.23529412	7.94117647	17.64705882
40	0.418	8.19607843	7.95098039	18.03921569

Tableau 11: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du BM par la biomasse à base crevette avec protéine (C=20mg/L).

Température	ABS	Ceq(mg/l)	x/m (mg/g)	Taux élimination(%)
25	0.696	13.6470588	.16.5882353	31.76470588
30	0.509	9.98039216	17.504902	50.09803922
40	0.49	9.60784314	17.5980392	51.96078431

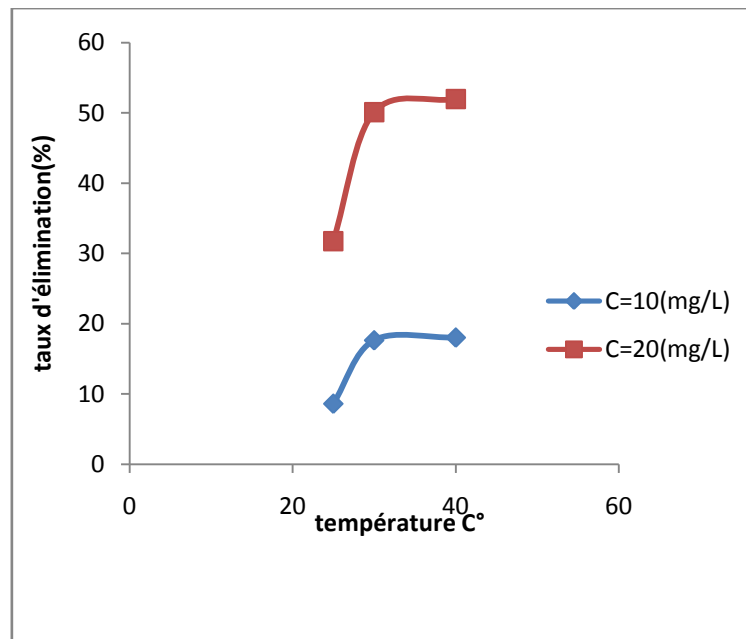


Figure23 : Représentation graphique de l'effet de la température pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de carapaces de crevettes avec protéine.

Cette étude a permis de constater que la température a un effet sur la biosorption du BM puisque au fur et à mesure qu'on augmente la température, le taux d'élimination et la capacité de biosorption augmentent comme il est exprimé dans le graphe précédemment cité. De ce fait le suivi de cette expérience est fixé à la température 40°C.

En conclusion l'étude des différents paramètres cités ultérieurement, a permis de déterminer le temps d'équilibre qui se situe aux alentours de quatre heures et une dose de l'ordre de 12g/L et d'un pH basique égale à 12 et enfin une température qui est fixée 40°C. Ces résultats seront maintenus pour établir la suite de notre étude.

5.1.2. Isotherme de biosorption du MB

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu: adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

L'intérêt principal de la modélisation mathématique des isothermes d'adsorption réside dans la possibilité d'obtenir du coefficient de référence, indicateur, et caractéristique du processus d'adsorption, qui est généralement comparés aux valeurs obtenues pour différents systèmes colorant/adsorbant, (Giles.C.H, et al.1960).

Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L). On calcule ensuite la quantité adsorbé (x/m) est déterminée par les équations : Langmuir, Frundlich et B.E.T. est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V \text{ où}$$

C_0 : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

M : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

Mode opératoire :

Dans une série de flacons, on introduit successivement 12g/L de matériau (crevette avec protéine) et 25 ml des solutions filles de concentrations différentes allant de 20mg/L jusqu'à 1000mg/L de BM ajustées au pH 12 et en batch dans une température de 40°C

L'ensemble est agité pendant quatre heures (temps de contact qui a été déterminé préalablement pour atteindre l'équilibre) puis filtré et analysé comme précédemment.

Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 12 représentés graphiquement sur les figures 24 et 25 et 26

Tableau 12 : Isotherme d'adsorption du BM par le matériau à base de crevette avec protéine.

c	abs	ceq	x/m	ceq/(x/m)	log(x/m)	log(ceq)
10	0,049	0,96078431	9,75980392	0,09844299		-0,0173741
20	0,089	1,74509804	19,5637255	0,0892007	1,29145156	0,24181983
30	0,164	3,21568627	29,1960784	0,11014103	1,465324522	0,50727367
40	0,213	4,17647059	38,9558824	0,10721027	1,590573046	0,62080943
50	0,361	7,07843137	48,2303922	0,14676288	1,683320793	0,84993703
60	0,38	7,45098039	58,1372549	0,12816189	1,764454522	0,87221342
70	0,416	8,15686275	67,9607843	0,12002308	1,832258382	0,91152315
80	0,44	8,62745098	77,8431373	0,11083123	1,891220331	0,9358825
90	0,456	8,94117647	87,7647059	0,10187668	1,943319902	0,95139467
100	0,515	10,0980392	97,4754902	0,10359568	1,988895428	1,00423705
110	0,533	10,4509804	107,387255	0,09732049	2,030952741	1,01915703
120	0,587	11,5098039	117,122549	0,09827146	2,068640516	1,06106793
130	0,597	11,7058824	127,073529	0,09211897	2,104055092	1,06840416
140	0,611	11,9803922	137,004902	0,08744499	2,136736106	1,07847103
150	0,675	13,2352941	146,691176	0,09022556	2,166403992	1,1217336
160	0,725	14,2156863	156,446078	0,09086636	2,194364681	1,15276783
170	0,729	14,2941176	166,426471	0,08588849	2,221222403	1,15515735
180	0,78	15,2941176	176,176471	0,08681135	2,245947905	1,18452443
190	0,858	16,8235294	185,794118	0,09054931	2,26903196	1,22591711
200	0,902	17,6862745	195,578431	0,0904306	2,291320959	1,24763636
210	0,964	18,9019608	205,27451	0,09208138	2,312335024	1,27650686
220	0,966	18,9411765	215,264706	0,08799016	2,33297283	1,27740695

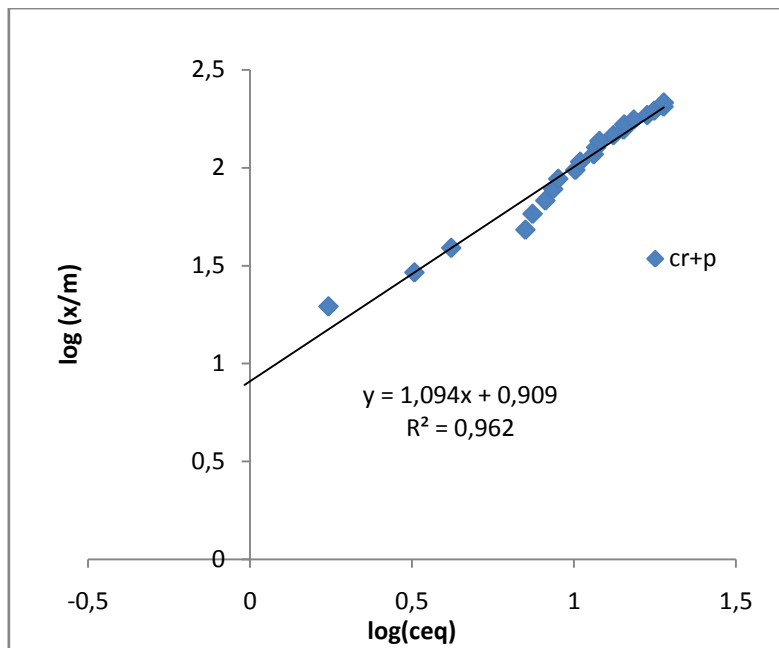


Figure 24 : Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour la biosorption du BM par le matériau à base crevette avec protéine.

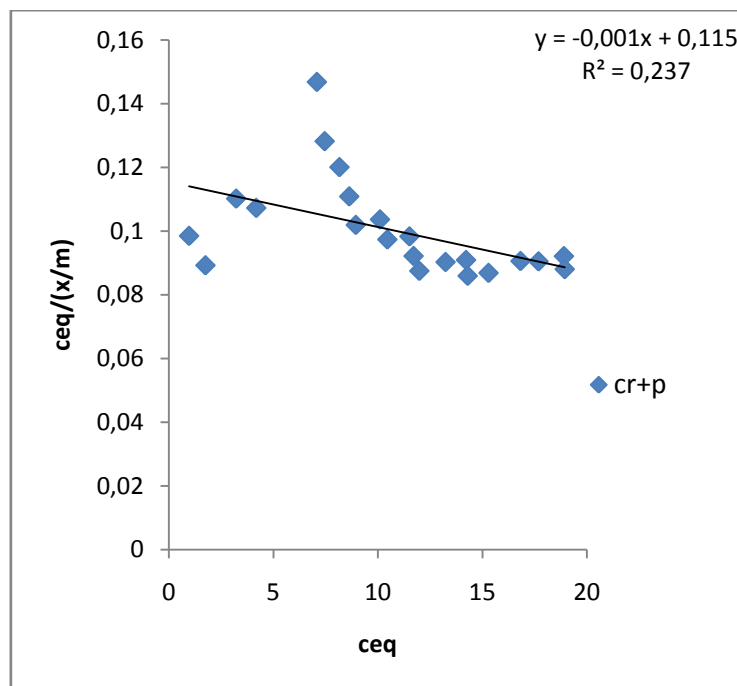


Figure 25 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour la biosorption du BM par le matériau à base de carapaces de crevettes avec protéine.

D’après la représentation graphique de la biosorption du BM, l’isotherme suit parfaitement le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation de 0.9622, et décrit une biosorption

hétérogène alors que la représentation de l'équation de Langmuir a un coefficient de corrélation qui est bien inférieur qui est de l'ordre de 0.2373 et qui ne peut être considéré.

5.2. Application de matériau de la corvette sans protéine

5.2.1. Les facteurs influents sur la biosorption

a) Effet de temps

Mode opératoire :

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre nécessaire à la biosorption de BM par le matériau à base de carapaces de crevettes sans protéine, des volumes de 25 ml prélevés de la solution du BM de concentrations choisies arbitrairement qui ont été mis en contact avec une dose déterminée de 0.1g d'adsorbants utilisé (crevette sans protéine) et laissé sous agitation pendant des temps différents allant de 30 jusqu'à 360 minutes, à température ambiante. On a étudié deux concentrations qui sont de (10mg/L et 20mg/L) de BM. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 13 et 14 et représentés graphiquement sur la figure 26

Tableau 13 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du BM par le matériau à base de crevette sans protéine (C =10mg/L).

temps (mn)	ABS	Ceq(mg/L)	x/m (mg/g)	taux élimination(%)
30	0.497	9.74509804	7.56372549	2.549019608
60	0.444	8.70588235	7.82352941	12.94117647
120	0.434	8.50980392	7.87254902	14.90196078
180	0.421	8.25490196	7.93627451	17.45098039
240	0.383	7.50980392	8.12254902	24.90196078

Tableau 14: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du BM par le matériau à base de crevette sans protéine ($C = 20\text{mg/L}$).

temps (mn)	ABS	Ceq	x/m (mg/g)	taux élimination(%)
30	0.926	18.1568627	5.46078431	9.215686275
60	0.887	17.3921569	5.65196078	13.03921569
120	0.88	17.254902	5.68627451	13.7254902
180	0.839	16.4509804	5.8872549	17.74509804
240	0.837	16.4117647	5.89705882	17.94117647

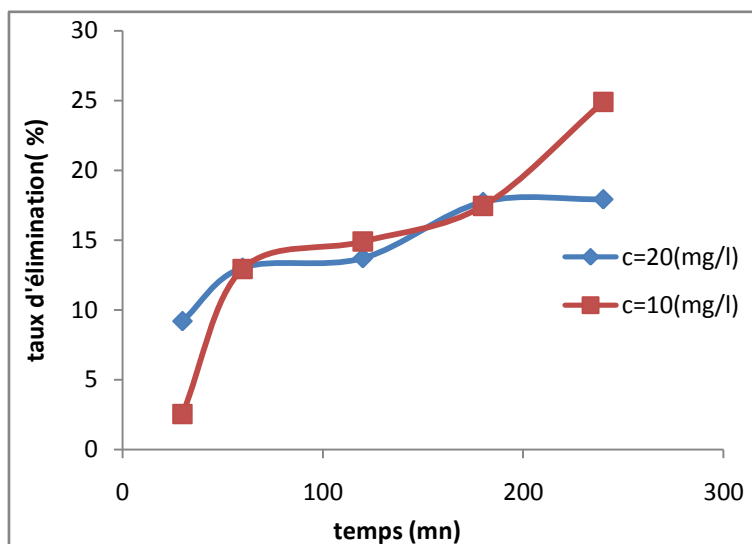


Figure 26 : Représentation graphique du temps d'équilibre pour la biosorption du BM par le biosorbant à base de carapaces de crevettes sans protéine.

De ces résultats obtenus nous pouvons conclure que pour la biosorption du colorant BM, le temps nécessaire est de quatre heures puisque le taux de biosorption le plus important se situe au environ de quatre heures. Désormais le temps d'équilibre pour l'adsorption du est fixé à quatre heures.

b) Effet de la dose

Mode opératoire :

Dans le but d'étudier l'influence de la dose du biosorbant sur la capacité de biosorption, nous avons introduit dans une série de béchers 25 ml de la solution de BM de concentrations (10mg/L

et 20mg/L) et différentes masses du matériau à base de carapace de crevettes sans protéine allant de: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 gramme successivement. L'ensemble est agité pendant quatre heures puis centrifugé et analysé.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 15 et 16 et représentés graphiquement sur la figure 27.

Tableau 15: Effet de la dose sur l'adsorption du BM par le biosorbant à base de crevette sans protéine (C=10mg/L).

La dose (g)	ABS	Ceq(mg/L)	x/m (mg/g)	taux d'élimination(%)
0.05	0.5	9.80392157	7.54901961	1.960784314
0.1	0.468	9.17647059	7.70588235	8.235294118
0.2	0.394	7.7254902	8.06862745	22.74509804
0.3	0.204	4	9	60
0.4	0.14	2.74509804	9.31372549	72.54901961

Tableau 16: Effet de la dose sur l'adsorption du BM par le biosorbant à base de crevette sans protéine (C=20mg/L).

La dose (g)	ABS	Ceq(mg/l)	x/m (mg/g)	taux d'élimination(%)
0.05	0.801	15.7058824	16.0735294	21.47058824
0.1	0.535	10.4901961	17.377451	47.54901961
0.2	0.475	9.31372549	17.6715686	53.43137255
0.3	0.356	6.98039216	18.254902	65.09803922
0.4	0.342	6.70588235	18.3235294	66.47058824

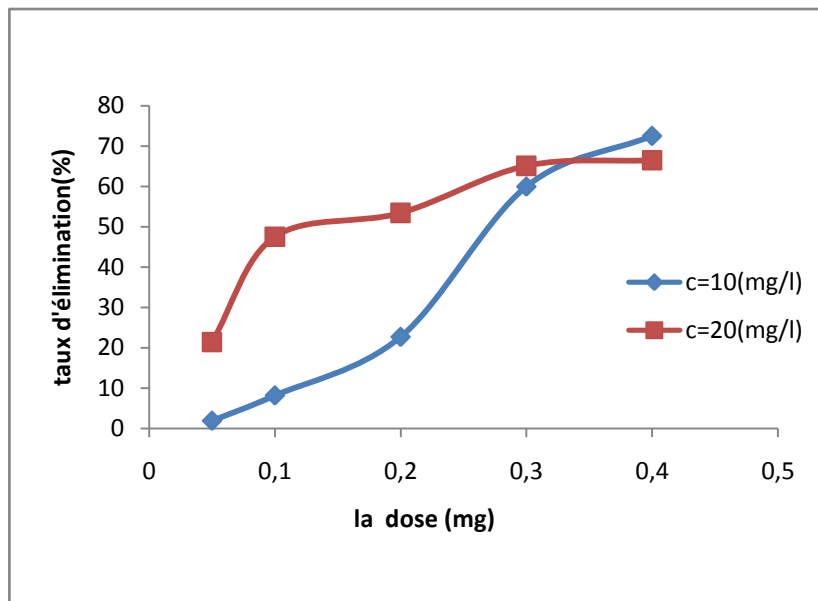


Figure 27 : Représentation graphique de l'effet de la dose du biosorbant à base de carapaces de crevettes sans protéine, pour la biosorption du BM ($C=10$ et 20mg/L).

D'après cette étude, nous remarquons que plus la dose augmente plus le taux d'élimination augmente aussi et de ce fait nous avons fixé la dose à $0,4\text{g/L}$.

Désormais d'après l'étude de la dose une dose de $0,4\text{g/L}$ est fixée et ceux d'après les résultats obtenus.

c) Effet de pH

Mode opératoire :

Afin d'étudier l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption, nous avons introduit dans une série de béchers 25 ml de la solution de BM de concentrations (10mg/L et 20mg/L). Le pH de la solution initiale est de pH variant de 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 et enfin 12 il est obtenu par l'ajustement dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'acide chlorhydrique (HCl) aux quelles on a ajouté une dose fixée à $0,4\text{g/L}$ de matériau à base de carapaces de crevettes sans protéine et agit pendant un temps fixe de 4 heures.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans les tableaux 17 et 18 et représentés graphiquement sur la figure 28.

Tableau 17: Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de carapaces de crevette sans protéine (C=10mg/L).

PH	ABS	Ceq(mg/L)	x/m (mg/g)	Taux élimination %
02	0.508	9.96078431	7.50980392	0.392156863
04	0.492	9.64705882	7.58823529	3.529411765
06	0.475	9.31372549	7.67156863	6.862745098
6.05	0.466	9.1372549	7.71568627	8.62745098
08	0.411	8.05882353	7.98529415	19.41176471
10	0.339	6.64705882	8.33823529	33.52941176
12	0.256	5.01960784	8.74509804	48.80392157

Tableau 18: Effet du pH sur l'adsorption du BM par l'adsorbant à base de carapaces de crevette sans protéine (C=20mg/L)

PH	ABS	Ceq(mg/L)	x/m (mg/g)	Taux élimination %
02	0.99	19.4117647	15.1470588	2.941176471
04	0.933	18.2941176	15.4264706	8.529411765
06	0.931	18.254902	15.4362745	8.725490196
6.05	0.877	17.1960784	15.7009804	14.0196600784
08	0.575	11.2745098	17.1813725	43.62745098
10	0.322	6.31372549	18.4215686	68.43137255
12	0.23	4.50980392	18.872549	77.45098039

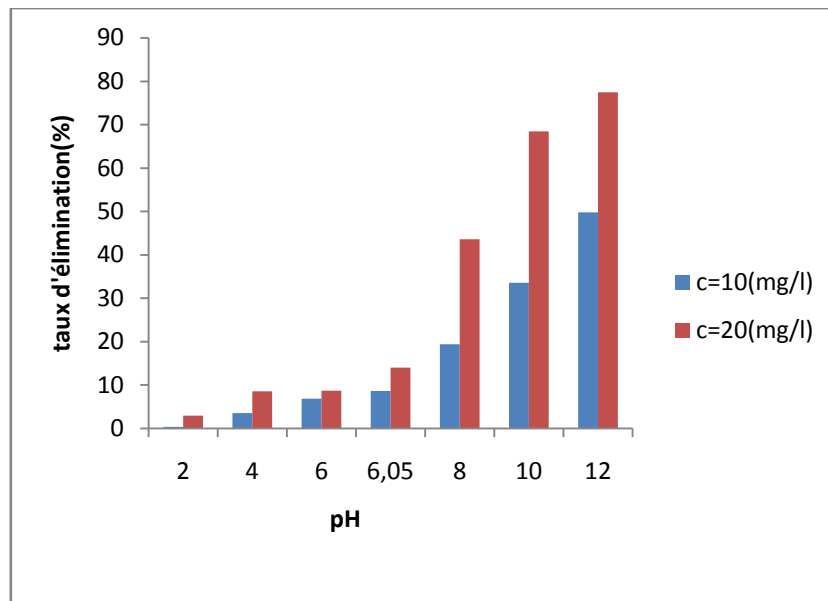


Figure 28 : Représentation graphique de l'histogramme de l'effet de PH du biosorbant à base de carapaces de crevettes sans protéine, pour la biosorption du BM ($C=10\text{mg/l}$ et $C=20\text{mg/L}$).

Nous constatons d'après les résultats obtenus résumés dans l'histogramme précédent que le taux d'élimination le plus important se situe au pH 12, ce qui signifie que l'adsorption est importante et significative au pH basique. L'ensemble des travaux qui suivent seront effectués selon un pH basique fixé à 12.

d) Effet de la température

Mode opératoire :

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du BM par le matériau à base de crevette sans protéine, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue du BM ajusté au pH =12 auxquelles nous avons ajouté une masse de biosorbant donnée et fixée ultérieurement, ces derniers sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé et fixe de 4 heures puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 19 et 20 et représentés sur la figure 29.

Tableau 19: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption du BM par la biomasse à base crevette sans protéine (C=10mg/L).

Température	ABS	Ceq (mg/L)	x/m (mg/g)	Taux élimination(%)
25	0.158	3.09803922	9.2254902	84.50980392
30	0.116	2.2745098	9.43137255	88.62745098
40	0.108	2.11764706	9.47058824	89.41176471

Tableau 20: Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption BM par la biomasse à base de crevette sans protéine (C=20mg/L).

Température	ABS	Ceq(mg/L)	x/m (mg/g)	Taux élimination(%)
25	0.222	4.35294118	18.9117647	78.23529412
30	0.202	3.96078431	19.0098039	80.19607843
40	0.186	3.64705882	19.0882353	81.76470588

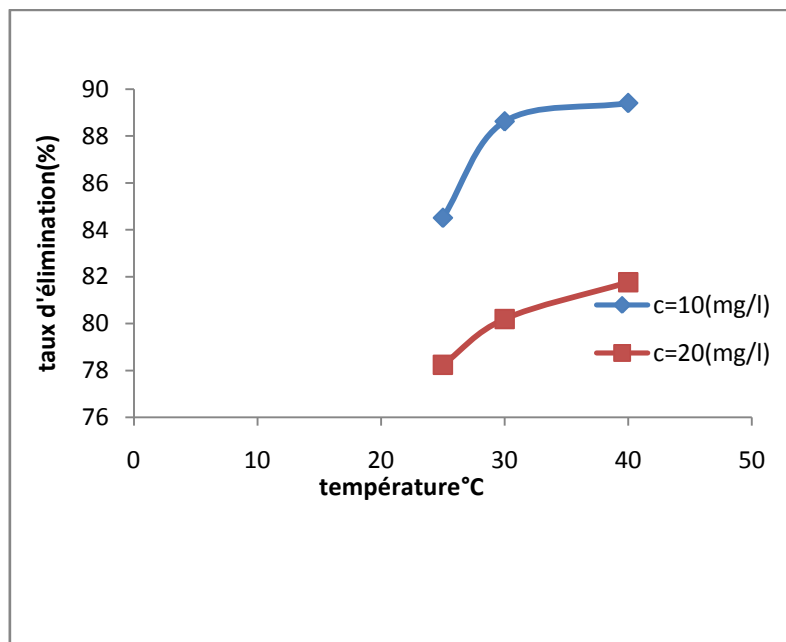


Figure 29 : Représentation graphique de l'effet de la température sur la biosorption du BM par le biosorbant à base de carapaces de crevettes sans protéine.

Cette étude a permis de constater que la température à un effet positif sur la biosorption du BM, puisque au fur et à mesure qu'on augmente la température, le taux d'élimination et la capacité de biosorption augmentent comme il est exprimé dans le graphe précédemment cité

De ce fait le suivi de cette expérience est fixé à la température 40°C.

En conclusion l'étude des différents paramètres cités ultérieurement, a permis de déterminer le temps d'équilibre qui se situe aux alentours de quatre heure et une dose de l'ordre de 0.4g /L et d'un pH basique égale à 12 et enfin une température qui est fixée 40°C. Ces résultats seront maintenus pour établir la suite de notre étude.

5.2.2. Isotherme d'adsorption du BM:

Mode opératoire :

Dans une série des flacons, on introduit successivement 0.4 g de matériau et 25 mL des solutions filles de BM de concentration différentes.

Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement sur les figures 30 et 31 et 32.

Tableau21 : Isotherme d'adsorption du BM par le matériau à base de crevette sans protéine.

c	abs	ceq	x/m	ceq/(x/m)	log(x/m)	log(ceq)
10	0,416	8,15686275	7,96078431	1,02463054	0,900955857	0,91152315
20	0,437	8,56862745	17,8578431	0,47982432	1,251829004	0,93291126
30	0,658	12,9019608	26,7745098	0,48187477	1,427721528	1,11065572
40	0,735	14,4117647	36,3970588	0,3959596	1,561066291	1,15871716
50	0,745	14,6078431	46,3480392	0,31517715	1,666031366	1,1645861
60	0,858	16,8235294	55,7941176	0,30152873	1,746588414	1,22591711
70	0,958	18,7843137	65,3039216	0,2876445	1,814939262	1,27379533
80	0,969	19	75,25	0,25249169	1,876506504	1,2787536
90	0,037*10	7,25490196	88,1862745	0,08226793	1,945400996	0,86063155
100	0,061*10	11,9607843	97,0098039	0,12329459	1,986815627	1,07775966
110	0,074*10	14,5098039	106,372549	0,13640553	2,026829566	1,16166154
120	0,077*10	15,0980392	116,22549	0,12990299	2,065301387	1,17892055
130	0,165*10	32,3529412	121,911765	0,26537998	2,086045618	1,50991377
140	0,194*10	38,0392157	130,490196	0,29151014	2,115577884	1,58023155
150	0,202*10	39,6078431	140,098039	0,28271519	2,146432057	1,59778119
160	0,245*10	48,0392157	147,990196	0,3246108	2,170232946	1,68159591
170	0,255*10	50	157,5	0,31746032	2,197280558	1,69897
180	0,259*10	50,7843137	167,303922	0,30354527	2,223506121	1,70572959
190	0,283*10	55,4901961	176,127451	0,31505706	2,24582705	1,74421626
200	0,314*10	61,5686275	184,607843	0,33351036	2,266250148	1,78935947
210	0,335*10	65,6862745	193,578431	0,33932641	2,286856966	1,81747463
220	0,519*10	101,764706	194,558824	0,52305367	2,289050931	2,00759718

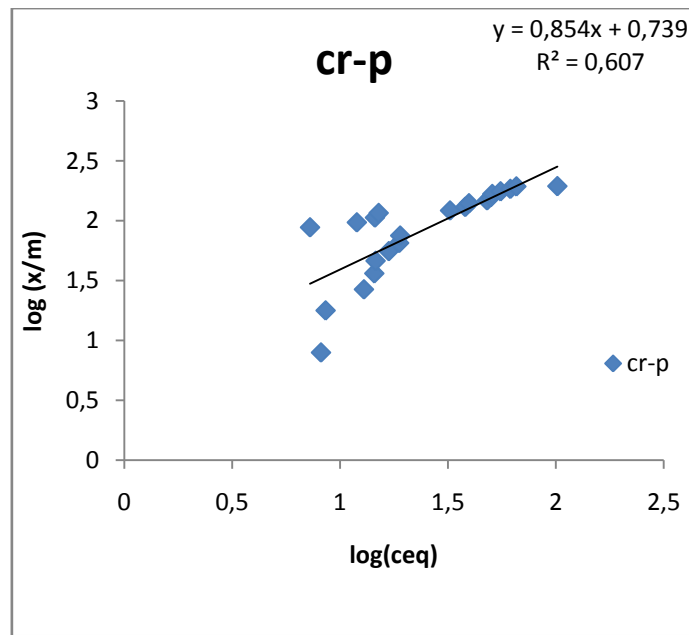


Figure 30 : Représentation linéaire du modèle de Freundlich pour la biosorption du BM par le matériau à base de carapaces de crevettes sans protéine.

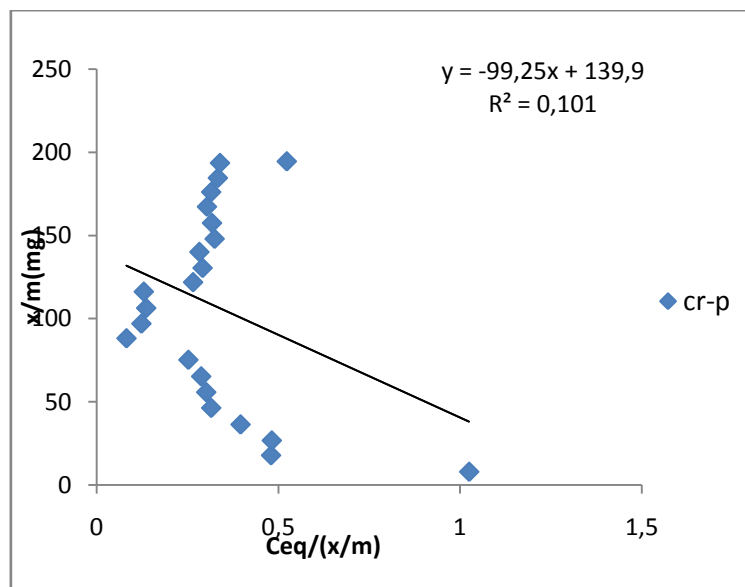


Figure 31 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour la biosorption du BM par le matériau à base carapaces de crevettes sans protéine.

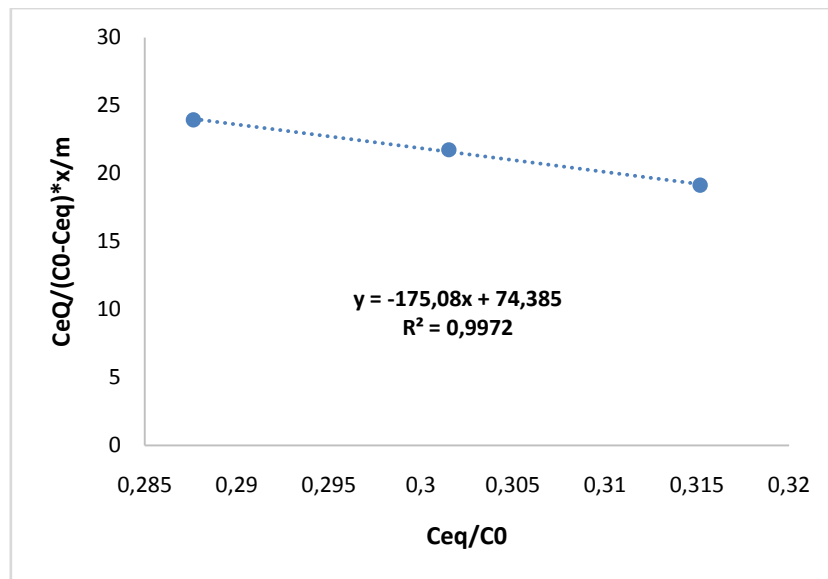


Figure 32 : Représentation linéaire du modèle de B.E.T pour la biosorption du BM par le matériau à base de carapaces de crevettes sans protéine

D'après la représentation graphique de la biosorption du BM, l'isotherme ne suit pas le modèle de Langmuir ni de Frundlich vue que leurs coefficients de corrélation sont nettement inférieurs et qui sont respectivement de l'ordre de 0,1018 et 0,6074 mais par contre le modèle de B.E.T régit cette biosorption et dont le coefficient de régression est de l'ordre de 0.9972 ce dernier décrit une biosorption multicouche et donc notre matériau sans protéine est un multicouche.

En conclusion, les matériaux préparés à partir de crevette avec protéine et sans protéine (*Aristeus antennatus*) présentent des propriétés d'adsorptions significatives et encourageantes et dont la capacité d'adsorption (x/m) est de l'ordre de 215 mg/L pour le matériau à base de crevette avec protéine et de l'ordre de 194 mg/L pour le matériau à base crevette sans protéine.

Ces matériaux préparés au laboratoire à base déchets des crevettes peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants organiques en remplacement des charbons commerciaux dont le coût reste très élevé.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à la valorisation d'une biomasse marine qui sont les dérivés de la crevette rouge tel que la carapace, la tête et les appendices pêchés sur la cote de Mostaganem. Ce sont des déchets collectés au niveau des restaurants et des pêcheries de la ville de Mostaganem. Cette espèce est connue sous le nom d'*Aristeus antennatus*. Le but de cette étude est d'évaluer le pouvoir d'adsorption du matériau obtenu le chitosane après plusieurs opérations chimiques et qui sont : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et enfin la désacétylation et ceux à partir des déchets de la crevette rouge selon un protocole bien déterminé pour l'élimination d'un colorant de type largement utilisé dans l'industrie et dans les laboratoires qui est le BM.

Le chitosane obtenu n'a pu être utilisé car une perte importante de la masse utilisée a été estimée. Sur une masse initiale de 100g on a collecté après les différentes étapes du protocole chimique, une masse de 5g de chitosane. Donc nous estimons une perte de 95%. Cette masse ne nous permet pas de réaliser le travail souhaité ce qui nous a mené à réaliser une comparaison de l'adsorption du BM entre deux matériaux et qui sont : le premier matériau est à base de déchets de crevettes c'est-à-dire carapaces, têtes et appendices avec protéine et le second matériau est identique au premier sauf que ce dernier est sans protéines (Protéine de la tête)

L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 360 minutes pour les deux matériaux étudiés.

Quant à la dose nécessaire pour l'adsorption du BM, elle est fixée à 0.3g/L pour le matériau à base de déchets plus protéines et de 0.4g/L pour le matériau à base de déchets sans protéines.

Le pH optimal pour cette adsorption correspond à 12 qui un pH basique pour les deux matériaux testés.

La température est un paramètre d'un potentiel important, car plus on augmente la température meilleure est le taux d'adsorption et ceci pour les différents matériaux étudiés ; cette dernière a été fixée à 40°C pour la suite des applications.

Les modèles de Freundlich, Langmuir et B.E.T ont été appliqués pour décrire cette adsorption. Le modèle B.E.T est considéré comme le plus approprié pour décrire ce phénomène d'adsorption en se basant sur le coefficients de corrélation qui est de l'ordre de 0.99, alors que les modèles de Frundlich et de Langmuir leurs coefficient sont bien inférieur qui sont de l'ordre de respectivement 0,10 et 0.60 pour le matériau à base de déchets de

Conclusion générale

crevettes sans protéines. Le modèle de B.E.T régit l'adsorption du BM, ce modèle traduit la nature de ce matériau qui est un matériau multicouche vis-à-vis de son adsorption du BM et la capacité d'adsorption maximale (x/m) est de 194,55mg/g. Pour le matériau à base de déchets de crevettes plus protéines l'adsorption du BM est régit par le modèle de Freundlich dont le coefficient de régression est de l'ordre de 0.96 qui traduit une hétérogénéité du matériau utilisé et une capacité d'adsorption maximale (x/m) égale à 215mg/g respectivement.

De ces résultats nous pouvons conclure que le meilleur résultat est obtenu par le matériau à base de déchets plus protéines qui est plus performant pour l'adsorption du BM par rapport au matériau à base de déchets sans protéines

Nous suggérons dans les prochaines études de tester leurs capacités afin d'éliminer d'autres particules de nature organique ou inorganique.

Références Bibliographique

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53- 51-59, 1999.

Abdel-Halim S.H., Shehata A.M.A, El-Shat M.F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different type of naturals materials. *water research*,vol.37,pp-1678-1683, 2003.

Arai. L., Y. Kinumaki et T. Fujita. Toxicity of chitosan. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res.Lab.* (1968) 56

Avom .J. J. K. Mbadcam, M. R. L. Matip, P. Germain, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale *African Journal of Science and Technology* 2 : 2, 1 – 7. (2001).

Attila.E. Pavlath Dominic W.S-Wong and George H. Robertso: chitosane (preparation), structure, and proprieties.).

Annadurai. G, R. Y. Sheeja, S. M. Balan, T. Murugesan et V. R. Srinivasamoorthy Factorial design of experiments in the determination of adsorption equilibrium constants for basic methylene blue using biopolymer *Bioprocess Engineering* 20(1): 37-43. (1999).

Brix, H. Wastewater treatment in constructed wetlands: system design, removal processes, and treatment performances. *Constructed wetlands for water quality improvement*, 9–22, 1993

Brown M. A. Deviti S.C. Predicing azo dye toxicity. *Critical review in environ. Sc. And Techn.*, 1993, 12, 3, 405- 414.

Barbara Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosane materials. *Separation and Purification Technology* 41 .2005. 305-312.

Benhamou, N. & Lafontaine, P. J. (1995) : Ultrastructural and cytochemical characterization of elicitorinduced structural responses in tomato root tissues infected by *Fusarium oxysporum* f. sp., *Radici-lycopersici. Planta* (197) : 89-102.

Bacon, A., Makin, J., Sizer, P.J., Jabbal-Gill, I., Hinchcliffe, M., Iium, L., Chatfield, S. & Roberts M. (2000): Carbohydrate biopolymers enhance antibody responses to mucosally delivered vaccine antigens., *Infection and Immunity* (68) :5764-5770

Brunauer .S, P. H. Emmet, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *Journal of American Chemistry Society*.60: 309. (1938).

Références Bibliographique

- Brine. C. J., & Austin.** Chitin variability with species and method of preparation. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 69B, , P. R. .1981.283–286.
- Baldwin.E.A, M.O. Nisperos-carriedo,, and R.A.Baker,.** Use of edible coating to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Food Science and Nutrition*, 35(6) .1995. 509-523.
- Brugnerotto. J,J.Lizardi, , F. M. Goycoolea,, W .ArgU elles-Monal, J. Desbrières, . & Rianudo, M.** An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42, .2001. 3569–3580.
- Charpon. C., 1999** (Principes de zoologie structure – fonction et évaluation. Edition. Dunod, Paris : 80p.
- Crini, G., Badot, P.M., Guibal, E. (2009).** Chitine et Chitosane. Du polymère à l'application: Presses universitaires de Franche-Comté.
- Chaussard, G. (2002)** : Elaboration de biomatériaux innovants à partir de chitine et chitosane issus de plumes de calmar en vue d'une application biomédicale. Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1.
- Caroline Creuzet, Rachel AuzélyVelty et Marguerite Rinaudo** : Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane. *L'actualité chimique* N° 294– février 2006.
- Charlot. G** «Dosages absorptiométriques des éléments minéraux ».
- Culp S. J., Beland F.A., Heflich R.H., et al.** Mutagenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. *Mutation research*, 506-507,55-63, 2002.
- Crini G, Badot P.M, Morin-Crini N,** Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, *re126*, 2, (2009).
- Crini .G,**Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 .2005. 38–70.
- Dal Kyoung Youn , No. Hong Kyoon, Witoon Prinyawiwatkul,** Physical characteristics of decolorized chitosan as affected by sun drying during chitosan preparation, *Carbohydrate Polymers* 69 .2007. 707–71
- Encyclopédie Larousse,** la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques, 2009.
- Encyclopedia Universalis France S.A,** Tout droits de propriété intellectuelle réservé(1999).

Références Bibliographique

Freundlich .H, Colloid and capillary chemistry english translation of 3rd German ed, Methuen, London, (1926).

Ferandon. O, G. Mas, M.T. Waais, Tribune de l'Eau 51 -25, 1998.

Fripiat. J, J. Chaudisson, A. Jelli. « Chimie physique des phénomènes de surfaces », Masson, Paris, (1971).

Grimes .M et al.2004-Biodiversite marine et litorale algerienne- ed sonatrach-ed.diwan,alger 36.

Ganesh R. Fate of azo dye in sludges. Th: chim Virginia polytechnic institue and state university, 193 p, 1992

Gerhardt, K.E., Huang, X.D., Glick, B.R., Greenberg, B.M., 2009.

Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: potential and challenges. *PlantScience* 176, 20–30

Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot. Application of chitosan, a naturalaminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processesusing batch studies, *Prog. Polym. Sci.* (2007).

Giles.C.H, Mamen T.H,Nakhwa S.N, et Smith(1960).Studie in adsorption.X.I.A. System of classification of solution adsorption isotherm and it sues in diagnosis of adsorption mecanisms and measurement of specific surface area of solid. *Journal of Chemical Society*, 3972-39.

Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre 2008.

Ilhan Uzun : Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosane. *Dyes and Pigments* 70 (2006) 76- 83.

Jeon, Y. J, Kamil, J, Shahidi, F. (2002): Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod., *J. Agr. Food Chem* (50) : 5167-5178 J.Blackwell. chitin in: *Biopolymers*. AG.Walton; J.Blackwell. eds. NewYork: Academic press .1973. 474.

Jodra. Y et F. Mijangos. Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels. *Separation Science and Technology* 38(8): 1851-1867. Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels.

Références Bibliographique

- Jalal Zohuriaan-Mehr .M**, Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graft Copolymerization, *Iranian Polymer Journal* 14 (3),2005. 235-265.
- Kabdasli I, Gurel. M, Tunay O.**Characterisation and treatment of textile printing wastewaters. *environmental technology*,vol.21,pp.1147-1155, 2000.
- KHERRAZ, A .2006** : Premières Données sur la crevette Rouge, *aristeus antennatus* (Risso,1816) de la région Oranaise. *Biologie-Ecologie*. P : 58-69.
- Kumar, M. N. V. R. (2000)**: A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym* (46):1–27.
- Kyzas .G. Z, D. N. Bikiaris et N. K. Lazaridis.** Low-Swelling Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes. *Langmuir* 24(9): 4791-4799. (2008).
- Loehr R.C.**, Pollution Control for Agriculture. Academic Press, 1977, New York,NY, p. 382.
- Lazaridis .N. K, G. Z. Kyzas, A. A. Vassiliou et D. N. Bikiaris.** Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes. *Langmuir*. 23 (14), pp 7634–7643(2007).
- Marquez-Garcia, B., Angeles Fernandez, M., Cordoba, F.** Phenolics composition in *Erica* sp. differentially exposed to metal pollution in the Iberian Southwestern Pyritic Belt. *Bioresource Technology* 100, 446–451, 2009.
- Mills C.; Bull R. J., Cantor K.P., et al.** Risque pour la santé liée à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'expert. *Maladie chronique au Canada*, 19, 3, 1998.
- Moorjani. M. N, V .Achutha. & Khasim.** Parameters affecting the viscosity of chitosan from prawn waste. *Journal of Food Science and Technology*, 12, D. I.1975. 187–189
- Muzzarelli, R.A.A. & Peter, M.G. (1997)**: The chitin Handbook. In : Grottoammare., Ed. Atec, Haly , pp 528.
- Meera George and T. Emilia Abraham** « polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan a review » *Journal of controlled Release* volume 114, May 2006 .ISSue 1, 1-14.
- Meyers. No, H. K.** Preparation and characterization of chitin and chitosan. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 4, S. P. .1995. 27–52.
- Muzzarelli. R. A. A. B.** Structural and functional versatility of chitins'in S. Dumitriu (ed.), *Structural Diversity and Functional Versatility of Polysaccharides*. Marcel Dekker, New York, .1998.569-594.

Références Bibliographique

Namasivivayam C, Radhika R, Suba S, Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Manage*; 7(2001) 21:381.

Nugraha Edhi Suyatama, Développement de films biodégradable à base de chitosane Etude de mélange chitosane /PLA ?de la plastificateur et de la comptabilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, Juin 2006.

NOUAR, 1. 2001 : Boi. écologie de *A. antennatus* (Risso, 1816) et de *parapenaeus longirostris* (Lucas, 1846) des côtes Algériennes. *RAPP. Comm. Int Mer.*, 36 :304

Ofomaja .A. E. Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre *Process Biochemistry* 42(1): 16-24. (2007).

Park. H. G ET M. Y. Chae Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 79(10): 1080-1083. (2004).

Pilon-Smits, E. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology* 56, 15–39, 2005.

Peretz. S. et O. Cinteza. Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 319(1-3): 165-172. (2008)

Payet. L. F, Ponton .P. Agenlyb , J. colinart ,L.Grpossior d b.payet et al : Rhéologie Caractérisation rhéologique de la gélification de l'alginate et de chitosane : effet de la température Vol.2, 2002.46 -51.

Rauch.F , M.Dornish. Chitosanin: An introduction to biomaterials. Guelcher SA; JO .Hollinger; eds. CRC press 14 .2006. 249.

Roberts. G.A.F. Structure of chitin and chitosan. In: *Chitin chemistry*, edited by G.A.F. Roberts, Mac Millan Press, Houndmills. .1992. 1-53.

Ravi Kumar, chitin and chitosane application M.N.V.React .Function polymer, 46 .2000.127.

Rabea, E. I., Badawy, M. E. T., Stevens, C. V., Smagge, G. & Steurbaut, W. (2003): Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromolecules* (4) : 1457-1465.

Rianudo, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42, .2001. 3569–3580.

Sandford. PA. Commercial sources of chitin and chitosan and their utilization in: *Advances in chitin science*. KM .varum ; A. Domard ; O. Smidsrød; eds. Trondheim : NTNU 6.2003. 35

Références Bibliographique

Santé Canada, chloration de l'eau, votre santé et vous, mars 1999

Schinner, F., Sonnleitner, R. Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik, Vol. 1. Springer, Berlin, 1996.

Sandermann, H. Plant-metabolism of xenobiotics – the Green Liver Concept. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 204, 62. –Agro, 1992.

Soutenance de memoir de magister présentée par Asmaa benosman sur la dépollution des eaux usées par un support naturel chitosane/bentonite (2014).

Tseng .Wu, F. C, R. L. & Juang, R. S. (2010): A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals ., Journal of Environmental Management (91) : 789-806.

Umpleby.R. J, S. C. Baxter, M. Bode, J. K. Jr. Berch, R. N. Shah, K. D. Shimizu, Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. Analytica Chimica Acta. 435: 35 - 42. (2001) I. Langmuir, Journal of American Chemistry Society, 40: 1361 (1918)

Wang, R., Baldy, V., Périssol, C., Korboulewsky, N. Microbial activity in a vertical – flow wetland system treating sewage sludge with high organic matter concentrations. In: 3rd International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (3IMEBE), Palma de Mallorca, Spain, 2008

Wang, C, Zhang, S.H, Wang, P.F., Hou, J., Zhang, W.J., Li, W., Lin, Z.P. The effect of excess Zn on mineral nutrition and antioxidative response in rapeseed seedlings. Chemosphere 75, 1468–1476, 2009.

Walker, T.S., Bais, H.P., Halligan, K.M., Stermitz, F.R., Vivanco, J.M. Metabolic profiling of root exudates of *Arabidopsis thaliana*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51, 2548–2554, 2003.

Wu, H.W., Haig, T., Pratley, J., Lemerle, D., An, M. Allelochemicals in wheat (*Triticum aestivum* L.): cultivar difference in the exudation of phenolic acids. Journal of Agricultural and Food Chemistry 49, 3742–3745

Zgheib S., Thèse de doctorat de l'école nationale des ponts et chaussées. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire, 7 décembre 2009.

Références Bibliographique
