

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

**UNIVERSITE de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**Master en Génie des Procédés**

**Spécialités : Génie de l'Environnement**

Intitulé du mémoire

**Contribution à l'étude du comportement de quelques  
bioadsorbants dans l'élimination d'*Escherichia Coli* des eaux  
polluées**

Présenté par :

Houli Kahina

Boutebal Yasmine

Encadré par :

Mme Laribi Hassiba

Co-promoteur :

Mr Boulhabel Elias

Année universitaire : 2018/2019

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail*

*À ceux qui sont très chers*

*Ma mère et mon père*

*Qui n'ont pas cessé de m'encourager et de prier pour moi, et dont les prières et leur bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*Que dieu puisse m'aider à les honorer, les servir et les combler.*

*A mes chères sœurs : Fatima Zohra, Saida et Noura.*

*A mes chers amis : (Fatima, Kahina , Imane , Narimane , Nora, Raniya , Amina... etc.).*

*A ma promotrice : Mme. Laribi.*

*A le doctorant : Mr. Boulhabel.*

*A la doctorante : Zinebe.*

*A tous mes enseignants durant mon parcours scolaire et universitaire.*

*Yasmine*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma chère mère*

*Quoi que je fasse ou je dise, je ne sais jamais à quel point te remercier comme il se doit. Tu as toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*A mon cher père*

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*

*A mes très chères sœurs Zahira et Sihem qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.*

*A mon frère Zoheir.*

*A mes chères nièces et neveux.*

*A ma chère binôme Yasmine pour son entente et sa sympathie.*

*A tous mes amies qui m'ont toujours encouragé et surtout*

*Imen et Nabila.*

*A tous ceux que j'aime et a ceux qui m'aiment.*

***Kahina***



# *Remerciements*

Au terme de ce travail, on remercie en premier lieu ALLAH qui nous a donné le courage, la volonté, la patience, et les moyens à fin que nous puissions accomplir ce modeste travail.

On tient à remercier notre chère encadrante Mme *LARIBI Hassiba* et le co-encadreur Mr *BOULHABEL Elias* pour le temps qu'ils nous ont consacré et les précieuses informations qu'ils nous ont apportées.

On remercie infiniment l'ingénieure du laboratoire Mme Nawel, pour sa gentillesse et sa patience.

J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres du jury pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

A toutes les personnes qui nous ont aidés de

Prés ou de loin pour finir ce

travail.

## Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'élimination d'une souche de bactéries (*Escherichia Coli*) présentes dans l'eau par adsorption sur des biomatériaux.

Les biomatériaux utilisés proviennent de la valorisation de déchets de l'industrie agro-alimentaire, il s'agit de la chitine et du chitosane deux polymères naturels biodégradables et biocompatibles, extraits à partir de la carapace de crevette (déchet de l'industrie de transformation de la crevette) et du charbon actif de marc de raisin élaboré à partir de marc de raisin (sous-produit de l'industrie de la production de vin).

L'extraction de la chitine et du chitosane ainsi que la préparation du charbon actif de marc de raisin ont été réalisés au moyen de protocoles testés et mis au point au niveau du laboratoire.

La caractérisation des biomatériaux consiste à déterminer aux moyen de technique adéquates certaines de leurs propriétés physico chimiques, ainsi à titre d'exemple la spectroscopie infra rouge (FTIR) a été utilisée pour déterminer le degré de désacetylation du chitosane , le viscosimètre a été utilisée pour déterminer son poids moléculaire.

La dernière étape a consisté à l'application de ces biomatériaux pour la décontamination d'une eau usée synthétique par adsorption, ce processus a été réalisé en mode batch et à la température ambiante.

L'étude des effets de quelques paramètres opératoires (temps de contact, PH, masse de l'adsorbant et la vitesse d'agitation) qui affectent le processus d'adsorption montrent que le pourcentage d'adsorption d'*E. Coli* sur le charbon actif préparé, la chitine et le chitosane (utilisé sous forme de billes), atteint respectivement 98%, 72% et 72% à PH initial = 4,5 et à température ambiante.

**Mots clés :** Biopolymères, Chitine, Chitosane, Charbon actif, Marc de raisin, *E. Coli*.

## **Abstract**

The objective of this work is eliminating a strain of the bacteria (*Escherichia Coli*) presented in synthetic waters by adsorption on biomaterials.

The biomaterials used come from the recovery of waste from the agri-food industry, namely chitin and chitosan, two biodegradable and biocompatible natural polymers extracted from the shrimp shell (waste from the food processing industry) as well as activated carbon made from grape marc ( a by-product of the wine-making industry).

The extraction of chitin and chitosan and the preparation of activated carbon of grape marc were carried out using protocols tested and developed at the laboratory level.

The characterization of biomaterials consists in determining by many of appropriate techniques some of their physicochemical properties, for example by infra red spectroscopy (FTIR) was used to determine the degree of deacetylation of chitosan viscosimetry was used to determine its molecular weight.

The last step was the application of these biomaterials for the decontamination of synthetic waste water by adsorption; this process was carried out in batch mode and at room temperature.

The study of the effects of some operational parameters (contact time, PH, mass of the adsorbent agitation rate) which affect the adsorption process shows that the adsorption of *E-Coli* on the activated carbon, chitin and chitosan beads reaches respectively 98%, 72% and 72% at initial PH=4.5 and at room temperature.

**Key words :** Biopolymers, Chitin, Chitosan, Activated Charbon, Grape marc, *E-Coli*

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو القضاء على سلالة من البكتيريا (الإشريكية القولونية) الموجودة في المياه الإصطناعية عن طريق الإمتصاص الكيميائي للمواد الحيوية. تأتي المواد الحيوية المستخدمة من استرداد النفايات من صناعة الأغذية الزراعية، وهي الكيتين و الكيتوزان وهما بوليمرات طبيعية قابلة للتحلل الحيوي، ومتوافقة حيويًا مستخرجة من قشور الروبيان (البقايا من صناعة تجهيز الأغذية)، بالإضافة إلى الكربون المنشط من قشور (منتج ثانوي لصناعة النبيذ). ثم تنفيذ استخراج الكيتين و الكيتوزان و إعداد الفحم المنشط باستخدام بروتوكولات ثم اختبارها و تطويرها على مستوى المخبر. يتمثل توصيف المواد الحيوية في تحديد بعض خواصها الفيزيائية الكيميائية عن طريق التقنيات المناسبة ، على سبيل المثال ، تم استخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحديد درجة نزع النسيج من مقياس لزوجة الكيتوزان الذي تم استخدامه لتحديد وزنه الجزيئي. كانت الخطوة الأخيرة هي تطبيق هذه المواد الحيوية لإزالة تلوث مياه الصرف الصناعي عن طريق الإمتصاص، و قد تم تنفيذ هذه العملية في وضع الدفعات و في درجة حرارة الغرفة. إن دراسة بعض عوامل التشغيل (وقت الإتصال ، الحموضة ، كتلة الإمتصاص، معدل الحركة) التي تؤثر على عملية الإمتصاص . إن امتصاص الجرثومة الإشريكية القولونية على الكربون المنشط و الكتين و السيتوزان يصل إلى 98% و 72% و 72% على التوالي في درجة حموضة =4.5 و في درجة حرارة الغرفة.

**الكلمات المفتاحية :** البوليمرات الحيوية ، الكيتين ، الكيتوزان ، الكربون المنشط ، مارك العنب ، الإشريكية القولونية

## Liste des figures

### Figures du chapitre I

<b>Figure1.1:</b> Classification des polymères biodégradable	<b>18</b>
<b>Figure 1.2:</b> Comparaisons de structures de la chitine et du chitosane	<b>20</b>
<b>Figure 1.3:</b> Procédé de production du chitosane à partir de l'extraction et de la déacétylation de la chitine dans carapaces des crustacés	<b>21</b>

### Figure du chapitre II

<b>Figure 2.1:</b> Marc de raisin avant et après le séchage	<b>37</b>
<b>Figure 2.2:</b> Schéma du protocole expérimental de préparation de charbon actif du marc de raisin	<b>38</b>
<b>Figure 2.3:</b> Carapaces de crevettes sèche et broyées	<b>39</b>
<b>Figure 2.4:</b> Etape de déminéralisation de la carapace	<b>39</b>
<b>Figure 2.5 :</b> Etape de déprotéinisation de la carapace	<b>40</b>
<b>Figure 2.6:</b> Etape de blanchiment de la carapace	<b>40</b>
<b>Figure 2.7:</b> Chitine obtenue	<b>40</b>
<b>Figure 2.8:</b> Etape de desacétylation	<b>41</b>
<b>Figure 2.9:</b> Préparation des billes de chitosane( <b>a</b> : formation des billes dans la solution de NaOH , <b>b</b> : la filtration , <b>c</b> : séchage , <b>d</b> : les billes )	<b>42</b>
<b>Figure 2.10:</b> Appareillage de zétamètre	<b>48</b>
<b>Figure 2.11:</b> Un spectrophotomètre UV-Visible	<b>52</b>
<b>Figure 2.12:</b> Spectromètre FTIR	<b>53</b>

### Figure du chapitre III

<b>Figure 3.1:</b> L'indice d'iode des différents charbons actifs	<b>56</b>
<b>Figure 3.2:</b> Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de chitosane	<b>57</b>
<b>Figure 3.3:</b> Spectre FTIR de la chitine extraite	<b>59</b>



<b>Figure 3.4:</b> Spectre FTIR du chitosane	<b>60</b>
<b>Figure 3.5:</b> Spectre FTIR des billes de chitosane	<b>62</b>
<b>Figure 3.6:</b> Spectre FTIR des billes de charbon actif de marc de raisin	<b>64</b>
<b>Figure 3.7:</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par le charbon actif de marc de raisin	<b>65</b>
<b>Figure 3.8:</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par la chitine	<b>66</b>
<b>Figure 3.9:</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption de <i>E.Coli</i> par les billes de chitosane	<b>66</b>
<b>Figure 3.10:</b> Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par le charbon actif de marc de raisin	<b>68</b>
<b>Figure 3.11:</b> Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par la chitine	<b>68</b>
<b>Figure 3.12:</b> Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par les billes de chitosane	<b>68</b>
<b>Figure 3.13:</b> Effet du PH sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par le charbon actif de marc de raisin	<b>70</b>
<b>Figure 3.14:</b> Effet du PH sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par la chitine	<b>70</b>
<b>Figure 3.15:</b> Effet du PH sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par les billes de chitosane	<b>70</b>
<b>Figure 3.16:</b> pH <sub>PZC</sub> de charbon actif de marc de raisin	<b>72</b>
<b>Figure 3.17 :</b> pH <sub>PZC</sub> de la chitine	<b>72</b>
<b>Figure 3.18:</b> pH <sub>PZC</sub> du chitosane	<b>72</b>
<b>Figure 3.19:</b> Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par le charbon actif de marc de raisin	<b>73</b>
<b>Figure 3.20:</b> Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> par la chitine	<b>73</b>
<b>Figure 3.21:</b> Effet de rapport sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> sur des différents rapports charbon/chitine, la chitine et le charbon seuls	<b>74</b>
<b>Figure 3.22:</b> Effet de la proportion du rapport sur l'adsorption d' <i>E. Coli</i> sur des différents matériaux, charbon/billes de chitosane, charbon et les billes de chitosane seuls	<b>75</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1.</b> Différentes application du chitosane	<b>28</b>
<b>Tableau 1.2.</b> Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC	<b>32</b>
<b>Tableau 2.1.</b> Les produits et le matériel	<b>36</b>
<b>Tableau 2.2.</b> Les masses et le volume utilisé	<b>50</b>
<b>Tableau 2.3.</b> Les quantités de masse varient	<b>51</b>
<b>Tableau 3.1.</b> La surface spécifique des quelques charbons actifs	<b>57</b>
<b>Tableau 3.2.</b> Les poids moléculaire des différents chitosane .	<b>58</b>
<b>Tableau 3.3.</b> Degrés de déacétylation des échantillons de chitosane déterminés par spectroscopie infrarouge	<b>58</b>
<b>Tableau 3.4.</b> Bandes d'absorption FTIR de la chitine	<b>60</b>
<b>Tableau 3.5.</b> Bandes d'absorption FTIR du chitosane	<b>61</b>
<b>Tableau 3.6.</b> Bandes d'absorption FTIR des billes de chitosane	<b>63</b>
<b>Tableau 3.7.</b> Bandes d'absorption FTIR du charbon actif de marc de raisin	<b>65</b>
<b>Tableau 3.8.</b> Le temps d'équilibre et les pourcentages d'éliminations pour les trois adsorbants étudiés.	<b>66</b>
<b>Tableau 3.9.</b> La masse d'équilibre et les pourcentages d'éliminations pour les trois adsorbants étudiés	<b>69</b>
<b>Tableau 3.10.</b> Le pH et les pourcentages d'éliminations pour les trois adsorbants étudiés	<b>71</b>

## Liste des abréviations

**A** : Absorbance

**A°** : Angströms

**ADEME** : Agence de l'Environnement et De la Maîtrise de l'Energie

**CA** : Charbon actif

**CA-AA** : Charbon actif Arachides argent

**CA-AL** : Charbon actif d'algue brune

**CA-BA** : Charbon actif bois argent

**CA-CA** : Charbon actif coco argent

**CA-MR** : Charbon actif de marc de raisin

**CAG** : Charbon actif en grain

**CAP** : Charbon actif en poudre

**CF** : Coliformes fécaux

**CT** : Coliforme totaux

**Da** : Dalton

**DA** : Degré d'acétylation

**DBO** : La demande biochimique en oxygène

**DDA** : Degré de désacétylation

**DCO** : La demande chimique en oxygène

**DO** : Densité optique

**DRX** : diffraction de rayons X

***E. coli*** : *Escherichia. Coli*

**g** : Gramme

**GlcNAc** : Acétylglucosamine

**GlcN** : Glucosamine

**Gram (-):** Gram négative

**Gram (+) :** Gram positive

**h :** Heure

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :** peroxyde d'hydrogène

**HCl :** l'acide chlorhydrique

**IR:** Infra rouge

**KDa :**Kilodalton

**m/v :** masse par volume

**MES :** Matières en suspension

**mn :** Minute

**NaCl :** Chlorure de sodium

**NaOH:** Hydroxyde de Sodium

**nm :** Nanomètre

**P/V :** Poids par volume

**pH :** Le potentiel hydrogène

***pHpzc* :** pH nulle

**PM :** Poids moléculaire

***Q<sub>s</sub>* :** La charge de surface

**RMN :** Résonance magnétique nucléaire

**Tr/min:** tour par minute

**IUPAC :** International Union of Pure and Applied Chemistry

**UV/ Vis :** Ultra-violet/ visible

**OMS :** organisation mondiale de la santé

**O<sub>3</sub>:** Ozone

## Sommaire

Remerciements

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique</b>	<b>5</b>
<b>1. Pollution</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Définition</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Origine de la pollution</b>	<b>6</b>
1.2.1. Pollution d'origine humaine	<b>6</b>
1.2.2. Pollution d'origine environnementale	<b>6</b>
<b>1.3. Les différents types de pollutions</b>	<b>7</b>
<b>1.3.1. selon le milieu environnemental</b>	<b>7</b>
<b>1.3.2. selon le type de polluant</b>	<b>8</b>
<b>2. Les eaux usées</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Introduction</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Origine des eaux usées</b>	<b>9</b>
<b>2.3. Composition des eaux usées</b>	<b>9</b>
<b>2.3.1. microorganismes</b>	<b>9</b>
<b>2.4. Les principaux paramètres de la pollution</b>	<b>11</b>
<b>2.4.1. paramètres physiques</b>	<b>11</b>
<b>2.4.2. paramètres chimiques</b>	<b>12</b>
<b>2.4.3. paramètres bactériologiques</b>	<b>13</b>
<b>3. Procédés de désinfection</b>	<b>14</b>
3.1. La chloration	<b>14</b>
3.2. L'ozone (O <sub>3</sub> )	<b>15</b>
3.3. Les rayons ultraviolets	<b>15</b>

3.4. La filtration	15
<b>4. Les adsorbants</b>	<b>16</b>
<b>5. Généralités sur les biopolymères</b>	<b>16</b>
<b>5.1. Introduction</b>	<b>16</b>
<b>5.2. Définition d'un biopolymere</b>	<b>17</b>
<b>5.3. Les différentes familles de biopolymeres</b>	<b>17</b>
<b>5.4. Les propriétés des biopolymeres</b>	<b>19</b>
a. La biodégradabilité	19
b. Biocompatibilité	19
<b>5.5. La chitine et le chitosane</b>	<b>19</b>
<b>5.5.1. Chitine</b>	<b>19</b>
<b>5.5.2. Chitosane</b>	<b>20</b>
<b>5.5.2.1. Extraction du chitosane</b>	<b>21</b>
<b>5.5.2.2. Les propriétés du chitosane</b>	<b>23</b>
<b>5.5.2.2.1. Propriétés physico-chimiques du chitosane</b>	<b>23</b>
<b>5.5.2.2.2. propriétés biologiques</b>	<b>25</b>
<b>5.5.2.3.Applications générales du chitosane</b>	<b>27</b>
<b>5.5.2.4. Avantages</b>	<b>29</b>
<b>5.5.2.5. Inconvénients</b>	<b>29</b>
<b>5.5.2.6. Les aspects économiques</b>	<b>29</b>
<b>6. Transformation d'un matériel végétal en charbon actif</b>	<b>30</b>
<b>6.1. Marc de raisin</b>	<b>30</b>
<b>6.2. Charbon actif</b>	<b>31</b>
6.2.1. Matières premières	31
<b>6.2.2. Description et Propriétés des charbons actifs</b>	<b>32</b>
<b>6.2.2.1. Description du charbon actif (CA)</b>	<b>32</b>
<b>6.2.2.2. Propriétés du charbon actif</b>	<b>32</b>
a. structure du charbon actif	32
b. Activation d'un précurseur	32
<b>6.2.3. Régénération et recyclage</b>	<b>34</b>
<b>Chapitre 2 : Méthodes et caractérisations</b>	<b>35</b>
<b>1. Produits et matériels</b>	<b>36</b>
<b>2. Les modes opératoires</b>	<b>37</b>

<b>2.1. Préparation d'adsorbant</b>	<b>37</b>
<b>2.1.1. charbon actif de marc de raisin</b>	<b>37</b>
<b>3. Les billes de chitosane</b>	<b>39</b>
<b>3.1. Extraction du chitosane à partir des carapaces de crevettes</b>	<b>39</b>
<b>3.1.1. Déminéralisation</b>	<b>39</b>
<b>3.1.2. Déproteinisation</b>	<b>40</b>
<b>3.1.3. Blanchiment</b>	<b>40</b>
<b>3.1.4. Désacétylation</b>	<b>41</b>
<b>3.2. Préparation des billes de chitosane</b>	<b>41</b>
<b>4. La souche bactérienne</b>	<b>42</b>
<b>4.1. Choix de la bactérie (<i>Escherichia Coli</i>)</b>	<b>42</b>
<b>4.2. Provenance de la souche bactérienne</b>	<b>42</b>
<b>4.3. Culture de la souche bactérienne</b>	<b>43</b>
<b>4.4. Préparation de l'eau synthétique</b>	<b>43</b>
<b>5. Méthode de caractérisations des supports</b>	<b>43</b>
<b>5.1. Caractérisation du charbon actif de marc de raisin</b>	<b>43</b>
<b>5.1.1. Indice d'iode</b>	<b>43</b>
<b>5.1.2. Détermination de l'indice d'iode</b>	<b>44</b>
<b>5.2. Surface spécifique</b>	<b>44</b>
<b>5.2.1. Détermination de la surface spécifique par bleu de méthylène</b>	<b>44</b>
<b>5.3. Détermination pH<sub>pzc</sub></b>	<b>45</b>
<b>6. Caractérisation du chitosane</b>	<b>46</b>
<b>6.1. Poids moléculaire</b>	<b>46</b>
<b>6.2. Degré de Déacétylation DDA</b>	<b>47</b>
<b>6.3. Potentiel zêta</b>	<b>48</b>
<b>6.4. Détermination de la taille des particules par diffraction dynamique de la lumière (DLS)</b>	<b>48</b>
<b>7. Caractérisation de la chitine et les billes de chitosane</b>	<b>49</b>
<b>8. Procédé d'adsorption en batch</b>	<b>49</b>
<b>8.1. Influence du temps de contact</b>	<b>49</b>
<b>8.2. Influence de la dose de l'adsorbant</b>	<b>50</b>
<b>8.3. Influence du pH</b>	<b>51</b>
<b>8.4. Influence de l'agitation</b>	<b>51</b>

<b>8.5. Influence de rapport</b>	<b>52</b>
<b>9. Méthodes d'Analyses</b>	<b>52</b>
<b>9.1. Spectrophotométrie UV-Visible</b>	<b>52</b>
<b>9.2. Spectroscopie infrarouge</b>	<b>53</b>
<b>Chapitre 3 : Résultats et discussions</b>	<b>55</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>56</b>
<b>2. Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés</b>	<b>56</b>
<b>2.1. Indice d'iode</b>	<b>56</b>
<b>2.2. La surface spécifique</b>	<b>57</b>
<b>2.3. Potentiel zêta et DLS</b>	<b>58</b>
<b>2.4. Poids Moléculaire</b>	<b>58</b>
<b>2.5. Le Degré de Déacétylation (DDA)</b>	<b>59</b>
<b>3. Analyse par spectrométrie Infrarouge(FTIR)</b>	<b>59</b>
<b>3.1. La chitine</b>	<b>60</b>
<b>3.2. chitosane</b>	<b>61</b>
<b>3.3. Billes de chitosane</b>	<b>63</b>
<b>3.4. charbon actif de marc de raisin</b>	<b>64</b>
<b>4. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption</b>	<b>66</b>
<b>4.1. Effet du temps de contact</b>	<b>66</b>
<b>4.2. Effet de la masse de l'adsorbant</b>	<b>68</b>
<b>4.3. Effet du pH</b>	<b>70</b>
<b>4.4.Effet de la vitesse d'agitation</b>	<b>74</b>
<b>4.5. Effet de rapport</b>	<b>75</b>
<b>Conclusion</b>	<b>78</b>
<b>Références</b>	<b>80</b>



# Introduction Générale

## Introduction générale

---

Pour la satisfaction de ses besoins quotidiens de consommation et d'hygiène, l'homme est amené à utiliser de l'eau et de ce fait à générer des eaux usées.

Les statistiques récentes révèlent qu'une augmentation significative de la demande en eau au niveau mondial est prévue dans les prochaines décennies ; Outre le secteur agricole, qui est responsable de 70 % des prélèvements d'eau de la planète, des augmentations importantes de la demande en eau sont prévues pour la production industrielle et énergétique. L'urbanisation accélérée et l'expansion des réseaux d'approvisionnement en eau contribuent à la demande accrue.

Étant donné que la demande en eau dans son ensemble augmente, les quantités d'eaux usées produites, et leurs charges polluantes globales sont aussi en augmentation constante. Dans tous les pays, à l'exception des plus développés.

La grande majorité des eaux usées sont directement rejetées dans l'environnement, sans traitement adéquat, ceci a des effets néfastes sur la santé humaine, la productivité économique, la qualité des ressources d'eau douce, et les écosystèmes [1].

Les eaux usées contiennent une multitude de polluants. Parmi lesquels le polluant microbien qui constitue un risque sérieux pour l'environnement et notamment pour la santé humaine.

L'évaluation de la qualité microbiologique des eaux est par conséquent, basée sur le principe de germes dits « indicateurs de contamination ». Ces indicateurs ou bactéries indicatrices de contamination n'ont pas nécessairement par eux-mêmes un caractère pathogène, mais leur présence indique l'existence d'une contamination par des matières fécales, leurs concentrations est une indication du niveau de risque de présence de micro-organismes pathogènes.

Différents groupes de bactéries sont utilisés comme indicateurs de contamination fécale dans différents pays et sous différentes juridictions ; Les coliformes totaux et fécaux ont été très longtemps les principaux indicateurs de contamination fécale mais aujourd'hui, *Escherichia coli* et les entérocoques intestinaux sont reconnus comme plus appropriés et proposés pour remplacer les coliformes dans certaines normes de qualité microbiologique des eaux [2].

Plusieurs techniques sont utilisées dans l'élimination des bactéries, les plus couramment utilisées aujourd'hui sont la chloration, la filtration, l'ozonation, le rayonnement ultraviolet. Néanmoins les bactéries ne sont pas toujours complètement éliminées par ces procédés.

Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que la chitine et le chitosane, ce sont des biopolymères plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût, en plus, ils sont biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important [3].

Les charbons actifs sont également couramment utilisés dans les processus de traitement et de dépollution des eaux usées et polluées, en raison principalement de leur structure très poreuse et de leur grande surface spécifique.

Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs sont essentiellement dépendantes des conditions de leur préparation, qui peuvent être basées sur les procédés d'activation physique ou chimique qui favorisent la formation de nouveaux pores, c'est l'élargissement du diamètre des pores lors de l'activation qui permet d'activer le charbon et le rend efficace pour l'adsorption des microorganismes et autres colorants dans les solutions aqueuses [4].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des bactéries par différents biosorbants tels que les billes de chitosane, la chitine, le charbon actif à base de marc de raisin, le mélange charbon actif de marc de raisin- billes de chitosane et charbon actif de marc de raisin - chitine.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

### **1) Une étude bibliographique, organisée en cinq parties :**

- La première partie traite quelques détails sur la pollution et l'origine des eaux usées et leurs compositions.
- La deuxième partie présente quelques détails sur les paramètres des pollutions et les procédés de désinfection.
- La troisième partie présente des généralités sur les biopolymères : définitions, classification, les biopolymères les plus utilisés, ainsi que leurs propriétés.
- La quatrième partie présente la chitine et le chitosane (extraction, propriétés).
- La cinquième partie présente des généralités sur le marc de raisin et le charbon actif.

## **2) Méthodes de synthèse et de caractérisations, organisée en deux parties :**

- La première partie est consacrée aux produits utilisés, méthodes expérimentales de synthèse, et les différentes techniques de caractérisations employées.
- La deuxième partie consiste en la présentation des méthodes d'analyse et de caractérisations telles que le spectrophotomètre UV- visible, la spectroscopie infrarouge.

## **3) Une étude expérimentale :**

- Cette partie illustre les résultats obtenus, suivi des interprétations et discussions. Elle sera clôturée par une conclusion générale qui résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire.

# **Chapitre 1**

## **Partie bibliographique**

## 1.Pollution

### 1.1.Définition

La pollution, peut être définie comme étant la dégradation d'un milieu naturel par l'introduction directe ou indirecte, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement des écosystèmes. Les conséquences des phénomènes géologiques telle que l'éruption volcanique, peuvent être à l'origine de la pollution [5].

### 1.2 .Origine de la pollution

La source de la pollution peut être d'origine humaine ou 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. Souvent, les sous-produits involontaires dus à une activité humaine, comme les émissions des pots d'échappement, les déchets de produits de consommation courante (emballages, papiers) jetés sans précautions dans l'environnement, constituent une source de pollution très fréquente [5].

#### 1.2.2.La pollution d'origine environnementale

La pollution d'origine environnementale peut être due :

- Aux conséquences directes ou indirectes de catastrophes naturelles, tels que les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.
- À une pollution liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires.
- À la production de toxines lors du phénomène d'efflorescence algale, qui est due à une augmentation rapide de la concentration d'une ou plusieurs espèces de phytoplancton dans l'océan et se traduit par une coloration de l'eau en rouge, brun, brun-jaune ou vert. Ce phénomène peut être naturel ou favorisé par des pollutions terrigènes (nitrates, phosphates) [5].

### **1.3 .Les différents types de pollutions**

On peut classer les types de pollution selon soit le milieu environnemental soit l'agent polluant:

#### **1.3.1. Selon le milieu environnemental**

Ils existent trois types de pollutions : pollution de l'air, pollution du sol et pollution de l'eau [3] :

##### **➤ La pollution de l'air**

La pollution de l'air, provoquée par le rejet dans l'air de polluants dits atmosphériques tels que des gaz ou des microparticules, cette pollution est plus délicate à réglementer efficacement dans un cadre local ou national.

Il existe néanmoins des conventions mondiales qui concernent les polluants destructeurs de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre, tous capables de modifier le fonctionnement planétaire avec notamment des effets sur le climat.

La pollution de l'air intègre également la pollution biologique induite par des taux anormaux de microbes, virus, pollens ou de spores fongiques, les effets allergènes (rhinite, conjonctivite, asthme) de ces particules biologiques sont en augmentation, et ils semblent souvent exacerbés par les polluants urbains (gaz d'échappement des véhicules, fumés).

##### **➤ La pollution des sols**

La pollution du sol est la contamination de sol par des agents polluants, elle peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle ou agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrant dans les sols). Ces pollutions peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, notamment en touchant les nappes phréatiques et en contaminant les cultures par bioaccumulation.

##### **➤ La pollution de l'eau**

La pollution de l'eau peut avoir diverses origines parmi lesquelles:

- l'industrie : dont les rejets sont une des sources de pollution de l'eau parmi les plus importantes. Il s'agit essentiellement de produits chimiques et d'hydrocarbures.
- Les eaux usées domestique : issues des ménages, telle que les eaux de lavage et les eaux des sanitaires.

Les eaux usées: si elles ne sont pas traitées correctement peuvent être une source de pollution de l'eau, dans des pays développés comme en France des législations ont été mises en place obligeant à un traitement des eaux usées, ce type de pollution devient donc de moins en moins important.

### **1.3.2. Selon le type de polluant**

Dans cette classe de pollution on distingue trois types de pollutions: pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

#### **➤ La 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 thermique (réchauffement de l'eau par les rejets des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [5].

#### **➤ La pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités des substances chimiques dont certaines sont non dégradables [5].

#### **➤ La pollution biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, etc.) [5].

## **2.Eaux usées**

### **2.1.Introduction**

Les eaux usées sont fréquemment appelées eaux d'égout. Il s'agit d'eaux qui ont été utilisées pour le lavage et le nettoyage dans les maisons, ou encore certains procédés de fabrication.

Les eaux usées sont constituées d'eau à 99 %, le reste étant composé de déchets organiques et de détergents.

Une personne consomme en moyenne 150 à 200 litres d'eau potable par jour, une fois utilisée, elle devient de l'eau usée [6].

### **2.2. Origine des eaux usées**

L'effluent entrant en station d'épuration est dénommé "eaux usées", il peut se composer de quatre types d'effluents différents dont l'importance relative est fonction du site (collectivités, industries, type de réseau, état du réseau,...etc.) [7] :



#### **a. Les effluents domestiques :**

Sont composés d'eaux usées domestiques : eaux ménagères (eaux de lavabo, douche, baignoire, appareils ménagers,...). A ces eaux fortement polluées s'ajoutent, (selon le type de réseau séparatif ou pseudo-séparatif, ou unitaire) des eaux moins polluées qui peuvent provenir des toitures, de drainage, de cours, de sous-sol et garage.

#### **b. Les effluents d'établissements industriels :**

Qui sont issues d'activité industrielle, telles que les eaux de refroidissement, ou les effluents résultant du processus utilisé.

#### **c. Les effluents d'agriculture :**

L'agriculture constitue la première cause de pollutions diffuses. Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (lisiers et purins).

#### **d. Les effluents d'origine naturelle :**

La teneur de l'eau en substances indésirables peut être le fait de l'activité de certains phénomènes naturels (irruptions volcaniques, contact de l'eau avec les gisements minéraux,...).

### **2.3. Composition des eaux usées**

La composition des eaux usées est extrêmement variable en fonction de leur origine (industrielle, domestique, etc.). Elles peuvent contenir de nombreuses substances, sous forme solide ou dissoute, ainsi que de nombreux micro-organismes, des matières en suspension, des éléments traces minéraux ou organiques, et des substances nutritives [8].

#### **2.3.1 Microorganismes**

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes.

L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes : les bactéries, les virus, les protozoaires et les helminthes [2].

### **a. Les bactéries**

Les bactéries sont des organismes unicellulaires simples et sans noyau. Les bactéries ont la capacité de synthétiser une paroi qui s'ajoute à la membrane cytoplasmique. Cette paroi présente des différences selon qu'il s'agit de bactéries (Gram +) ou (Gram -). Leur taille est comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ . Le taux moyen de bactéries dans les fèces est d'environ 10<sup>12</sup> bactéries/g. Les bactéries sont les microorganismes les plus communément rencontrés dans les eaux usées. Les eaux usées urbaines contiennent environ 10<sup>6</sup> à 10<sup>7</sup> bactéries/100 ml dont la plupart sont des proteas et des entérobactéries. La concentration en bactéries pathogènes est de l'ordre de 10<sup>4</sup> germes/l. Parmi les plus détectées sont retrouvées, les salmonelles, dont celles responsables de la typhoïde, des paratyphoïdes et des troubles intestinaux. Les coliformes thermo tolérants sont des germes témoins de contamination fécale communément utilisés pour contrôler la qualité relative d'une eau.

### **b. Les virus**

Ce sont des organismes infectieux de très petite taille (10 à 350 nm) qui se reproduisent en infectant un organisme hôte. Les virus ne sont pas naturellement présents dans l'intestin, contrairement aux bactéries. Ils sont présents soit intentionnellement (après une vaccination contre la poliomyélite, par exemple), soit chez un individu infecté accidentellement. On estime leur concentration dans les eaux usées urbaines comprise entre 10<sup>3</sup> et 10<sup>4</sup> particules par litre. Leur isolement et leur dénombrement dans les eaux usées restent difficiles, ce qui conduit vraisemblablement à une sous-estimation de leur nombre réel. Les virus entériques sont ceux qui se multiplient dans le trajet intestinal. Parmi les virus entériques humains les plus nombreux, nous citerons les entérovirus (exemple : polio), les rota virus, les rétrovirus, les adénovirus et le virus de l'Hépatite A. Il semble que les virus soient plus résistants dans l'environnement que les bactéries.

### **c. Les protozoaires**

Les protozoaires sont des organismes unicellulaires munis d'un noyau, ils sont plus complexes et plus gros que les bactéries. La plupart des protozoaires pathogènes sont des organismes parasites, c'est-à-dire qu'ils se développent aux dépens de leur hôte. Certains protozoaires adoptent au cours de leur cycle vital une forme de résistance, appelée kyste qui peut être véhiculé par les eaux résiduaires. Cette forme peut résister généralement aux procédés de traitements des eaux usées. Ainsi, selon les conditions du milieu, ces organismes peuvent survivre plusieurs semaines voir même plusieurs années, à noter que, 10 à 30 kystes, est une dose suffisante pour causer des troubles sanitaires.

#### **d. Les helminthes**

Les helminthes sont des vers multicellulaires, tout comme les protozoaires, ce sont majoritairement des organismes parasites rencontrés dans les eaux résiduaires. Le nombre d'œufs d'helminthes peut être évalué entre 10 et 103 germes/l. Le stade infectieux dû à certains helminthes est provoqué par l'organisme adulte ou la larve, alors que pour d'autres, ce sont les œufs qui en sont responsable.

Les œufs et les larves sont résistants dans l'environnement et le risque lié à leur présence est à considérer pour le traitement et la réutilisation des eaux résiduaires. En effet, la persistance de ces organismes à différentes conditions environnementales ainsi que leur résistance à la désinfection permet leur reproduction, ce qui constitue un risque potentiel.

Les helminthes pathogènes rencontrés dans les eaux usées sont : *Ascaris lumbricades*, *Oxyurisvermicularis*, *Trichuristrichuria*, *Taeniasaginata*. L'analyse des risques sanitaires liés aux agents pathogènes susceptibles d'être transportés par les eaux usées est le fondement des recommandations proposées par l'Organisation Mondiale de la Santé en 1989.

### **2.4. Les principaux paramètres de la pollution des eaux usées**

Les eaux usées sont des milieux extrêmement complexes, aussi se réfère-t-on à quelques paramètres pour les caractériser.

#### **2.4.1. Paramètres physiques**

##### **a. La température de l'eau**

La connaissance de la température est essentielle pour les réactions physicochimiques et biologiques régies par leurs caractéristiques thermodynamiques et cinétiques. A titre d'exemple, la concentration à saturation de l'oxygène dissous, plus l'eau est chaude et plus sa concentration limite diminue, le pH et la conductivité dépendent également de la température de même que les processus de biodégradation [9].

##### **b. L'odeur**

L'eau d'égout fraîche a une odeur fade qui n'est pas désagréable, par contre en état de fermentation elle dégage une odeur nauséabonde [9].

##### **c. La couleur**

La coloration d'une eau peut être soit d'origine, naturelle, soit associée à sa pollution (composé organiques colorés). La coloration d'une eau est donc très souvent synonyme de la

présence de composés dissous et corrélativement la présence de solutés induit une coloration qui ne se limite pas au seul domaine du visible [9].

#### **d. Les matières en suspension**

Il s'agit de matières non solubilisées. Elles comportent des matières organiques et des matières minérales [9].

### **2.4.2. Paramètres chimiques**

#### **a. Le potentiel hydrogène (pH)**

Le pH est important pour la vie et le développement de la faune et de la flore existante dans les cours d'eau. Cependant, sa valeur peut être à l'origine de problèmes dans les canalisations (corrosion et dépôts calcaires) [9].

#### **b. L'oxygène dissous**

L'oxygène est toujours présent dans l'eau. Sa solubilité est en fonction de la pression partielle dans l'atmosphère et de la salinité. La teneur de l'oxygène dans l'eau dépasse rarement 10 mg/l. Elle est en fonction de l'origine de l'eau ; L'eau usée domestique peut contenir de 2 à 8 mg/l [9].

#### **c. La demande chimique en oxygène (DCO)**

La demande chimique en oxygène, est la consommation en dioxygène pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau, c'est l'une des méthodes les plus utilisées pour évaluer la charge globale de la pollution d'une eau.

La DCO est d'autant plus élevée qu'il ya des corps oxydables dans le milieu. L'oxygène affecte pratiquement la totalité des matières organiques biodégradables et non biodégradables. Mesuré en mg d'O<sub>2</sub>/l [9].

#### **d. La demande biologique (biochimique) en oxygène (DBO)**

La demande biochimique en oxygène est la quantité d'oxygène en mg/l consommé dans les conditions de l'essai de l'incubation à 20 °C et à l'obscurité pour assurer par voie biologique l'oxydation des matières organiques biodégradables présents dans l'eau usée [9].

#### **e. La conductivité**

La mesure de conductivité électrique, paramètre non spécifique, est probablement l'une des plus simples pour le contrôle de la qualité des eaux usées, elle permet d'évaluer, approximativement la minéralisation globale de l'eau [9].

### 2.4.3. Paramètres bactériologiques

Les bactéries sont couramment recherchées dans l'eau, principalement comme témoins de contamination fécale [10].

L'OMS (1989) a choisi plusieurs témoins répondant à certaines exigences ; il s'agit des coliformes, des streptocoques fécaux du groupe D de LANCFIELD (1933), et parfois les *Clostridium perfringens* [11].

#### a. Les streptococcus fécaux

Le terme "streptocoques fécaux" désigne les streptocoques généralement présents dans les fèces de l'homme et des animaux. Ils se présentent sous forme de cocci, Gram+, formant des chaînettes, dépourvus de catalase mais possédant la substance antigénique caractéristique du groupe 'D' de Lancefield [12].

#### b. Les coliformes totaux (CT)

Sous le terme de « coliformes » est regroupé un certain nombre d'espèces bactériennes appartenant en fait à la famille des *Enterobacteriaceae*.

Le terme « coliforme » correspond à des organismes en bâtonnets, non sporogènes, gram négatifs, oxydase négatifs, facultativement anaérobies, capables de croître en présence de sels biliaires ou d'autres agents de surface possédant des activités inhibitrices de croissance similaires, et capables de fermenter le lactose (et le mannitol) avec production d'acide et d'aldéhyde en 48 heures, à des températures de 35 à 37°C.

Les coliformes comprennent les genres : *Escherichia*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Yersinia*, *Serratia* [13].

#### c. Les coliformes fécaux (CF)

Les coliformes fécaux, ou coliformes thermotolérants, sont un sous-groupe des coliformes totaux capables de fermenter le lactose à une température de 44,5°C.

L'espèce la plus fréquemment associée à ce groupe bactérien est l'*Escherichia coli* (*E. coli*) et, dans une moindre mesure, certaines espèces des genres *Citrobacter*, *Entérobactérie* et *Klebsiella* [14, 15, 16]. La bactérie *E. coli* représente toutefois 80 à 90 % des coliformes thermotolérants détectés [14, 17].

#### ❖ *Escherichia coli*

*Escherichia coli* (*E. coli*) est l'espèce type du genre *Escherichia* des entérobactéries. Appelée communément "colibacille" c.-à-d. "Bacille à colon".

*E. coli* est un habitant de l'intestin et les selles des animaux à sang chaud et des reptiles.

Cette espèce qui a fait l'objet d'un très grand nombre d'études constitue le modèle des bacilles à Gram- aérobies. La plupart des *E. coli* se multiplie rapidement (18 à 24 h) sur les milieux habituels. C'est une protéobactérie, polynucléaire, neutrophile, commensale, saprophyte [13].

### **3. Procédés de désinfection**

Le choix d'un moyen de désinfection se fait normalement en considérant les contraintes techniques, économiques et environnementales qu'il présente. En ce sens, le mode de désinfection idéal est celui qui regroupe les caractéristiques suivantes :

- efficacité contre la plupart des micro-organismes pathogènes sous différentes conditions;
- absence de sous-produits indésirables formés à la suite de son utilisation;
- produit non dangereux pour les humains et pour la vie aquatique;
- facilité d'utilisation;
- faibles coûts d'investissement et d'exploitation.

Il existe plusieurs moyens pour désinfecter les eaux usées, mais les seuls couramment utilisés aujourd'hui sont :

#### **3.1. La chloration :**

Le chlore est un agent oxydant fort qui réagit facilement avec plusieurs substances organiques et inorganiques trouvées dans les eaux usées. Il est particulièrement efficace pour détruire les bactéries, mais moins efficace contre les virus. Aux fins de désinfection, le chlore est utilisé sous les formes suivantes : chlore gazeux, hypochlorite de sodium (eau de javel) et bioxyde de chlore.

Au plan économique, il s'agit d'une technologie dont les coûts sont bien connus et les plus faibles parmi toutes les techniques éprouvées.

Au plan de la sécurité, la manipulation du chlore, notamment sous forme gazeuse, nécessite d'importantes mesures de protection pour le personnel de la station d'épuration et constitue un risque pour la sécurité publique lors du transport.

Enfin, au plan environnemental, la désinfection des eaux usées au chlore peut avoir un impact significatif sur la vie aquatique à cause de la toxicité, aiguë et chronique, du chlore résiduel. De plus, le chlore réagit avec certaines matières organiques contenues dans les eaux usées,

même traitées, pour former des sous-produits organochlorés, dont certains sont potentiellement cancérogènes [18].

### **3.2. L'ozone (O<sub>3</sub>) :**

Est un oxydant puissant, la désinfection par l'O<sub>3</sub> est utilisée aux États-Unis, en Afrique du Sud et au Moyen Orient essentiellement. Il permet l'élimination des bactéries, des virus et des protozoaires. C'est le seul procédé vraiment efficace contre les virus. Les tests de toxicité effectués sur des poissons, des crustacés et des algues n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque toxicité [2].

### **3.3. Les rayons ultraviolets :**

Cette méthode consiste à utiliser des lampes à mercure disposées parallèlement ou perpendiculairement au flux d'eau. Leur rayonnement s'attaque directement aux microorganismes. Ce traitement est très simple à mettre en œuvre, car il n'y a ni stockage, ni manipulation de substances chimiques et les caractéristiques chimiques de l'effluent ne sont pas modifiées [2].

### **3.4. La filtration :**

Est un procédé physique qui permet de retenir les microorganismes par rétention à l'aide d'un filtre. Qu'elle soit réalisée sur sable ou sur membrane, cette technique exige une épuration secondaire préalable garantissant une élimination assez poussée des matières en suspension [2].

L'élimination des virus, des bactéries et des protozoaires est fonction du milieu poreux, de la vitesse de percolation, de l'épaisseur du massif filtrant et du niveau d'oxydation de l'eau filtrée [2].

## **4. Les adsorbants**

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

Néanmoins, Gadd et Crini ont montré que d'autres critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- ✓ être bon marché et facilement disponible ;
- ✓ posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- ✓ être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- ✓ présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- ✓ présenter des sélectivités importantes ;
- ✓ être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...) ;
- ✓ être facilement régénérable si besoin.

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ses caractéristiques. De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre [19].

## **5. Généralités sur les biopolymères**

### **5.1. Introduction**

Afin de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, tels que la disparition progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques, le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années et ce en raison de leurs caractères biodégradable et biocompatible.

Les biopolymères sont considérés par certains auteurs comme étant uniquement des polymères biodégradables. En pratique, ils rassemblent les polymères biosourcés issus de ressources renouvelables (par exemple les plastiques biosourcés fabriqués à partir de maïs de bois de coton ou d'algues), les polymères biodégradables et même parfois les polymères biocompatibles.

La chimie des biopolymères est née de la connaissance d'un biopolymère courant : la cellulose. Elle appartient à la famille des polysaccharides. Leurs utilisations en substitution aux polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications



intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés [20].

## **5.2. Définition d'un biopolymère**

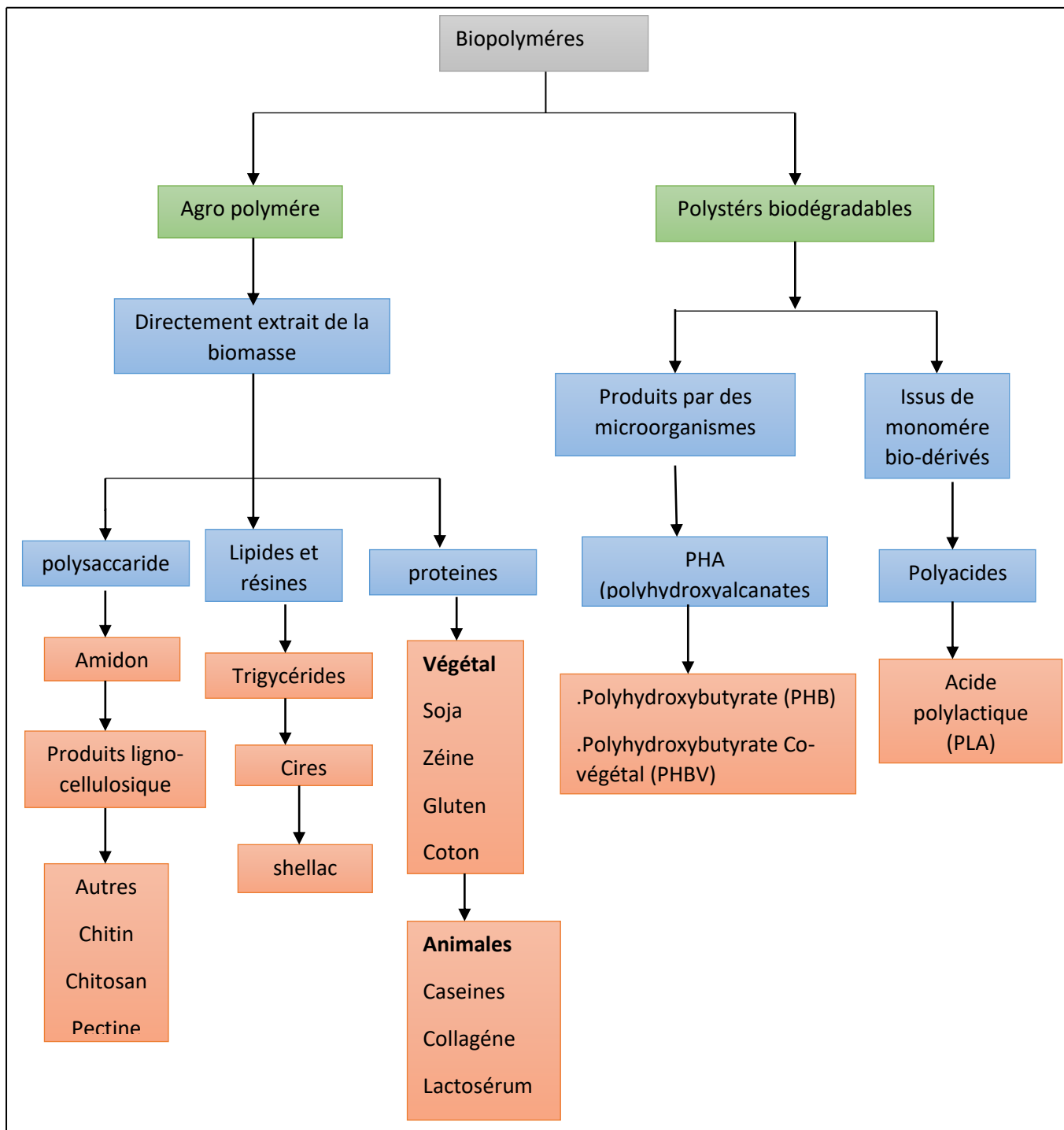
Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leurs caractères biocompatibles, biodégradables, biorésorbables et perméables à la vapeur d'eau.

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit Les biopolymères comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants, et selon l'ADEME (Agence de l'Environnement et De la Maîtrise de l'Energie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux.

## **5.3. Les différentes familles de biopolymères**

Les biopolymères regroupent trois catégories selon le mode de production [20] :

- Les polymères issus directement de la biomasse, cette catégorie comprend les polysaccharides (amidon, chitosane, lignine, cellulose...), les protéines (animales comme le collagène ou la caséine ou végétales telles que le gluten).
- Les polymères synthétisés par des micro-organismes ou des bactéries modifiées génétiquement : Ce sont en général des polyesters et ils sont utilisables en l'état. On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PHA), le polyhydroxybutyrate (PHB), l'hydroxylvalérate (PHV), mais aussi la cellulose bactérienne ou le xanthane.
- Les polymères obtenus par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales.



**Figure1.1.** Classification de biopolymères biodégradable [21].

## 5.4. Les propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches...). Ils sont biocompatible, biodégradable [20].

### a. La biodégradabilité :

Le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse).

### b. Biocompatibilité :

Un matériau biocompatible est un matériau capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de trois facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle.

## 5.5. La chitine et le chitosane

Le chitosane est un biopolymère, obtenu essentiellement par traitement de la chitine.

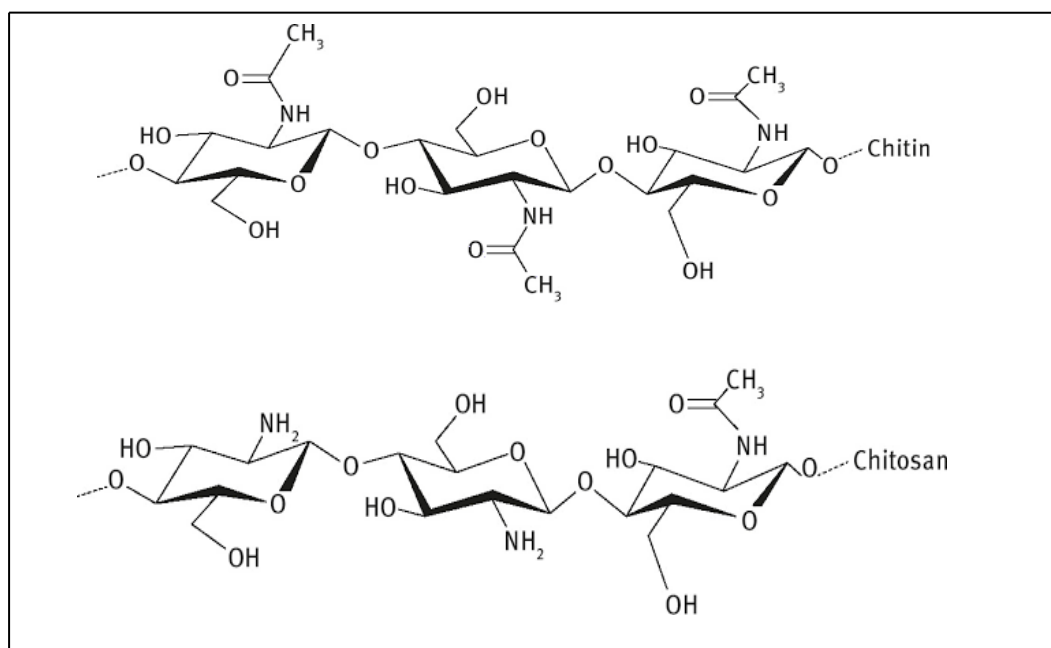
### 5.5.1. La chitine :

La chitine est un polymère naturel produit par diverses espèces du règne animal. Naturellement présente dans la cuticule des arthropodes et arachnides et dans l'exosquelette des crustacés, elle est également présente dans l'endosquelette des mollusques et céphalopodes comme les seiches, pieuvres/poulpes et calamars. Ainsi, la chitine constitue l'élément structurel de soutien des téguments de ces organismes vivants. Deuxième polysaccharide le plus abondant dans la nature après la cellulose, la chitine fut isolé pour la première fois par Henri Braconnot [22] en 1811 à partir de champignons sous le nom de *fungine*. En 1821, Auguste Odier [22] isola de la chitine à partir de la carapace d'insectes et lui donna le nom de chitine, du grec *chiton*, qui signifie « tunique ».

L'inconvénient majeur de la chitine, et probablement la raison qui empêche son utilisation pour diverses applications est sans doute liée à son insolubilité dans la plupart des solvants organiques communs. Pour cette raison, un traitement de déacétylation partielle est appliqué à la chitine afin de la rendre plus soluble. Le produit de cette conversion est appelé chitosane.

### 5.5.2. Le chitosane :

Le chitosane est donc le dérivé déacétylé de la chitine. Sa découverte est attribuée à Rouget [22] en (1859), qui en chauffant de la chitine en présence de potasse, remarqua que le produit était soluble dans des solutions aqueuses acides. Le chitosane est rarement présent dans la nature. On le retrouve dans la cuticule de certains insectes, dans le mycélium d'une classe de champignons microscopiques, les zygomycètes, dans certaines algues (*Chlorellasp.*), protozoaires, bactéries et levures.



**Figure 1.2.** Comparaisons de structures de la chitine et du chitosane.

Le chitosane, sous sa forme polycationique est alors soluble dans les solvants faiblement acides, lorsque le pH du milieu est en deçà de son pKa (6.2-6.5). Au-delà, le chitosane perd sa densité de charge positive et de ce fait les répulsions électrostatiques, causant ainsi sa précipitation. Par conséquent, le chitosane est un polymère fortement dépendant du pH du milieu qui le contient. Il est donc insoluble dans l'eau, dans les solvants alcalins et la plupart des solvants organiques neutres incluant l'éthanol et l'acétone. Cependant, des sels de

chitosane solubles dans des solutions aqueuses peuvent être formés par neutralisation en présence d'un acide. Ce dernier peut être un acide inorganique (acide chlorhydrique) ou un acide organique (acide acétique, lactique, citrique, malique, succinique, formique, etc.). [22]

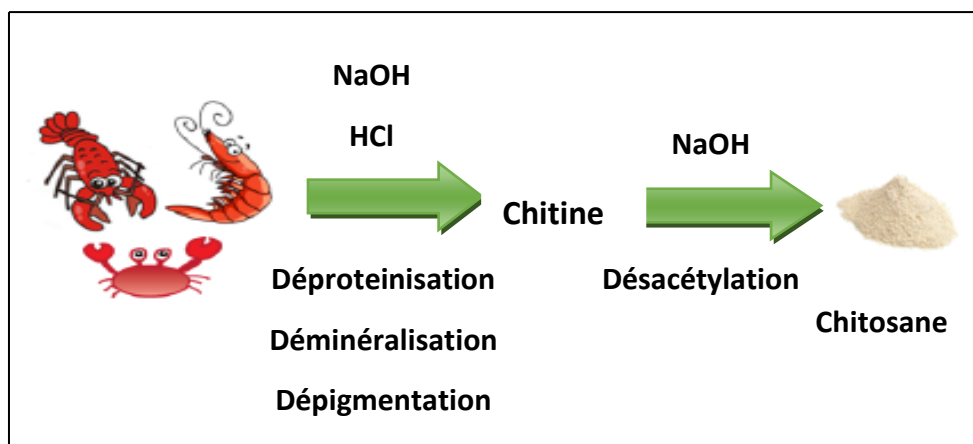
### 5.5.2.1. Extraction du chitosane

La chitine peut être convertie en chitosane par [20] :

- voie chimique : une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène (la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou  $[NH_2 - NH_2]$ ).
- voie enzymatique : avec la chitine désacétylase qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine.

La production commerciale par voie chimique du chitosane utilise la chitine provenant des carapace de crevettes et des crabes, les deux sources naturelles les plus abondantes.

Une fois que les carapaces de crabes ou des crevettes sont lavés, imputées de leur patte puis séchées et broyées, la masse obtenue pourra être utilisée comme suit [23] :



**Figure 1.3.** Procédé de production du chitosane à partir de l'extraction et de la désacétylation de la chitine dans carapaces des crustacés.

- **Déméralisation :**

C'est une étape de traitement de la carapace qui consiste à éliminer la matière minérale liée à la chitine par hydrolyse acide. Les acides les plus fréquemment utilisées sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique.

- **Déprotéinisation :**

A l'état naturel, on retrouve la chitine sous la forme de chitinoprotéine. Dans cette étape, les protéines liées à la chitine sont éliminées par hydrolyse basique. Ce traitement peut se faire en utilisant des solutions à base de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub> ou Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

- **Décoloration, blanchiment ou blanchissement :**

Cette étape qui consiste à éliminer les pigments qui sont liés à la chitine. En effet le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Destinée aux applications industrielles. La chitine doit être décolorée. Le blanchiment est un processus souhaitable, souvent réalisé par un traitement avec des oxydants (KMnO<sub>4</sub>, NaOCl, SO<sub>2</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ce traitement ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane.

- **Désacétylation de la chitine :**

Les étapes précédentes débarrassent la chitine de ses impuretés ; et enfin, la masse obtenue peut être utilisée comme matière première pour l'obtention du chitosane qui se fait par hydrolyse basique de la chitine. L'extraction du chitosane est aujourd'hui facilement réalisable ; Toutefois, l'étape la plus délicate reste la désacétylation, elle consiste en la substitution des groupements acétyles par des groupements amines pour aboutir au chitosane ; Néanmoins ce traitement peut réduire la longueur du polymère.

Une fois que la désacétylation des groupements amines a atteint plus de 50%. On peut dire qu'on a obtenu le chitosane qui pourra être soluble en milieu acide (à pH= 6,5) contrairement à la chitine qui est insoluble. En effet c'est le degré de désacétylation qui distingue la chitine du chitosane.

### **5.5.2.2. Les propriétés du chitosane**

#### **5.5.2.2.1 Propriétés physico-chimiques du chitosane**

##### **a. Degré de Désacétylation (DDA)**

Le chitosane est considéré comme étant le dérivé partiellement déacétylé de la chitine. La distinction entre la chitine et le chitosane est basée sur la solubilité de ces deux matériaux dans une solution aqueuse d'acide acétique. Pour preuve, une chitine partiellement déacétylée à 50 % n'est pas systématiquement soluble dans une solution d'acide acétique et ne peut donc pas être considérée comme du chitosane. Par ailleurs, il a été établi que l'on peut parler de chitosane à partir d'un DDA de 60 % et non de 50 %. Le DDA et la répartition des fonctions amines déacétylées influencent de façon drastique les propriétés macromoléculaires des

chaînes polymériques ainsi que leur comportement en solution, à savoir la solubilité du chitosane, la flexibilité/rigidité des chaînes, la conformation des chaînes et la viscosité des solutions de chitosane. Le DDA peut être déterminé par diverses techniques chimiques ou analytiques telles que le titrage potentiométrique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou encore la résonance magnétique nucléaire (RMN) [22].

### **b.Poids moléculaire (PM)**

Le poids moléculaire (PM) est l'autre paramètre important dans la caractérisation du chitosane. Il est fortement affecté par les conditions du procédé de fabrication et de déacétylation et influence à son tour de façon significative les propriétés physicochimiques (comme la solubilité), les propriétés rhéologiques (à savoir la viscosité), mais encore les propriétés biologiques du chitosane (notamment l'activité antimicrobienne).

Comme pour les polymères synthétiques, le PM est un paramètre extrêmement important dans les procédés de mise en forme du chitosane. Il est relié à la longueur des chaînes polymériques et est exprimé en g/mol (Da) ou en kg/mol (kDa). Généralement, Le PM du chitosane varie entre 100 et 1500 kDa. Cependant, des grades de chitosane ayant des PM bien plus bas (4-50 kDa) sont disponibles commercialement. Il existe différentes techniques permettent de mesurer le PM du chitosane, les plus utilisées sont la viscosimétrie et la chromatographie par perméation de gel (CPG) ou chromatographie d'exclusion stérique [22].

### **c.Cristallinité**

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) [24].

### **d.Solubilité**

En général, la solubilité du chitosane dépend de la valeur du DDA, de la force ionique, du pH, de la nature de l'acide utilisé et de la distribution des groupes acétyles le long de la chaîne macromoléculaire. Il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonation de ses fonctions amines ; Plus le milieu est acide, plus les groupements amines sont protonés, et cela favorise donc la solubilité de chitosane. Ce dernier est, en effet, insoluble dans l'eau et dans les

solutions alcalines concentrées ou diluées, il est également insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. L'acide le plus utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué [24].

#### **e. Viscosité**

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimètre [24].

#### **❖ Autres propriétés physico-chimiques**

Une autre propriété intéressante du chitosane concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules, macromolécules). Ce comportement est essentiellement attribué [24]:

- aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses ;
- à la présence de groupes fonctionnels (hydroxyle, acétamide et amine) et à leur grande réactivité ;
- à la structure flexible des chaînes de polymères (qui dépend du pH et de la température).

#### **5.5.2.2. Propriétés biologiques**

Le chitosane est biodégradable et biocompatible. Il ne présente aucun compartiment antigénique, mais possède un caractère antithrombogénique et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables ; En plus de ses propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections, il présente des propriétés immunologiques anti tumorales, antibactériennes et antifongiques [24].

##### **a. Propriétés antibactériennes**

Le mécanisme d'action du chitosane contre les bactéries est jusqu'à aujourd'hui mal connu. Cependant, il existe plusieurs éléments qui peuvent expliquer cette action [25] :



- La formation de liaisons électrostatiques entre les charges positives du chitosane et les phospholipides de la membrane cellulaire qui ont une charge négative, perturbant ainsi les échanges entre la cellule microbienne et le milieu extérieur.
- La présence du chitosane peut aussi entraîner des déformations morphologiques au niveau de la paroi cellulaire des bactéries.
- L'inhibition peut aussi être due à l'enrobage des cellules microbiennes par le chitosane, éliminant ainsi tout échange avec le milieu extérieur.
- L'action du chitosane peut aussi se faire par formation de liaison avec les protéines et les électrolytes présents dans le cytoplasme.
- Formation des liaisons entre le chitosane et l'ADN des bactéries et l'inhibition de la synthèse des ARN messenger.
- Le chitosane peut aussi agir de façon indirecte sur les bactéries et les moisissures, et cela par complexations des métaux nécessaires pour leur croissance.

#### **b. Propriétés antifongiques**

Le mécanisme d'action du chitosane contre les souches fongiques est jusqu'à aujourd'hui mal connu. Cependant, il existe plusieurs éléments qui peuvent expliquer cette action :

- Le chitosane peut interagir avec la membrane des cellules pour altérer leur perméabilité, par exemple, la fermentation avec la levure boulangère est inhibée par certains cations, qui agissent sur la surface des cellules de la levure en empêchant l'entrée du glucose.
- Le chitosane agit aussi comme un agent chélatant qui forme des complexes avec les traces de métaux et inhibant ainsi la croissance des champignons.

Il a été démontré que l'utilisation du chitosane à partir d'une concentration de 1 g/L réduit considérablement la croissance des souches fongiques suivante :

*Cylindrocladiumfloridanum*, *Cylindrocarpondestructans* et *Fusariumoxysporum*.

D'après la littérature, le chitosane est utilisé pour empêcher la croissance de quelques souches fongiques dans les aliments par exemple :

- L'effet de conservation du chitosane pour les produits à base de sucre, comme le kumquat confit a été étudié ; La croissance d'*Aspergillus niger* est inhibée par l'addition de chitosane (0,1 mg/mL) à une valeur de pH 5,4, alors que pour inhiber la

croissance de *Aspergillus parasiticus* et sa production d'aflatoxine, un minimum de 2 mg/mL de chitosane sont nécessaires [25].

### **c. Propriétés antivirales**

Le chitosane peut inhiber les infections virales dans différents systèmes biologiques. Il est également capable d'induire une résistance à certaines infections virales chez les cellules végétales et animales ; De plus, il permet de prévenir le développement de l'infection par des bactériophages dans des cultures microbiennes infectées.

Cette activité dépend du degré de polymérisation, le degré de N-désacétylation, la valeur de charge positive, et le caractère des modifications chimiques de la molécule. Le mécanisme de cette activité est mal compris ; En général, le chitosane peut inhiber la réplication des bactériophages par plusieurs mécanismes [25]:

- (a) diminuer la viabilité des cultures de cellules bactériennes ;
- (b) neutraliser le pouvoir infectieux de particules de phage matures dans ;  
L'inoculum et / ou des particules de phage fille ;
- (c) bloquer la réplication du phage virulent.

### **d. Propriétés anti tumorales**

L'activité anti tumorale du chitosane est due à sa structure chimique qui contient deux groupements actifs (groupements amine au niveau du C<sub>2</sub> et groupements hydroxyles au niveau du C<sub>3</sub> et du C<sub>6</sub>). En fait, les interactions entre les charges positives du chitosane(NH<sup>+3</sup>) et des charges négatives sur les membranes des cellules cancéreuses et les jonctions serrées augmentent la perméabilité et permettent aux médicaments adsorbés sur le chitosane de pénétrer dans les cellules cancéreuses. Pour l'activité antitumorale, le chitosane doit être soluble dans l'eau au pH physiologique avec des groupements amines protonés. Pour cela, des études récentes se sont focalisées sur l'amélioration de la solubilité du chitosane dans l'eau aux pH physiologiques pour être utilisé comme support pour l'administration de médicaments par voie orale tel que le 4-N,N-diméthyl aminobenzyle.

L'activité antitumorale du chitosane augmente avec la diminution du poids moléculaire, du degré désacétylation, de la viscosité et donc avec l'augmentation de la solubilité dans l'eau.

De plus, les oligomères de chitosane ont également un effet antitumorale en empêchant la croissance des cellules tumorales par stimulation du système immunitaire [25].

### **e. Propriétés antioxydantes**

En raison des atomes d'hydrogène protique des groupements amines au niveau du carbone C2 ou hydroxyles au niveau des carbones C3 et C6 du chitosane, ce biopolymère a une activité antioxydante formant des radicaux macromoléculaires.

Les degrés de polymérisation et de désacétylation (DDA) sont les éléments clés de l'activité antioxydante du chitosane ; En effet, le chitosane à faible poids moléculaire a une activité antioxydante très importante en comparaison avec le chitosane à poids moléculaire élevé dans lequel les atomes d'hydrogène protique sont bloqués; Par exemple, un poids moléculaire allant de 1 à 3 kDa et un degré de désacétylation de 90 % ont été corrélés avec une haute capacité antioxydante.

De plus, le chitosane peut être utilisé pour retarder ou prévenir l'oxydation d'autres composés, principalement les graisses (lipides), ce qui évite le rancissement de certain aliment; Des exemples peuvent être trouvés dans la littérature sur la capacité du chitosane à réduire l'oxydation lipidique dans la chair de poisson, des produits de la pêche, et dans les viandes [25].

#### **5.5.2.3 Applications générales du chitosane**

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement,...).

Dans le tableau 1.1 sont consignées quelques propriétés du chitosane, selon les différents domaines d'application.

Tableau 1.1. Différentes application du chitosane [26].

<b>Domaine d'exploitation</b>	<b>Applications</b>
<b>Potentiel biomédical</b>	Suture chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles
<b>Agriculture</b>	Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
<b>Traitement des eaux</b>	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds, colorants...) Diminution de turbidité
<b>Alimentaire</b>	Agent de conservation Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
<b>Cosmétique</b>	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants
<b>Biopharmaceutique</b>	Anticoagulants Bactériostatiques

#### **5.5.2.4 Avantages**

1. Biodégradable et pratiquement non-toxique pour l'être humain et les écosystèmes.
2. Réduction importante des MES et de la DCO (cette réduction peut varier selon le type d'effluent à traiter).
3. Il permet de réduire de manière importante les quantités de sels d'aluminium utilisés en traitement des eaux.
4. En aquaculture, il permet une réduction substantielle du phosphore lorsqu'il est utilisé avec le chlorure ferrique. Près de 80 % de réduction du phosphore dissous lorsque le chitosane est utilisé à raison de 0,1 ppm avec diverses concentrations de chlorure ferrique [3].

#### **5.5.2.5 Inconvénients**

L'utilisation du chitosane est plus coûteuse comparativement aux sels métalliques.

Le chitosane serait toxique pour la truite arc-en-ciel ;

La mort survient après 24 h, 6 et 14 jours d'exposition pour des concentrations respectivement de 0,75 ppm, 0,075 ppm et 0,019 ppm de chitosane acidifié [3].

#### **5.5.2.6 Les aspects économiques**

La disponibilité de la chitine et du chitosane repose essentiellement sur l'industrie de la mise en conserve du crabe et des crevettes qui produit d'énormes quantités d'exosquelettes (carapaces). Les pays les plus actifs dans le recyclage de cette ressource sont les États-Unis, plus particulièrement les états de l'Oregon, de Washington et la Virginie, et le Japon ; Cependant, la Norvège, le Mexique et le Chili possèdent de grandes quantités de chitine (carapaces) non exploitées.

D'un point de vue commercial, la production de chitosane est économiquement viable, surtout si elle permet la récupération des caroténoïdes, un pigment qui pourra ensuite servir d'additifs alimentaires en salmoniculture [3].

Le marché algérien renferme d'importantes potentialités dans le domaine des sous produits de la pêche.

En effet la diète algérienne est éminemment méditerranéenne comportant de nombreuses spécialités culinaire à base de produits de la mer (dolmas de sardines, les crevettes et calamar en sauce rouge, etc.) ainsi la consommation par habitant en produit de la mer est estimé a

20kg par an, ce qui donne une consommation totale annuelle de 812,000 tonnes (20kg X 40,6 millions d'habitants) [27].

## **6. Transformation d'un matériel végétal en charbon actif**

### **6.1. Marc de raisin**

Les marcs de raisins, les bourbes et les lies de fermentation sont les sous-produits dérivés de la vinification. Les bourbes sont les résidus issus du stockage des moûts de raisins. Les lies sont principalement formées de levures et de particules solides accumulées au fond des contenants de fermentation ou de stockage. Les marcs de raisins sont constitués essentiellement de pellicules, de pépins et de rafles, restant après l'étape de pressurage des raisins blancs ou rouges. Ils constituent environ 20% du poids des raisins utilisés pour la vinification, ce qui génère presque 9 millions de tonnes par an. En France, la production annuelle de marc de raisin est actuellement d'environ 700 000 tonnes et sa collecte est organisée pour le transport depuis les exploitations viticoles vers les distilleries [28].

#### **➤ Valorisation des marcs de raisins**

Pendant des décennies, la valorisation des marcs de raisins a été minime, avec de grandes quantités abandonnées dans les terrains. En effet, les vendanges sont réalisées sur une période très courte, ce qui amplifie la concentration des sous-produits générés dans la zone de décharge (déchets). Ceci peut être préjudiciable à l'environnement, en raison de l'accumulation de composés phénoliques et de tanins qui abaissent le pH du marc provoquant ainsi une résistance accrue à sa dégradation biologique. Actuellement, le marc est utilisé comme amendements et engrais organiques, son contenu phénolique richement bioactif est extrait pour ses propriétés anti-oxydantes, anti-inflammatoires, antimicrobiennes, antimutagènes et anticancéreuses. D'autres voies d'utilisation sont également possibles, notamment pour la production de tartrate de chaux, d'alcool, d'huile, de colorants naturels, etc.

Les méthodes de valorisation actuelles du marc de raisin sont insatisfaisantes et ne peuvent absorber qu'une faible proportion des déchets générés [28].

### **6.2. Charbon actif**

Le charbon actif est le produit adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de

« control environnemental ».obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'Écorce de coco...).

Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activée physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active [29].

### **6.2.1 Matières premières**

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale ou animale [29].

- a. Origine végétale :** Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent être utilisés dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes :
- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, Bagasse de canne à sucre.
  - Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
  - Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus, Lignite.
- b. Origine animale :** Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

### **6.2.2 Description et Propriété des charbons actifs**

#### **6.2.2.1 Description du charbon actif (CA)**

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications [29]:

- **Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.

- **Charbon actif en grain (CAG)**

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.

### 6.2.2.2 propriétés du charbon actif

#### a. Structure du charbon actif

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) classe les charbons actifs en fonction de la taille des pores, ainsi les charbons actifs sont répartis en 3 groupes donnés dans le tableau suivant [29]:

**Tableau 1.2 :** Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC.

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
Macropores	Supérieur à 50	0,2 - 0,8
Mésopores	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1
Micropores	Inférieur à 2	0,2 - 0,6

#### b. Activation d'un précurseur

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [29].

#### Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport



du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [30].

### **Activation chimique**

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné par l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont :  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,...etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique. L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique, ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectifs sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles. L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés [31].

### **La Pyrolyse**

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez. La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (diamètre de quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon actif, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carbone qui lui possède des propriétés particulières [32].

### **6.2.3 Régénération et recyclage**

Lorsqu'ils sont utilisés en tant qu'adsorbant, les CA se saturent progressivement et finissent par ne plus pouvoir fixer les molécules à leur surface. Afin de valoriser au mieux ces matériaux et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe un

certain nombre de techniques de régénération du CA :

- Thermique, à la vapeur d'eau;
- Chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs) ;
- Electrochimique ;
- Biologique.

Il est aussi important de penser à recycler les CA quand à un moment ils ne peuvent plus être régénérés, afin qu'ils puissent servir de nouveau pour la fabrication de nouveaux charbons ou pour servir de compost ou qu'ils soient complètement incinérés en respectant les normes environnementales. Comme technique de recyclage, l'utilisation d'un séparateur électrostatique ou la méthode de dégradation électrochimique peut être également envisagée [4].

# **Chapitre 2**

## **Méthodes et caractérisations**

### 1. Produits et matériels

Les produits utilisés dans la partie expérimentale sont les suivants :

Des matériaux biologiques naturels tels que le chitosane extrait d'une biomasse marine (carapace de crevettes).

Le marc de raisin extrait à partir d'une biomasse végétale (déchet de l'industrie de production de vin) (Office Nationale de Commercialisation des Produits Viticoles) Unité de Bourkika.

**Tableau 2.1** : Les produits et le matériel

Les produits	Le matériel
<ul style="list-style-type: none"><li>• L'acide acétique</li><li>• L'acide chlorhydrique concentré</li><li>• L'hydroxyde de sodium (poudre et pastille)</li><li>• L'eau oxygénée pur</li><li>• L'acide phosphorique</li><li>• Acétone</li><li>• Bleu de méthylène</li><li>• Gélose nutritive</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Un pH mètre (HannaHI pH-211)</li><li>• Une plaque de chauffage et d'agitation (Stuart)</li><li>• Un tamis de laboratoire ayant une ouverture de maille inférieure à 200 <math>\mu\text{m}</math></li><li>• Etuve</li><li>• Secoueur de laboratoire</li><li>• Balance analytique</li><li>• Boîtes de pétri</li><li>• Pipettes pasteur</li></ul>

- **Préparation de la matière première**

La matière première utilisée pour cette étude est l'exosquelette de crevette. Les carapaces sont fournies par les restaurants des côtes d'Alger. Les carapaces sont ensuite lavées puis séchées et broyées à l'aide d'un blinder.

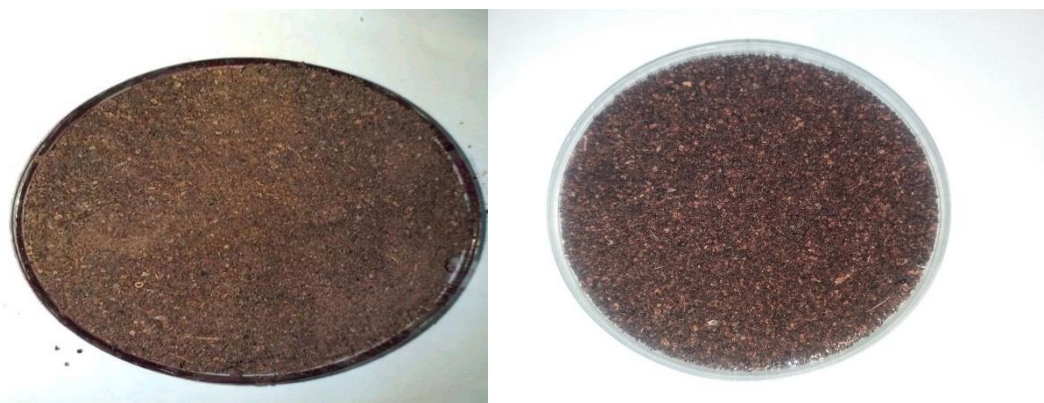
## 2. Modes opératoires

### 2.1. Préparation d'adsorbant

#### 2.1.1. Charbon actif de marc de raisin

##### a. Préparation du produit brut

Le marc de raisin est lavé avec de l'eau distillée à la température ambiante, et complètement séché à 110°C pendant 24 h. Après ces opérations on constate une perte de produit (le poids initiale diminue d'environ 10%), le marc de raisin est ensuite écrasé et tamisé (0,045mm).



**Figure 2.1.** Marc de raisin avant et après le séchage.

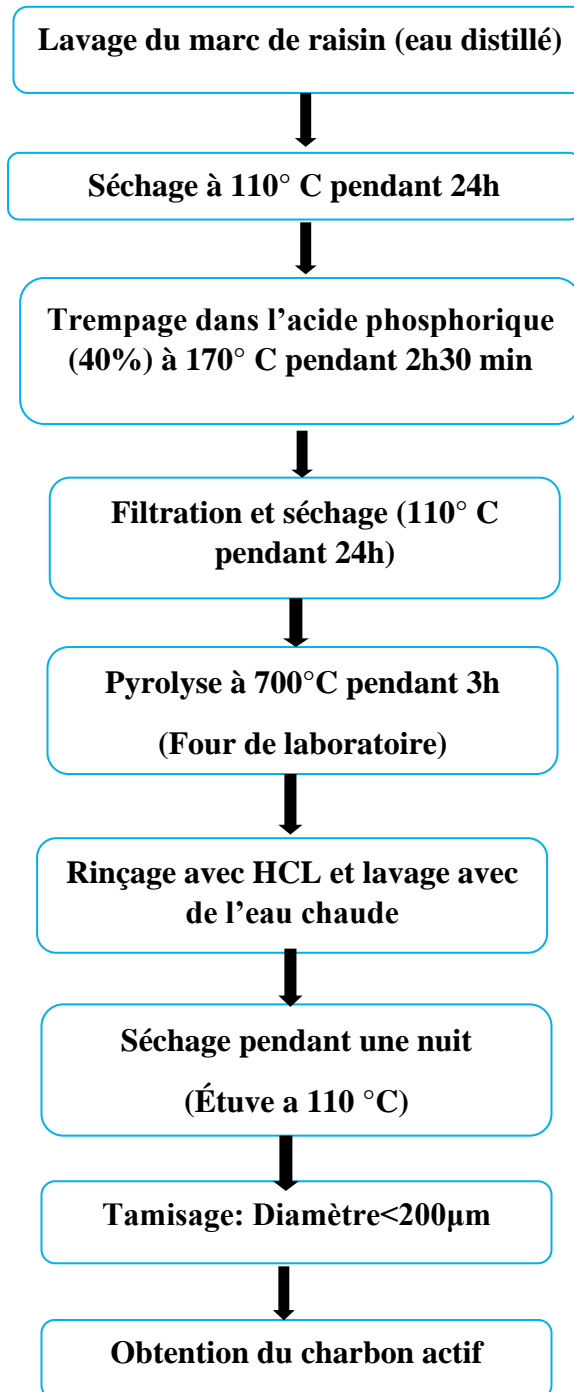
##### b. Préparation du charbon actif du marc de raisin

Pour commencer la préparation du charbon on utilise une solution de  $H_3PO_4$  à 40% et une solution de HCL à 0,1 N. Le marc de raisin préalablement traité subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, à savoir l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  dont la pureté est de 40%.

Le matériau est imprégné dans la solution de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à 40% pendant 2h 30min (à une température de 170°C) ; Après filtration et séchage, le matériau est pyrolyse à 700°C pendant 3 heures dans un four à moufle de laboratoire (NABERTHERMN3P) puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs rinçages avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

Le charbon obtenu est ensuite séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues sont par la suite tamisées à une granulométrie de 200  $\mu m$ . Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi il sera prêt à l'emploi [28].

La figure 5 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de préparation et d'activation.



**Figure 2.2.**Schéma du protocole expérimental de préparation de charbon actif à partir du marc de raisin.

### 3. Les billes de chitosane

#### 3.1. Extraction du chitosane à partir des carapaces de crevettes

À partir de carapaces de crevettes, la chitine peut être extraite et transformée en chitosane, pour cela il faut passer par plusieurs étapes, dont certaines sont facultatives, ces dernières permettent le plus souvent l'obtention d'un chitosane plus raffiné. Pour commencer les carapaces de crevettes (exosquelettes) sont lavées puis séchées (à 100°C dans l'étuve pendant 24h), puis broyées.



**Figure 2.3.** Carapace de crevettes séchée et broyée.

##### 3.1.1. Déminéralisation

La déminéralisation s'effectue en traitant les carapaces broyées par HCl à 2,5% pendant 2h (1/11) (m/V) à température ambiante. Pour cela on ajoute progressivement la carapace broyée à la solution d'HCl contenue dans un bécher posé sur une plaque d'agitation, le mélange produit un dégagement de gaz carbonique. Après l'écoulement du temps nécessaire on verse le mélange dans un tamis pour effectuer le rinçage à l'eau distillé.



**Figure 2.4.** Déminéralisation.

### 3.1.2. Déproteinisation

Cette étape consiste en l'élimination des protéines en traitant le produit par NaOH à 1% à 65°C pendant 1h (p/V : 1/10), le contenu est ensuite filtré (tamis) puis rincé abondamment à l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un pH neutre ensuite il est séché à l'étuve (50°C) pendant une nuit.



Figure 2.5. Déproteinisation.

### 3.1.3 Blanchiment

Le blanchiment des carapaces permet d'en éliminer les pigments et de blanchir la chitine obtenue par le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), pour cela les carapaces sont trempées successivement dans l'eau oxygénée pendant 2 heures puis dans l'acétone pendant 2heures, la chitine ainsi blanchie est rincée à l'eau distillé jusqu'a pH neutre, puis séchée à l'étuve a 50°C pendant la nuit.



Figure 2.6. Blanchiment.



Figure 2.7. Chitine obtenue.



### 3.1.4. Désacétylation

La transformation de la chitine en chitosane consiste essentiellement à l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines.

Cette étape consiste à traiter la chitine par la soude NaOH à 40% (m/V : 1/50) à 90°C pendant 18 heures. La solution est ensuite filtrée et le chitosane obtenu est rincé avec l'eau distillée jusqu'à atteindre la neutralité, puis sécher à 50°C pendant la nuit [140].

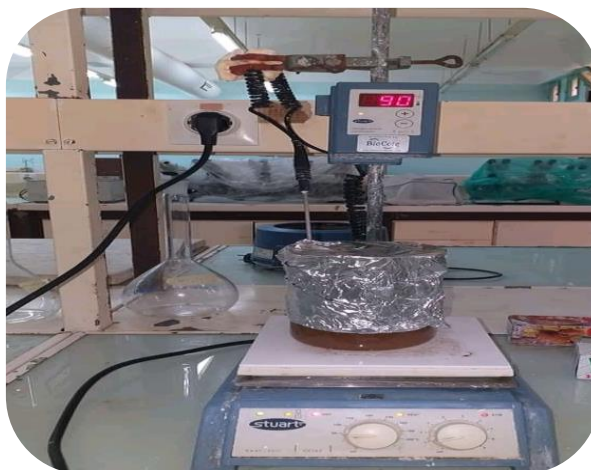


Figure 2.8. Desacétylation.

### 3.2. Préparation des billes de chitosane :

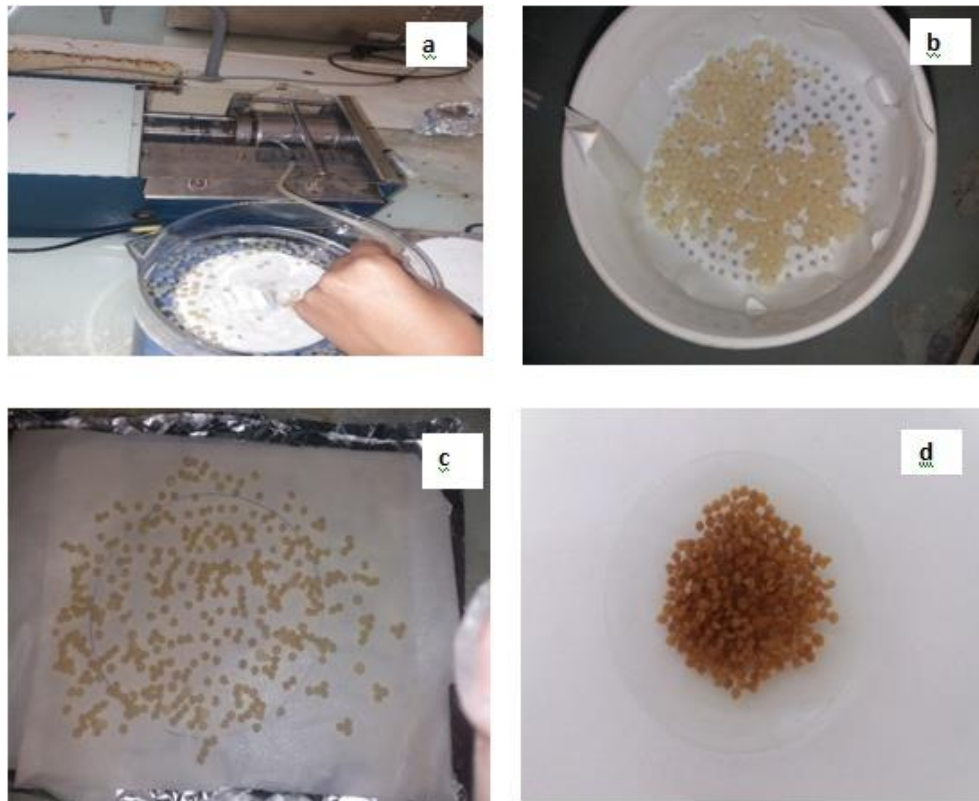
- **La gélification :**

Une masse de 2,5g de chitosane est introduite dans 50 ml d'eau distillée, la réaction de dissolution du chitosane est réalisée par l'ajout d'un volume de 2,5 ml d'acide acétique ; Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation, jusqu'à obtention d'un gel.

- **La formation des billes de chitosane :**

A l'aide d'une pompe péristaltique le gel obtenu est versé goutte à goutte dans un bain de 500 ml de NaOH (1 mol/L). Les billes sont laissées dans le bain de soude pendant 24h.

Elles sont ensuite lavées avec de l'eau distillée puis séchées à l'air libre.



**Figure 2.9.**Préparation des billes de chitosane (a : formation des billes, b : la filtration, c : séchage, d : les billes séchées).

#### 4. La souche bactérienne

##### 4.1. Choix de la bactérie (*Escherichia Coli*)

Parmi les nombreuses bactéries responsables de problème de santé publique, il y a CT et les CF parmi lesquels se trouve *E coli* est un indicateur de contamination fécale dans l'eau et les milieux aqueux. C'est une bactérie dont l'isolation et la culture biologique de la souche est relativement simple et facile.

Alors il est plus adapté pour l'étude et les expérimentations sur les bactéries et surtout de la même famille notamment les gram- [4].

##### 4.2. Provenance de la souche bactérienne

La souche d'*E. Coli* nous a été fournie par le laboratoire d'hygiène de APC de Blida sous forme de suspension dans un tube à essai.

### **4.3. Culture de la souche bactérienne**

Après avoir désinfecté la paillasse avec l'eau de javel et l'éthanol, on allume un bec benzène pour travailler en zone stérile en procède comme suit :

- On dispose les boites de pétri stériles et le milieu de culture (gélose nutritive) qu'on avait fait fondre dans un bain marie ;
- Le milieu de culture a été coulé dans les boites de pétri et laissé séché.
- Pour l'ensemencement de la bactérie *Escherichia Coli*, on prélève à l'aide d'une pipette graduée stérile un petit volume de la suspension bactérienne qu'on répartit sur le milieu coulé dans les boites de pétri et on l'étale à l'aide d'un étaloire stérile.
- Après l'étiquetage des boites on incube dans un incubateur à 37°C pendant 18heures.
- Les boites de pétri sont ensuite conservées au réfrigérateur (quantité suffisante pour plusieurs utilisations).

### **4.4. Préparation de l'eau synthétique**

Dans la zone stérile (à côté du bec benzène) en utilisant l'anse pasteur stérilisée, on prélève à partir d'une boite de pétri, deux à trois colonies de la bactérie qu'on met dans un litre d'eau distillé.

## **5. Méthode de caractérisations des supports**

### **5.1. Caractérisation du charbon actif de marc de raisin**

#### **5.1.1 Indice d'iode**

Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normal. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface  $4.4 \text{ \AA}^2$ .

Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores [32].

### 5.1.2 Détermination de l'indice d'iode

Peser 1 g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3h, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer (papier filtre), ensuite écarter les 20 à 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titrer avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiofène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante [32] :

$$R = \frac{(0.001 * V')}{2} \quad (\text{Éq1})$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0.01}{R}\right)^{0.165} \quad (\text{Éq2})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$I = \frac{1269.1 - (V' \times 27.92) \times D}{m} \quad (\text{Éq3})$$

## 5.2. Surface spécifique

### 5.2.1 Détermination de la surface spécifique par bleu de méthylène

La valeur au bleu de méthylène constitue un paramètre d'identification permettant de mesurer la surface spécifique des particules solides [33].

#### ❖ Principe

Le principe de cette opération consiste à doser une prise d'essai mise en suspension avec du bleu de méthylène ; à saturation, une goutte de la suspension déposée sur du papier filtre provoque la formation d'une tache avec un auréole.

#### – Mode opératoire

- Prendre 1g de adsorbant;
- Mettre la prise à tremper dans un bécher à 10ml d'eau distillée;
- Disperser la suspension pendant 5mn à l'aide d'un agitateur ;
- Introduire goutte à goutte le bleu de méthylène à l'aide d'une burette et agiter pendant 1mn;

- A l'aide d'une baguette, déposer une goutte de la suspension sur le papier filtre ; Si la tâche est sans auréole ajouter la solution de bleu ; Refaire l'essai de la tache 5 fois après chaque minute; jusqu'à l'obtention d'une tache avec auréole; Si la tâche est positive, procéder 5 essais successifs; un test par minute, sans ajouter le bleu de méthylène.
- Calcul:

La valeur de bleu est calculé par :

$$VB = \frac{V}{M} \quad (\text{Éq4})$$

Soit:

V : le volume de bleu versé en ml

M : la masse de prise d'essai en g.

La surface spécifique est la surface des grains solides sur laquelle le bleu de méthylène se fixe.

Elle se compose d'une surface interne et d'une autre externe.

Elle s'exprime par :

$$S.S.T = \left(\frac{Vb}{100}\right) * \left(\frac{N}{373}\right) * 130 * 10^{-20} \quad (\text{Éq5})$$

$\frac{Vb}{100}$ : Fraction en % de bleu dans 1g

N : Nombre d'AVOGADRO=6,023.10<sup>23</sup>

373 : Masse moléculaire du bleu de méthylène

130.10<sup>-20</sup> : surface en m<sup>2</sup> d'une molécule d'eau

$$S.S.T = 21 * Vb [\mathbf{m^2/g}]$$

Avec:

S.S.T : surface spécifique totale.

### 5.3. Détermination pH<sub>pzc</sub>

Les propriétés acido-basiques des billes gélifiées ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm [34].

Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (0,01 M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M).

La solution à titrer (100 mL d'eau distillée contenant des billes gélifiées) est dosé ensuite par HNO<sub>3</sub> ou NaOH. Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre (HannaHI pH-211).

Il est alors possible de déterminer le  $pHpzc$  qui est le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle.

$$pHpzc = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2) \quad (\text{Éq6})$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface  $Q_s$ :

$$Q_s = \frac{(Ca - Cb + [OH^-] - [H^+])}{m} \quad (\text{Eq 7})$$

Où les paramètres suivants représentent :

$Q_s$  : Charge de surface en mol/g.

$Ca$  : Concentration d'acide ajoutée en mol/L.

$Cb$  : Concentration de base ajoutée en mol/L.

$m$  : Prise d'essai en g.

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q_s = \frac{(Ca + [OH^-] - [H^+])}{m}$$

$$Q_s = \frac{(-Cb + [OH^-] - [H^+])}{m}$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH [35].

## 6. Caractérisation du chitosane

### 6.1. Poids moléculaire

Le poids moléculaire du chitosane est une caractéristique très importante qui peut avoir un impact majeur sur les différentes activités du chitosane ainsi que ses mécanismes d'action.

Le poids moléculaire été déterminé à travers la viscosité. Cette dernière dépend du volume hydrodynamique de macromolécule ; qui est une fonction du poids moléculaire, des propriétés de conformation et des interactions polymère-solvant.

Les mesures de viscosités sont effectuées en préparant une solution du chitosane à 0,5% dissoute dans une solution d'acide acétique à 1% puis préparer une série de dilutions de (5, 4,5 ; 4 ; 3,5 ; 3 ; 2,5 et 2) mg/ml.

Analyser la viscosité dynamique de chaque échantillon puis calculer la viscosité réduite, ensuite tracer une courbe d'étalonnage et faire sortir la viscosité intrinsèque ( $\eta$ ).

Le poids moléculaire moyen (PM) à partir de la viscosité a été calculé à l'aide de l'équation de Mark-Houwink [36] :

$$\eta = K \cdot M^\alpha \quad (\text{Eq 8})$$

Avec

$\eta$ : Viscosité intrinsèque

$M$  : poids moléculaire

$K$  et  $\alpha$  : paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée (dans ce cas  $K = 1,81 \cdot 10^{-3}$  ml/g et  $\alpha = 0,93$ ).

## 6.2. Degré de Déacétylation DDA

La méthode la plus simple est la spectroscopie IR proposée par **Khan et al** [38].

Le Degré de Déacétylation (DDA) est déterminé en utilisant la formule suivant :

$$DDA\% = \frac{A_{1655} \text{ cm}^{-1}}{A_{3450} \text{ cm}^{-1}} * \frac{100}{1.33} \quad (\text{Eq 9})$$

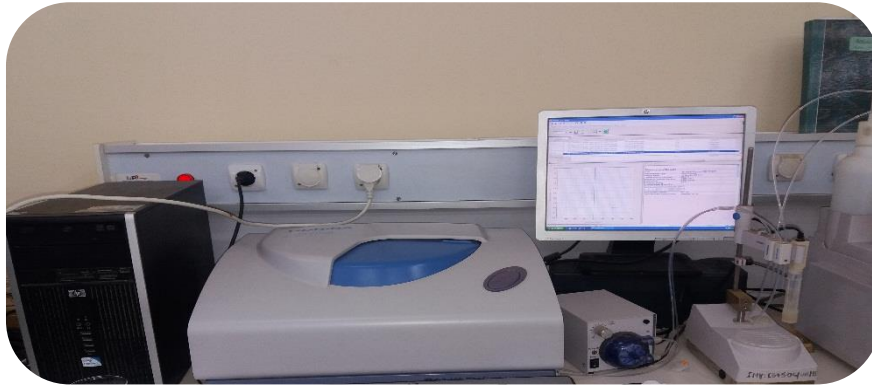
Où

$$DDA\% = \%NH_2 \left( 1 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}} * \frac{1}{1.33} \right) * 100 \quad (\text{Eq 10})$$

- $A_{1655} \text{ cm}^{-1}$  est l'absorbance à la longueur d'onde  $1655 \text{ cm}^{-1}$  (Amide I  $1655 \text{ cm}^{-1}$ ).
- $A_{3450} \text{ cm}^{-1}$  est l'absorbance à la longueur d'onde  $3450 \text{ cm}^{-1}$  (Hydroxyle  $3450 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Le facteur 1,33 représente le rapport ( $A_{1655}/A_{3450}$ ) pour un chitosane entièrement N-Acétyle

## 6.3. Potentiel zêta

Parmi les techniques de mesure de potentiel zêta, la méthode la plus employée est la méthode par électrophorèse. Elle consiste à mesurer les mouvements des particules en suspension dans la solution, sous l'action d'un champ électrique et ainsi déterminer Pz. Ce potentiel donne une information sur la répulsion entre les solutés chargés et par conséquent, sur la stabilité de la dispersion colloïdale. En effet, la dispersion est d'autant plus stable que le potentiel zêta est élevé. Il est rapporté que le Pz et ainsi la dispersion de la suspension sont fortement dépendantes du pH du milieu, de la conductivité et de la force ionique de la solution [38].



**Figure 2.10.**Appareillage de zétamètre.

### **Mode opératoire**

Pour déterminer la charge électrique des particules de chitosane lorsqu'il est en solution, une solution de 35mg de chitosane dissout dans 15ml d'acide acétique a 2% ; La solution a été filtrée de 0,45 $\mu$ m, injectée dans une cellule (Gold-plating, 6mm). Puis passée dans l'appareil ZS-100 (HORIBA –SCIENTIFIC) pour mesurer le potentiel zêta (**figure 2.10**).

### **6.4. Détermination de la taille des particules par diffraction dynamique de la lumière (DLS)**

Après la détermination de potentiel zêta de chitosane, le même échantillon est passé à l'appareil ZS-100 (HORIBA –SCIENTIFIC) pour déterminer la taille des particules de chitosane mais dans une autre cuve.

### **7. Caractérisation de la chitine et les billes du chitosane**

Pour la caractérisation de la chitine et les billes du chitosane le même protocole de caractérisations précédent a été appliqué (surface spécifique et pH *pzc*)

### **8. Procédé d'adsorption en batch**

Les essais en batch sont largement utilisés dans différents domaines et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs: ratio solide/liquide, pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale, etc.



Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

- Essai simple ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Mode opératoire rapide ;
- Cout relativement faible ;

Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site [33].

### 8.1. Influence du temps de contact

L'étude de l'adsorption des bactéries par les trois adsorbants (chitine, billes de chitosane et le charbon actif de marc de raisin CA-MR) en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant - adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption.

Les essais sont réalisés en batch à température ambiante (25°C) dans des flacons à 300 tr/minet d'une masse fixe.

**Tableau 2.2 :** Les masses et le volume utilisé

L'adsorbant	La masse fixe (g)	Le volume (ml)
Chitine	1	100
Billes de chitosane	2	100
CA-MR	0,1	100

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés du solide par décantation pendant quelques minutes à température 4°C. L'analyse de la DO est effectuée par spectrophotométrie UV/Vis.

### 8.2. Influence de la dose de l'adsorbant

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose de l'adsorbant qui est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du l'adsorbant par unité de solution traitée [39].

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant des volumes de solution

à traiter pour chaque adsorbant, successivement on a introduit différentes masses. Étudiés pendant un temps et le pH qui a été déterminé préalablement. Après décantation, la solution a été analysée par spectrophotométrie UV/Vis.

**Tableau 2.3 :** Les quantités de masse varient

<b>L'adsorbant</b>	<b>Variation de masse (g)</b>	<b>Le volume (ml)</b>
<b>Chitine</b>	<b>1</b>	<b>100</b>
	<b>2</b>	
	<b>3</b>	
<b>Billes de chitosane</b>	<b>2</b>	<b>100</b>
	<b>4</b>	
<b>CA-MR</b>	<b>0,1</b>	<b>100</b>
	<b>1</b>	
	<b>2</b>	

### 8.3. Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption. Beaucoup d'études indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques [39].

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption des bactéries. En ajustant le pH initial de solution de bactéries en utilisant les solutions de NaOH (0,1 N) et HCl (0,1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées.

### 8.4. Influence de l'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et d'accélérer la diffusion des particules de la solution vers la phase solide [18]. Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, puisque c'est un paramètre lié directement à la consommation énergétique (prix de revient de l'expérience), et qui agit sur le taux d'élimination, nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 0 et 500 tr/min.

## 8.5. Influence de rapport

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [40].

## 9. Méthodes d'Analyses

La méthode d'analyse adoptée au cours de ce travail est la spectrophotométrie UV-visible.

### 9.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en information sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le spectre UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qu'on traitera plus loin. Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur  $l$  (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu.

Cette loi permet de définir deux grandeurs:

Transmittance  $T$  : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l c} \quad (\text{Eq 11})$$

Absorbance  $A$ :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq 12})$$

Avec :

$I_0$ : intensité du faisceau incident,

$I$ : intensité du faisceau émergent de la solution,

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire (l / mole.cm),

$l$ : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

$C$ : concentration de la solution à analyser.



**Figure 2.11.** Un spectrophotomètre UV-Visible.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière: elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage  $A = f(C)$  [3].

## **9.2. Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie Infrarouge est utilisée pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées.

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires pour une fréquence bien déterminée. Lorsque ces constituants sont irradiés par un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, il y a alors absorption d'énergie qui s'accompagne d'une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois régions [5] :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0,8$  à  $2,5$  mm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5$  à  $25$  mm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  mm (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure 2.12.**Spectromètre FTIR.

# **Chapitre 3**

## **Résultats et discussions**

### 1. Introduction

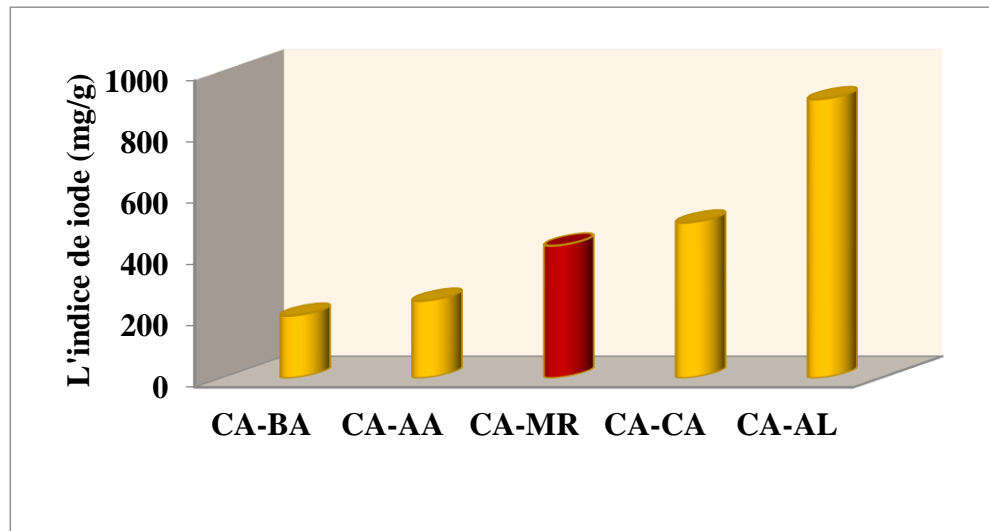
Dans ce chapitre sont exposés les résultats obtenus au cours de notre étude ainsi que leurs discussions. Dans un premier temps, nous présentons les résultats de caractérisation des adsorbants ensuite les résultats relatifs à l'étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques (pH, temps de contact, la masse de l'adsorbant, l'agitation et les rapports : charbon/chitine, charbon / billes de chitosane, charbon, chitine et billes de chitosane seuls) sur l'adsorption des bactéries sur les billes de chitosane, la chitine et le charbon actif du marc de raisin.

### 2. Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés

#### 2.1. Indice d'iode

Le test de l'iode a permis de déterminer la microporosité adaptée pour l'adsorption des particules responsable des goûts et des odeurs [4]. Afin de comparer le charbon actif du marc de raisin (CA-MR) préparé avec le charbon actif commercial (conventionnel). La mesure a été réalisée chimiquement par  $H_3PO_4$ .

Les résultats obtenus montrent que l'indice d'iode pour le charbon actif préparé est de (431,85 mg/g) ; valeur légèrement inférieure à celle du charbon actif obtenu à partir d'algue brune (CA-AL) [32] et le charbon actif de coco argent (CA-CA) et d'une valeur supérieur à des charbons de Charbon actif d'Arachides argent (CA-AA) et charbon actif bois argent (CA-BA) [4], donc une microporosité moyenne. Toutes ces valeurs sont résumées dans la Figure 3.1.



**Figure 3.1.** L'indice d'iode des différents charbons actifs.

## 2.2. La surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La surface spécifique est mesurée par diverses méthodes, généralement basées sur l'adsorption de gaz (BET) [41], mais dans notre étude nous avons utilisé la méthode de bleu de méthylène. Les résultats pour les trois adsorbats sont donnés dans le tableau 3.1

Les valeurs obtenues montrent que :

- ✓ Classiquement, les charbons actifs présentent une aire spécifique allant de 500 à 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  [42] ; Le charbon actif de marc de raisin donne donc une surface spécifique moyenne par rapport aux autres charbons actifs.

**Tableau 3.1.** La surface spécifique des quelque charbon actif.

Charbon actif	Marc de raisin (préparé)	Café [40]	Charbon actif [43]	d'Acacia auriculiformis [44]
<b>S (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>357</b>	<b>514</b>	<b>658</b>	<b>771,39</b>



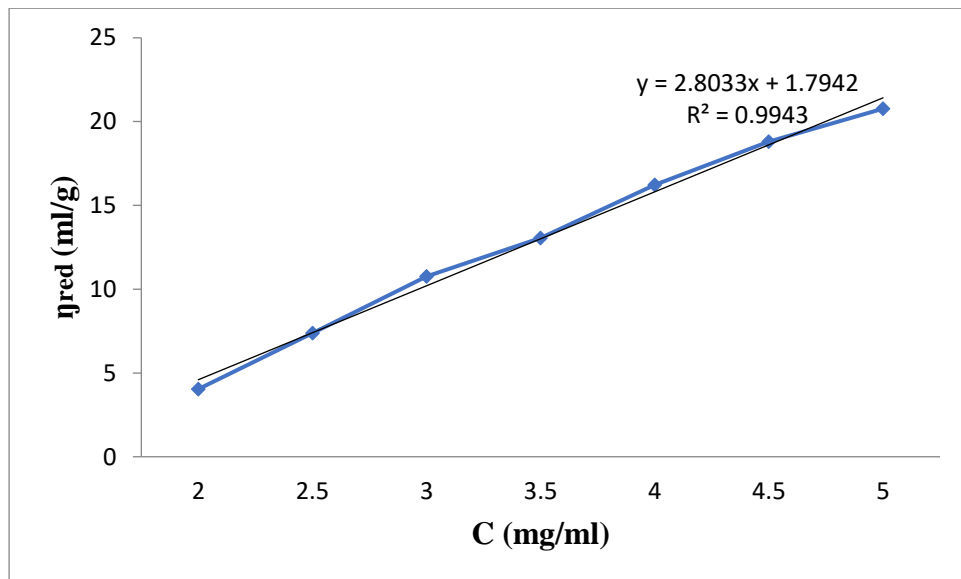
- ✓ Les billes de chitosane donnent une surface spécifique importante ( $336 \text{ m}^2/\text{g}$ ) comparativement à la chitine ( $252 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à cause de sa forme sphérique. (La faible porosité du chitosane a été rapportée dans plusieurs études [45, 46, 47] ; Il a été démontré que sa surface spécifique peut aller de l'ordre de quelques  $\text{m}^2/\text{g}$  jusqu'à quelques centaines de  $\text{m}^2/\text{g}$ , tout dépend de sa forme physique (billes, gels, membranes, fibres...) [48].

### 2.3. Potentiel zêta et DLS

La chitosane que nous avons étudié possède un potentiel zêta important positif de 54 mv et une taille moyenne de 367nm comparativement à d'autres études qui citent un potentiel zêta égale à 26-60mv [49, 50] et une taille 378-580 nm.

### 2.4. Poids Moléculaire

Nous avons présentés sur la figure 3.2. les variations de la viscosité réduite ( $\eta_{\text{red}}$ ) en fonction de la concentration de chitosane



**Figure 3.2.** Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de chitosane.

L'extrapolation à concentration nulle de la variation de  $\eta_{\text{red}}$  en fonction de la concentration  $C$  permet de déterminer la viscosité intrinsèque  $\eta_{\text{ins}}$  qui est égale à 1,794 ml/g et à partir de cette valeur et de l'équation de Mark-Houwink, on a pu calculer le poids moléculaire du chitosane qui est de 1671,93 Dalton.

Cette valeur de poids trouvée est différente de celles trouvées par d'autres travaux et la différence est due probablement à des espèces de crustacés, variations saisonnières, et les méthodes de préparation [51].

Les poids moléculaire des différents chitosane sont rassemblés dans le tableau 3.2

**Tableau 3.2** : Les poids moléculaire des différents chitosane [36]

<b>Chitosane</b>	1	2	3	4 (étudié)
<b>Poids moléculaire (Da)</b>	0,4.10 <sup>6</sup>	0,6.10 <sup>6</sup>	1,0.10 <sup>6</sup>	1,6.10 <sup>3</sup>

### 2.5. Le Degré de Déacétylation (DDA)

Le Degré de Déacétylation (DDA) est déterminé en utilisant la formule de **Khan et al** [38]:

$$DDA\% = \frac{A_{1655}cm^{-1}}{A_{3450}cm^{-1}} * \frac{100}{1.33} \quad (\text{Eq 13})$$

Le résultat obtenu est donné dans le tableau 3.3

**Tableau 3.3** :Degrés de déacétylation des échantillons de chitosane déterminés par spectroscopie infrarouge.

<b>Chitosane</b>	<b>A<sub>1665</sub> cm<sup>-1</sup></b>	<b>A<sub>3450</sub> cm<sup>-1</sup></b>	<b>DDA %</b>
<b>Chitosane (étudié)</b>	<b>0.724</b>	<b>0.7</b>	<b>78</b>
<b>Chitosane 1 [36]</b>	/	/	<b>85</b>
<b>Chitosane 2 [24]</b>	/	/	<b>82</b>
<b>Chitosane commercial [37]</b>	<b>0.08</b>	<b>0.136</b>	<b>44.22</b>

- Le chitosane étudié donne d'après les résultats un DDA élevé de 78 % comparativement aux autres chitosane.

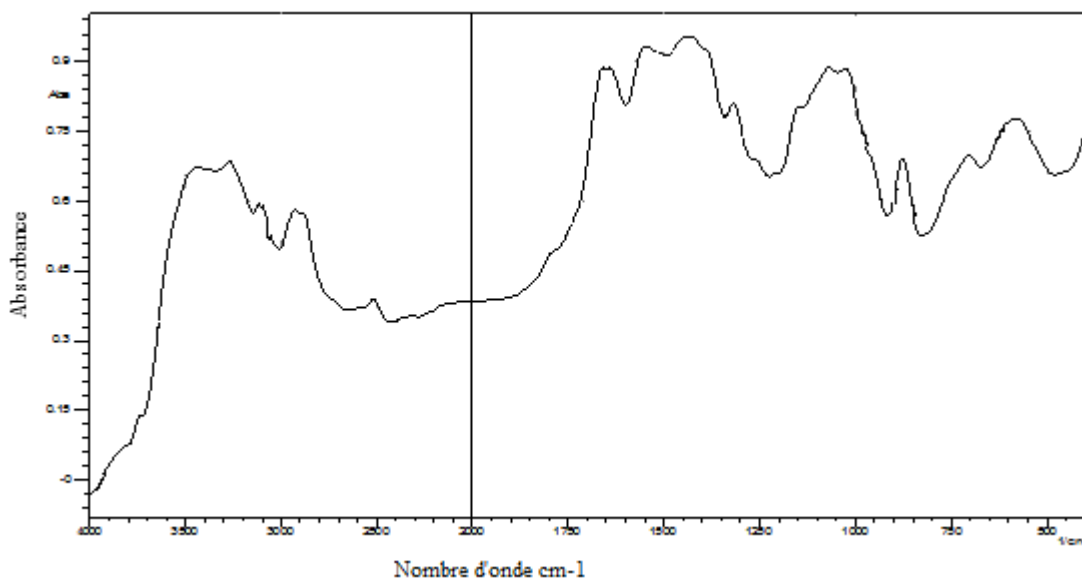
### 3. Analyse par spectrométrie Infrarouge(FTIR)

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques.

Des principales fonctions chimiques présentes dans la chitine, le chitosane et le charbon actif de marc de raisin.

### 3.1. La chitine

Le spectre obtenu par spectroscopie Infrarouge pour l'adsorbant chitine est donné par la figure 3.3.



**Figure 3.3.** Spectre FTIR de la chitine extraite.

Les principales bandes du spectre Infrarouge obtenu par la chitine sont montrés dans le Tableau 3.4 :

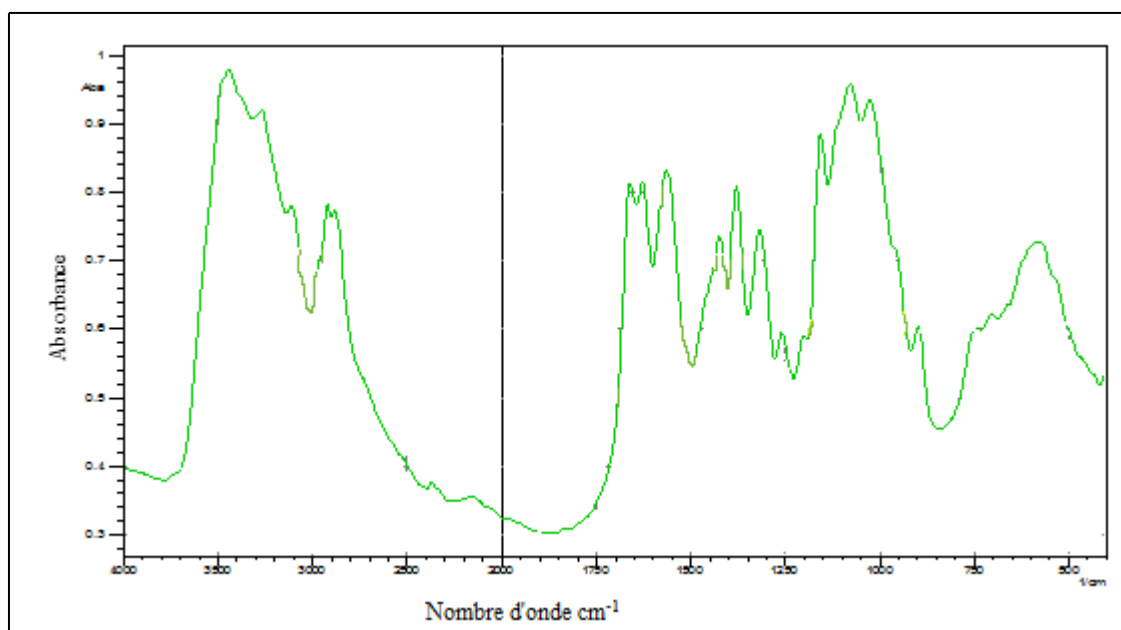
- Une bande d'absorption à 3400 cm-1 qui correspond à une élongation symétrique.
- Une bande d'absorption à 3340 cm-1 qui correspond à l'étirage aliphatique de CH.
- Une bande d'absorption à 1750 cm-1 correspond à l'amide I et l'étirage de C=O.
- Une bande d'absorption à 1230 cm-1 correspond à une élongation.
- Une bande d'absorption à 877 cm-1 correspond aux vibrations squelettiques d'anneau de la chitine.

**Tableau 3.4:** Bandes d'absorption FTIR de la chitine.

Nombre d'onde (cm-1)	Type de liaison	Mode de vibration
3400	N-H	Elongation symétrique
3340	C-H	Elongation
2125	C=C	Elongation
1750	C=O	Elongation
1230	C-N	Elongation
877	C-H	Déformation torsion

### 3.2. chitosane

Le spectre obtenu par spectroscopie Infra-Rouge pour l'adsorbant chitosane est donné par la figure 3.4 :



**Figure 3.4.** Spectre FTIR du chitosane

Les principales bandes du spectre Infra-Rouge obtenus par le chitosane sont montrés dans le Tableau 3.5 :

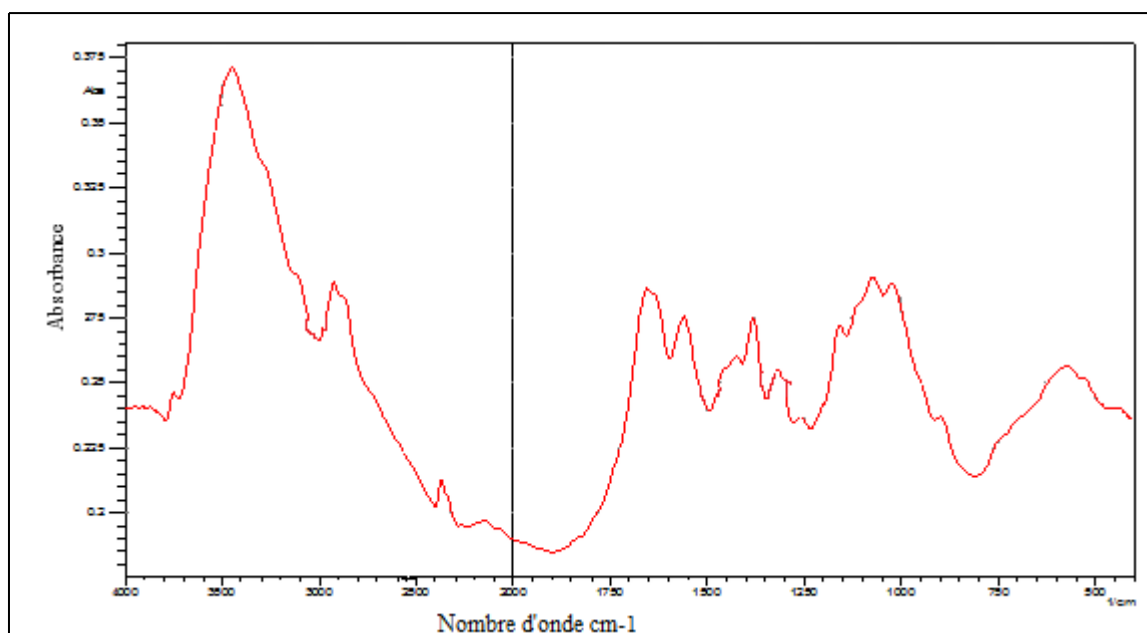
- Une bande d’absorption à 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspond à vibration d’elongation des liaisons-NH.
- Une bande d’absorption à 1660  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à l’étirage d’amide de CO.
- Une bande d’absorption à 1627  $\text{cm}^{-1}$  correspond à elongation.
- Une bande d’absorption à 1564  $\text{cm}^{-1}$  correspond à vibration de déformation de la liaison N-H.
- Une bande d’absorption à 1377  $\text{cm}^{-1}$  correspond à vibration de déformation des liaisons –OH.
- Une bande d’absorption à 1190  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des groupements C-O-C.
- Une bande d’absorption à 746  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l’elongation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution.

**Tableau 3.5:** Bandes d'absorption FTIR de chitosane.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de liaison	Mode de vibration
3400	N-H	Elongation symétrique
1660	C-H	Harmonique des déformations C-H
1627	C=O	Elongation
1564	N-H	Déformation
1377	O-H	Déformation dans le plan
1190	C-O	Elongation
746	C-H	Elongation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution

### 3.3. Billes de chitosane

Le spectre obtenu par spectroscopie Infra-Rouge pour les billes de chitosane est donné par la figure 3.5



**Figure 3.5.** Spectre FTIR des billes de chitosane.

Les principales bandes du spectre Infra-Rouge obtenus par les billes de chitosane sont montrés dans le Tableau 3.6 :

- Une bande d'absorption à 3400  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation symétrique des liaisons N-H.
- Une bande d'absorption à 1652  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence C=O (amide I).
- Une bande d'absorption à 1558  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison N-H (amide II).
- Une bande d'absorption à 1460  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une déformation asymétrique des liaisons C-H.
- Une bande d'absorption à 1380  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement  $\text{CH}_3$ .
- Une bande d'absorption à 1150  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence C-O-C.
- Une bande d'absorption à 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution.

**Tableau 3.6:** Bandes d'absorption FTIR des billes de chitosane.

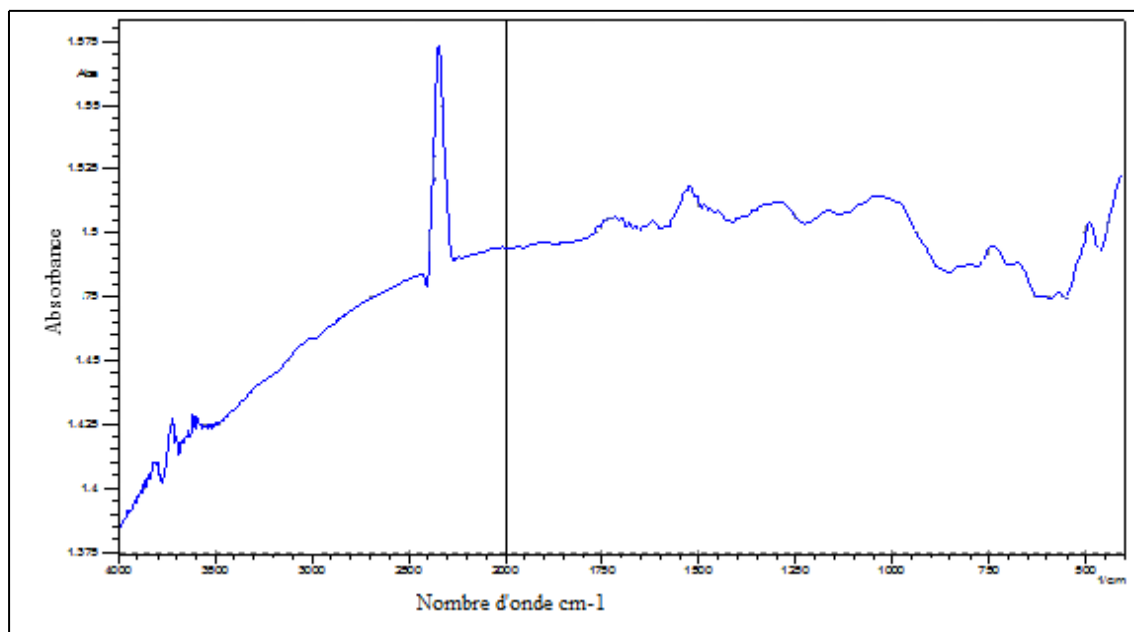
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Type de liaison	Mode de vibration
3400	N-H	Elongation symétrique
1652	C=O	Elongation
1558	N-H	Déformation
1460	C-H	Déformation asymétrique
1380	O-H	Déformation dans le plan
1150	C-O	Elongation
895	C-H	Elongation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution

D'après les tableaux (3.4, 3.5, 3.6), quelques remarques peuvent être émises :

- La bande qui se trouve à 3340 cm<sup>-1</sup> qui correspond la liaison C-H dans le spectre de chitine se déplace à 1660 cm<sup>-1</sup> dans le chitosane et qui se déplace à 1652cm<sup>-1</sup> dans le spectre des billes de chitosane.
- Le même large bande pour la chitine, chitosane et les billes de chitosane qui se trouve à 3340 qui correspond la liaison N-H.
- La bande qui se trouve à 1750cm<sup>-1</sup> qui correspond la liaison C=O dans le spectre de chitine se déplace à 1627 cm<sup>-1</sup> dans le chitosane et qui se déplace à 1150 cm<sup>-1</sup> dans le spectre des billes de chitosane.

### 3.4. Charbon actif de marc de raisin

Le spectre obtenu par spectroscopie Infrarouge pour le charbon actif de marc de raisin est donné par la figure 3.6



**Figure 3.6.** Spectre FTIR de charbon actif de marc de raisin.

Les principales bandes du spectre Infrarouge obtenu par le charbon actif de marc de raisin sont montrés dans le Tableau 3.7 :

- Une bande d’absorption à 3400 cm-1 qui correspond à l’élargissement symétrique.
- Une bande d’absorption à 2250 cm-1 qui correspond à la vibration de valence C=O (amide I).
- Une bande d’absorption à 1517 cm-1 correspond à la déformation des liaisons N-H.
- Une bande d’absorption à 1380 cm-1 correspond à une déformation asymétrique des liaisons C-H.
- Une bande d’absorption à 1030 cm-1 correspond à la l’élargissement.
- Une bande d’absorption à 796 cm-1 correspond à l’élargissement dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution.



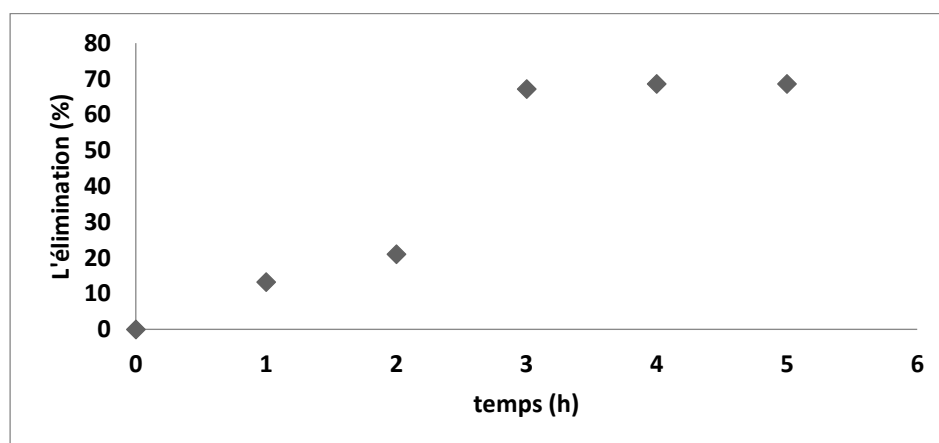
**Tableau3.7** : Bandes d'absorption FTIR de charbon actif de marc de raisin.

Nombre d'onde (cm-1)	Type de liaison	Mode de vibration
3400	N-H	Elongation symétrique
2250	CN	Elongation
1517	N-H	Déformation
1380	C-H	Déformation symétrique
1030	C-N	Elongation
796	C-H	Elongation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution

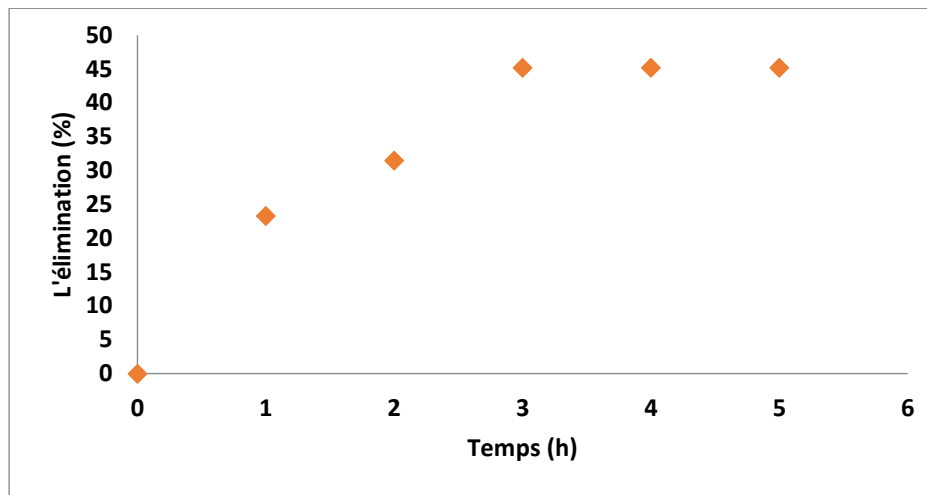
#### 4. Influence des paramètres opératoire sur l'adsorption

##### 4.1 Effet du temps de contact :

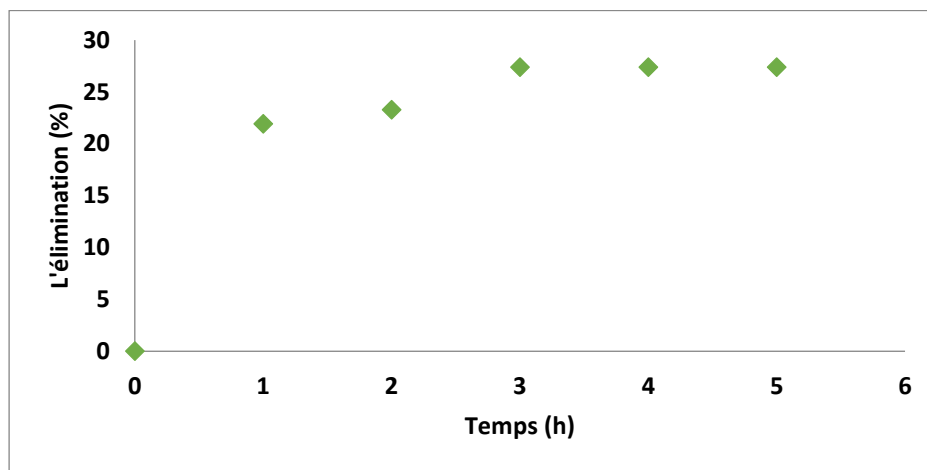
Le temps de contact est un paramètre important dans les procédés d'adsorption, les figures: [3.7, 3.8, 3.9] représentent les pourcentages d'éliminations des bactéries en fonction du temps de contact pour les trois adsorbants.



**Figure 3.7.** Effet du temps de contact sur l'adsorption d'*E. Coli* par le charbon actif de marc de raisin ( $V = 100$  ml,  $m = 1$  g,  $PH = 4,5$  ; vitesse d'agitation = 300 tr/min).



**Figure 3.8.** Effet du temps de contact sur l'adsorption d'*E. Coli* par la chitine (V = 100 ml, m = 1g, PH = 4,5 ; vitesse d'agitation = 300 tr/min).



**Figure 3.9.** Effet du temps de contact sur l'adsorption de *E. Coli* par les billes de chitosane (V = 100 ml, m = 2g, PH = 4,5 ; vitesse d'agitation = 300 tr/min).

On constate à partir des trois figure (3.7, 3.8, 3.9) que l'adsorption se fait rapidement dans les premières heures de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à ce qu'elle atteigne un état d'équilibre. Cela peut être expliqué par le fait qu'à partir d'équilibre la surface spécifique est saturée [33], (même si on laisse plus de temps la quantité adsorbée restera en équilibre elle ne va pas augmenter).

Le temps nécessaire pour atteindre le palier d'équilibre et les pourcentages d'éliminations des bactéries à l'équilibre sont donnés dans le tableau 3.8 :

**Tableau3.8** : Le temps d'équilibre et les pourcentages d'éliminations pour les trois adsorbants étudiés.

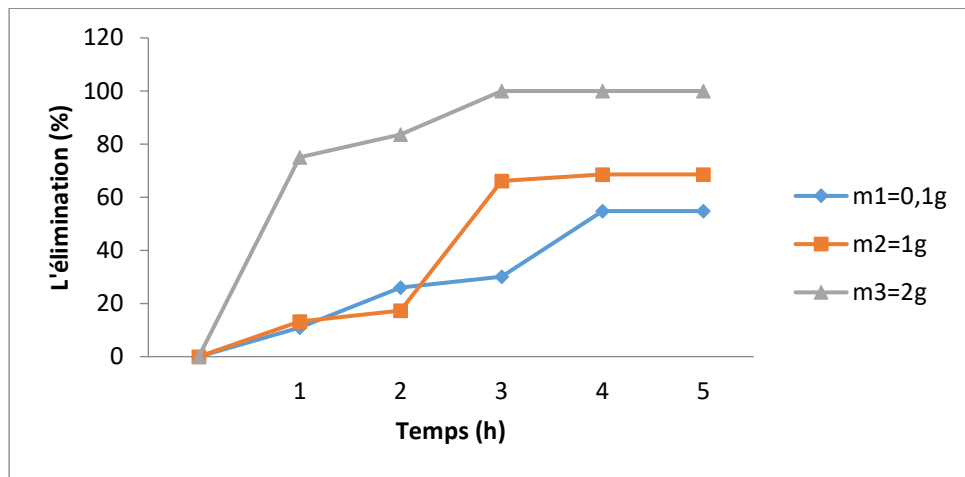
<b>Adsorbants</b>	<b>Charbon actif Marc de raisin</b>	<b>Chitine</b>	<b>Les billes de chitosane</b>
<b>Temps d'équilibre (h)</b>	3	3	3
<b>Pourcentages d'élimination</b>	68.6	45.2	27.4

Nous remarquons d'après le tableau 3.8 que :

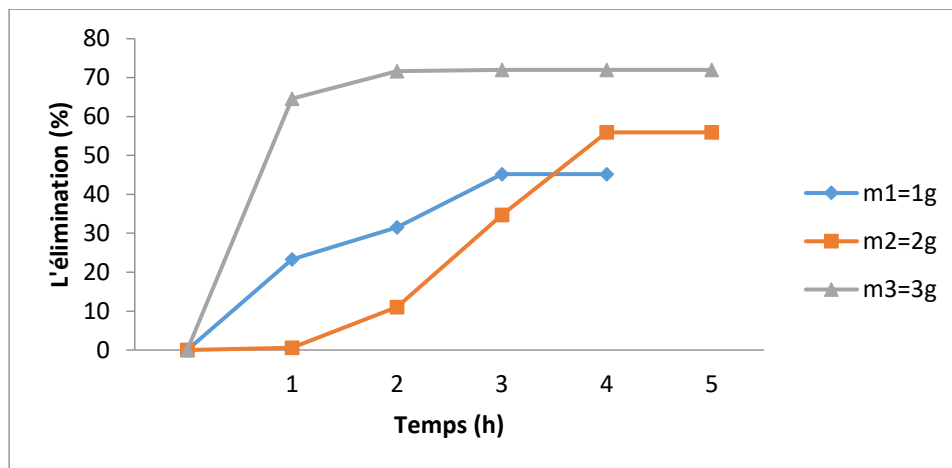
- Le charbon actif de marc de raisin atteint l'équilibre après 3h , est un temps un peu lent par rapport aux autres charbon actif pour l'élimination des différents polluant parmi elles le charbon actif de CA-AA ( charbon actif arachide argent ) qui atteint l'équilibre après 1h30 [4] et la coquille d'amande après 80 min [18]...etc.
- Mais d'autre part le charbon actif de marc de raisin dépasse un pourcentage d'élimination important (60%).
- Un temps d'équilibre lent pour la chitine comparativement à d'autres études comme : la fixation des métaux lourds [22] inférieur à 3h.
  - Des expériences préliminaires ont été effectuées avec les billes de chitosane sèche, montrent que leurs temps de contact dépassent les 3h pour la fixation des polluants. On cite par exemple la fixation de naphtalène [23], Les colorants textiles [52], ...etc.

#### **4.2 Effet de la masse de l'adsorbant :**

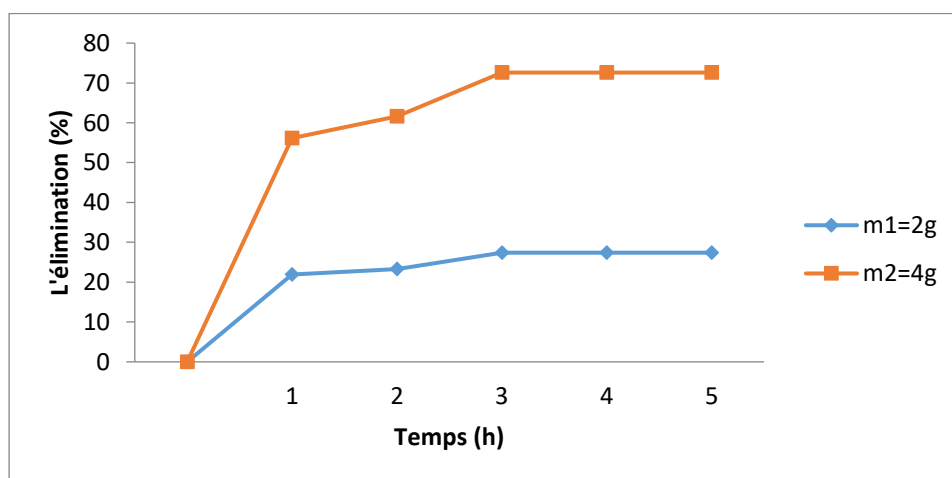
Le but de cette étude est de déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer le maximum des bactéries. Les essais d'adsorption ont été menés avec l'eau synthétique contenant *E. coli* en faisant varier la masse des adsorbants.



**Figure 3.10.** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption d'*E. Coli* par le charbon actif de marc de raisin ( $V = 100$  ml,  $m = 0.1, 1, 2$ g,  $PH = 4,5$  ; vitesse d'agitation = 300 tr/min).



**Figure 3.11.** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption d'*E. Coli* par la chitine ( $V = 100$  ml,  $m = 1 ; 2 ; 3$ g,  $PH = 4,5$  ; vitesse d'agitation = 300 tr/min).



**Figure 3.12.** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption d'*E. Coli* par les billes de chitosane ( $V = 100$  ml,  $m = 2, 4$ ,  $PH = 4,5$  ; vitesse d'agitation = 300 tr/min).

Les figures [3.10, 3.11, 3.12] représentent l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'*E. Coli*. D'après ces figures, l'élimination d'*E. Coli* augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface disponible et la disponibilité des sites de l'adsorption ce qui est confirmé dans beaucoup d'études parmi ces dernières l'adsorption des effluents textile [52], étude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène [18] et l'étude de l'adsorption de colorants organiques [53] ...etc.

**Tableau 3.9 :** La masse d'équilibre et les pourcentages d'éliminations pour les trois adsorbants étudiés.

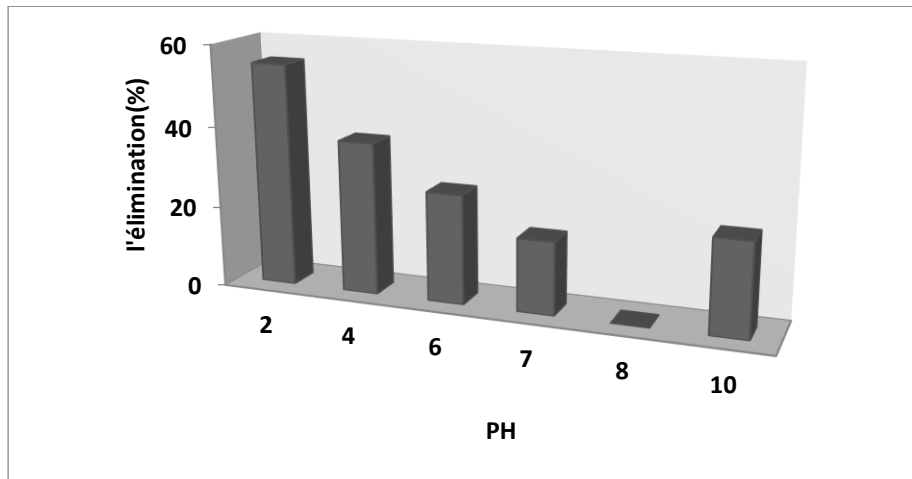
<b>Adsorbants</b>	<b>Charbon actif Marc de raisin</b>	<b>Chitine</b>	<b>Les billes de chitosane</b>
<b>La masse d'équilibre (g)</b>	2	3	4
<b>Pourcentage d'élimination</b>	98,99	72	72

- Le charbon actif de marc de raisin donne le meilleur pourcentage d'élimination des bactéries (*E. coli*) à cause de sa surface spécifique importante et sa porosité.
- Le séchage d'un hydrogel est une technique qui permet d'accéder à des biomatériaux. Cette étape impacte les propriétés texturales, telles que la surface spécifique, le volume poreux, et la taille des pores. [54] pour cela les billes de chitosane donnent le même pourcentage d'élimination avec la chitine à cause de la méthode de séchage utilisé.

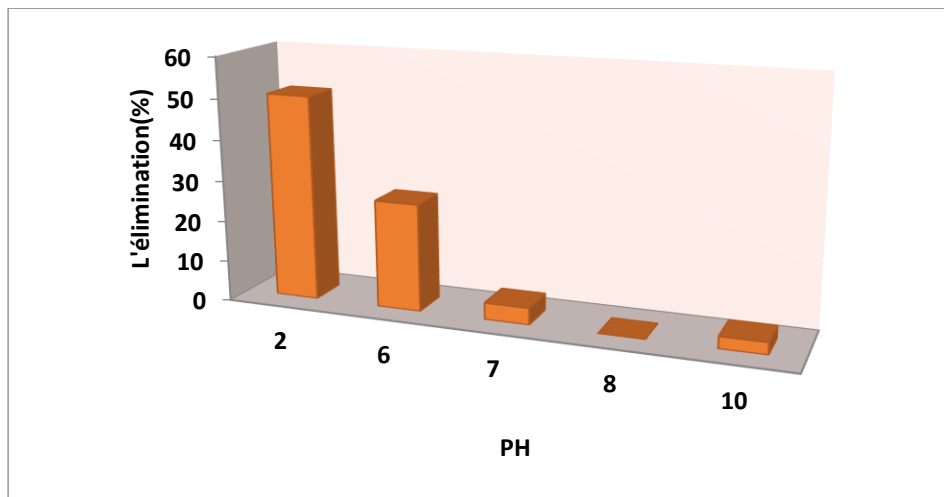
#### **4.3 Effet du pH :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbat.

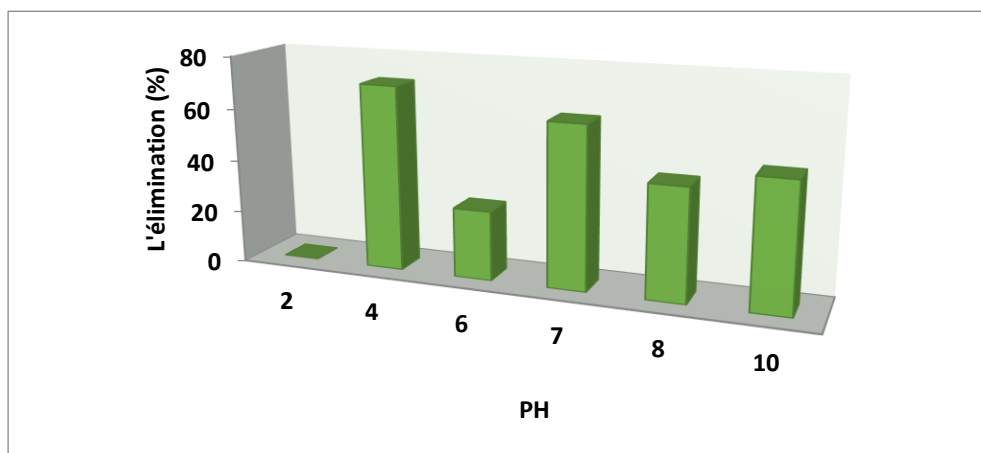
Nous avons ajusté le pH initial de la solution à six valeurs différentes : 2 ; 4 ; 6 ; 7 ; 8 et 10, à l'aide de la solution HCL et de la solution NaOH 0,1 N.



**Figure 3.13.** Effet du PH sur l'adsorption d'*E. Coli* par le charbon actif de marc de raisin ( $V = 100$  ml,  $m = 2$ g, PH = 2, 4, 6, 7, 8, 10, vitesse d'agitation = 300 tr/min).



**Figure 3.14.** Effet du PH sur l'adsorption d'*E. Coli* par la chitine ( $V = 100$  ml,  $m = 3$ g, PH = 2, 6, 7, 8, 10, vitesse d'agitation = 300 tr/min).



**Figure 3.15.** Effet du PH sur l'adsorption d'*E. Coli* par les billes de chitosane ( $V = 100$  ml,  $m = 4$ g, PH = 2, 6, 7, 8, 10, vitesse d'agitation = 300 tr/min).

L'analyse de ces résultats (figures 3.13, 3.14, 3.15) montre d'une manière générale que lorsqu'on augmente le pH de la solution, les pourcentages d'éliminations par les trois adsorbants (charbon actif, chitine, billes de chitosane) diminuent. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$  ce qui augmente l'interaction des bactéries (polluant anionique) avec les sites de l'adsorbant, par contre aux pH élevés, la concentration en  $H^+$  diminue ce qui engendre une faible interaction entre les bactéries et les sites de la surface.

Peu de travaux sont disponibles quant à l'effet que le chitosane peut avoir sur la paroi bactérienne. Néanmoins, il semble que les interactions entre les fonctions amines protonées –  $NH^{3+}$  du chitosane et les motifs chargés négativement des phospholipides membranaires soient responsables de la perturbation. Le chitosane déstabiliserait la perméabilité membranaire et causerait la fuite du contenu intracellulaire dont protéines, matériel génétique (ADN, ARN), minéraux, etc. [55, 56, 57]. Les résultats pour les trois adsorbants sont donnés dans le tableau 3.10.

**Tableau 3.10 :** Le pH et les pourcentages d'éliminations pour les trois adsorbants étudiés.

<b>Adsorbants</b>	<b>Charbon actif Marc de raisin</b>	<b>Chitine</b>	<b>Les billes de chitosane</b>
<b>PH</b>	2	2	4
<b>Pourcentage d'élimination</b>	55	50	70.6

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation des bactéries, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou  $pH_{pzc}$ . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le  $pH_{pzc}$  est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les adsorbants.

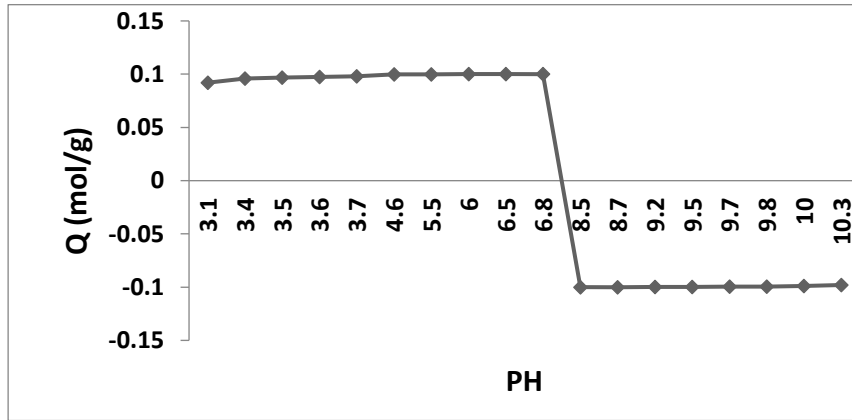


Figure 3.16.  $pH_{PZC}$  de charbon actif de marc de raisin.

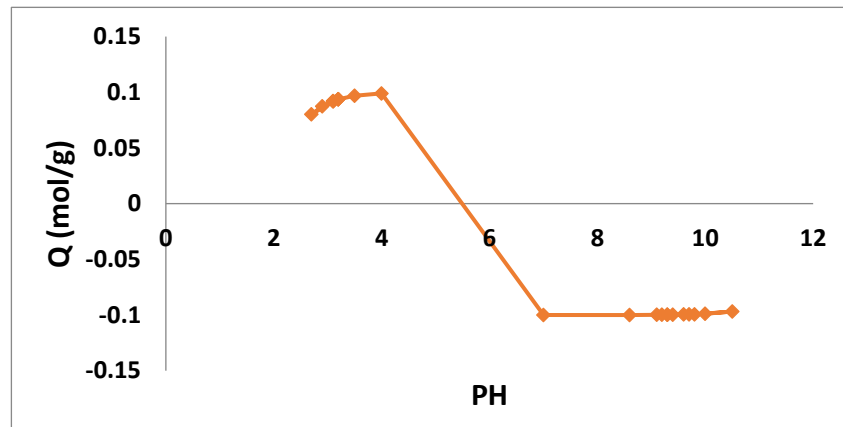


Figure 3.17.  $pH_{PZC}$  de la chitine.

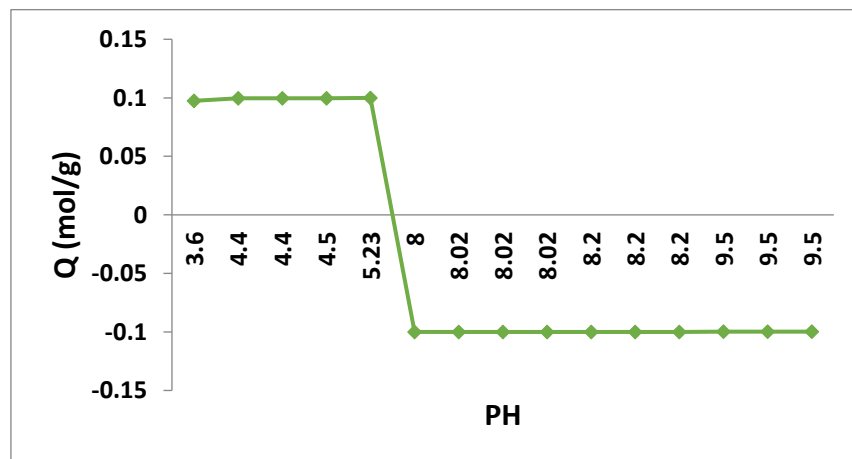


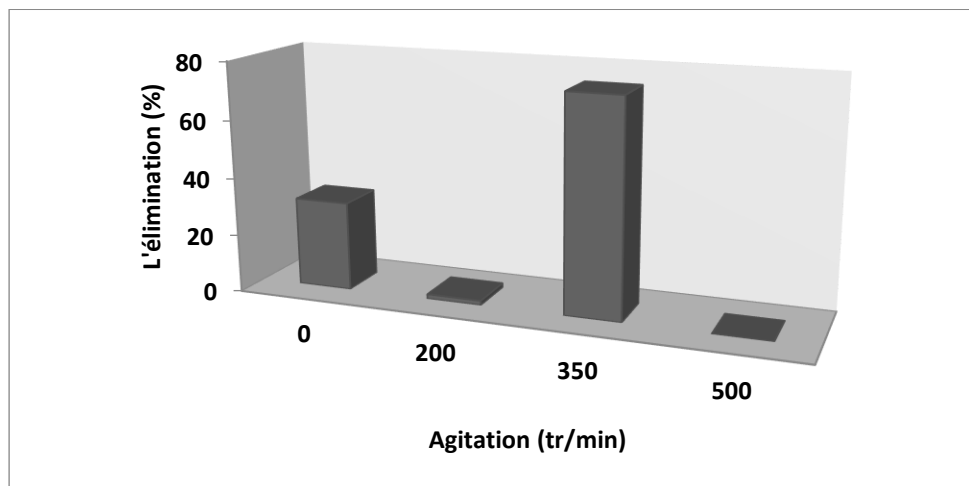
Figure 3.18.  $pH_{PZC}$  des billes de chitosane.



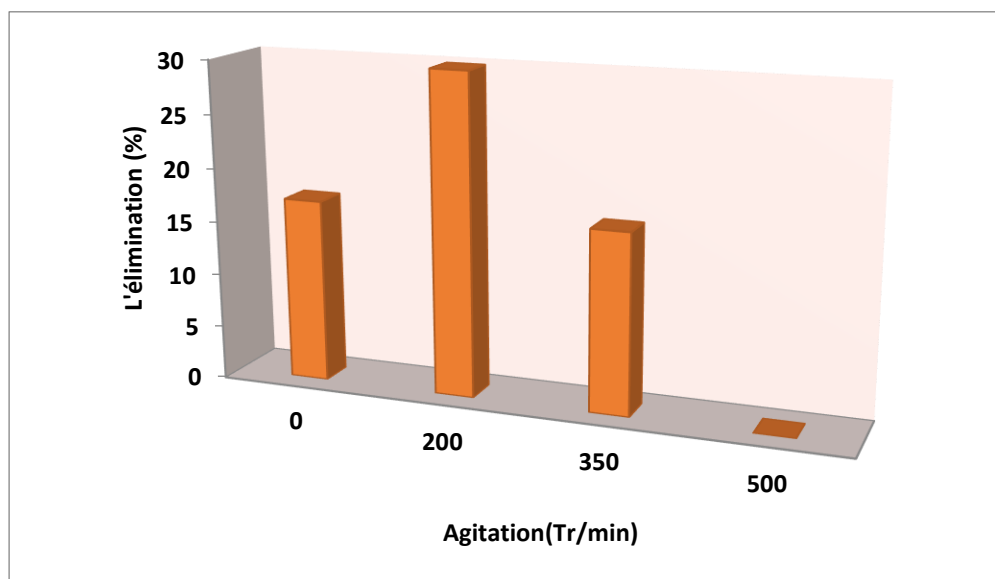
Les figures [3.16, 3.17, 3.18] montrent que le  $pH_{pzc}$  des trois adsorbants successivement est égale à 7,5 ; 5,5 ; 6,5. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au  $pH_{pzc}$  [25].

#### 4.4. Effet de la vitesse d'agitation :

L'effet de la vitesse d'agitation sur la sorption de l'*E. Coli* par la chitine et le charbon actif a été étudié. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre et la vitesse est variée (0, 200, 350, 500 tr/min). Les pourcentages d'élimination des bactéries en fonction des différentes vitesses d'agitation sont présentées sur les figures (3.19 et 3.20).



**Figure 3.19.** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de *E. Coli* par le charbon actif de marc de raisin ( $V = 100$  ml,  $m = 2$ g,  $PH = 4,5$  ; vitesse d'agitation = 0, 200, 350, 500 tr/min)



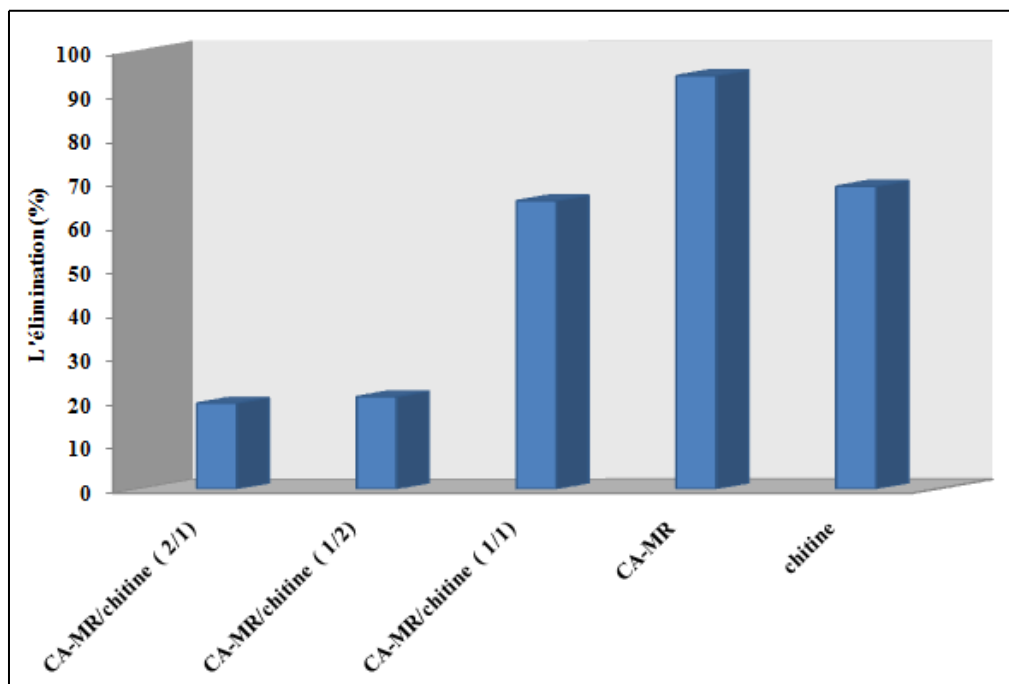
**Figure 3.20.** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de *E. Coli* par la chitine ( $V = 100$  ml,  $m = 3$ g,  $PH = 4,5$  ; vitesse d'agitation = 0, 200, 350, 500 tr/min).

Ces figures montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation s'accompagne d'une augmentation de pourcentage d'élimination. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une diminution de l'épaisseur du film liquide à l'interface solide-liquide (couche limite qui entoure les particules et qui constitue une résistance au transfert de matière) ce qui facilite le transfert du soluté de la solution vers le l'adsorbant [18].

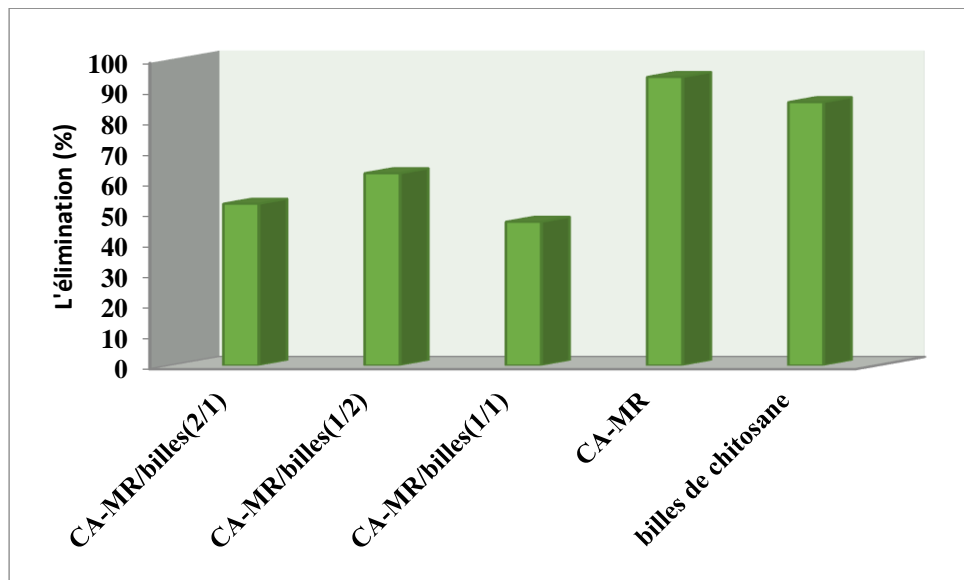
Au-delà d'une valeur limite (200tr/min pour la chitine et 350 tr/min pour le charbon actif), il y aura une faible réduction de la couche limite donc un faible transfert de matière pour des vitesses d'agitation supérieures à 200 ou 350 tr/min pour les deux adsorbants. Par conséquent, le meilleur pourcentage d'élimination à l'équilibre est obtenu pour une vitesse d'agitation de 200 tr/min assurant une bonne diffusion du soluté vers les particules de chitine et une vitesse d'agitation de 350 tr/min pour le charbon actif.

#### 4.5 Effet de rapport :

Dans cette partie, nous avons étudié l'élimination des bactéries (*E. coli*) par des rapports variés d'adsorbants étudiés et après un temps de contact de 3h.



**Figure 3.21.** Effet de rapport sur l'adsorption d'*E. Coli* sur des différents rapports charbon/chitine, la chitine et le charbon seuls.



**Figure 3.22.** Effet de la proportion du rapport sur l'adsorption d'*E. coli* sur des différents matériaux, charbon/billes de chitosane, charbon et les billes de chitosane seuls.

A partir des deux figures (3.21 et 3.22), on résulte que :

- une forte élimination de *E. coli* sur les trois adsorbants seul, et il atteint le maximale (94%) avec le charbon actif seul à cause de sa porosité et sa surface spécifique importante.
- Une faible élimination pour les rapports charbon/chitine (2/1), charbon/chitine (1/2) et charbon/billes (1/1).

Dans les rapports charbon/chitine (1/1) et charbon/billes (1/2), nous avons observé une amélioration dont l'élimination de (*E. coli*) qui dépasse 60%.

# Conclusion

L'objectif principal de notre travail était, à l'origine, de valoriser des sous-produits marins (carapaces de crevettes) et sous-produit végétaux (marc de raisin) en vue de les utiliser comme adsorbants dans la désinfection des eaux usées.

La première partie consiste à préparer, les adsorbants (la chitine, les billes de chitosane et le charbon actif de marc de raisin) ensuite les caractérisés.

La deuxième partie l'accent est mis sur l'étude de l'influence de certains paramètres à savoir le temps de contact, la masse de l'adsorbant, pH, l'agitation, le mélange des adsorbants et le point de charge zéro.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- ✓ Le chitosane obtenu par voie chimique possédait un poids moléculaire moyenne (PM=1671,93 Dalton) et un degré de déacétylation élevé (DDA = 78%) qui nous ont permis d'obtenir des billes sphérique.
- ✓ Les billes de chitosane donnent une bonne surface spécifique par rapport à celle de la chitine.
- ✓ Le charbon actif de marc de raisin donne un indice d'iode et une surface spécifique moyenne comparativement aux autres charbons actifs.
- ✓ Les tests d'adsorption menés à un pH du milieu égal à 4,5 ont montré que les trois adsorbants obtenus possèdent pour un temps de contact optimal de 3h une capacité d'élimination des bactéries (*E. coli*), de respectivement 98 % pour le charbon actif de marc de raisin et presque 72 % pour la chitine et les billes de chitosane.
- ✓ L'étude de l'influence du pH qui a consisté à mener des tests en faisant varier la valeur du pH à la température ambiante, a donné comme résultat une valeur de pH optimal de 2,2, 4, identique pour les trois adsorbants et à laquelle les pourcentages d'éliminations de bactéries sont de respectivement 55 % pour le charbon actif de marc de raisin, 50,3% pour la chitine et 70,59 % pour les billes de chitosane.

Comme perspective à cette étude, nous proposons d'approfondir ce travail en étudiant :

- ✚ Unité d'adsorption en continu (colonne).

- ✚ Préparation de charbon actif à autre température et autres pourcentages d'acide phosphorique.
- ✚ Autre méthode de séchage des billes (Exemples:La lyophilisation, CO2 supercritique)
- ✚ Des essais sur des rejets réels.
- ✚ Des matrices pour les adsorbants utilisés.
- ✚ La modélisation.
- ✚ La régénération de charbon actif et des billes de chitosane.

- [1] Moun goue Djanni Hermann. "Couplage bioréacteur a membranes - nanofiltration pour le traitement des eaux usées de brasserie : acclimatation de la biomasse et efficacité du traitement". Mémoire pour l'obtention du diplôme d'ingénieur 2iE avec le grade de master dans la spécialité eau et assainissement, 2017.
- [2] Attab Sarah. "Amélioration de la qualité microbiologique des eaux épurées par boues activées de la station d'épuration haoud berkaoui par l'utilisation d'un filtre a sable local. Mémoire de magister en biologie". Université kasdi merbah-Ouargla, 2011.
- [3] Benosman, Bengrine Asma. "Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Mémoire de magister en chimie". Université abou bekr belkaid – Tlemcen, 2011.
- [4] Some seozoumé evariste. "Synthèse et caractérisation des charbons actifs a propriétés antiseptiques – tests sur des cultures de bactéries". Mémoire de master d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, institut internationale d'ingénier de l'eau et de l'environnement, 2010.
- [5] Bensaha Sofiane. "Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane". Thèse de doctorat en sciences. Université Abou-berk belkaid – Tlemcen, 2018.
- [6] Kir Oussama, Lechelah Ahmed Fawzi. " Caractérisation des eaux usees urbaines de la ville d'el oued et élimination de leur pollution a l'aide de matériaux a base d'argile". Mémoire de master de science technique. Université kasdi merbah Ouargla, 2012.
- [7] Zahir Bakiri. "Traitement des eaux usees par des procédés biologiques classiques : expérimentation et modélisation". Mémoire de magister en Génie Chimique. Université Ferhat Abbas-Sétif, 2007.
- [8] Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconie A. "Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France". Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile-de-France, 2005.

- [9] Chikha Belgacem Rachid, Younsi Tarek. " Epuration des eaux usées de la commune de Touggourt par le procédé de la boue activé". Mémoire de master (LMD) Professionnel en hydraulique. Université hamma lakhdar d'el-oued, 2014.
- [10]Gaujous D. "La pollution des milieux aquatiques ".mémoire. Edition Technique et Documentation Lavoisier, 1995.
- [11]OMS. "L'utilisation des eaux usées en agriculture et aquiculture: recommandation avisées sanitaires". Organisation Mondiale de la Santé 1989 ; pp 17-60.
- [12]OMS. "Directives de qualité de l'eau de boisson: Recommandations". Organisation Mondiale de la Santé 1994 ; pp 8-30.
- [13] Boucenina Houda. "Analyse bactériologique des eaux de certaines écoles à la wilaya de maila".Mémoire de master.Université des Frères Mentouri Constantine, 2018.
- [14] Edberg SC, Rice EW, Karlin RJ, Allen MJ. "*Escherichia coli*: the best biological drinking water indicator for public health protection". Journal of Applied Microbiology 2000;88:106-16.
- [15] Elmund G, Allen MJ, EW Rice. "Comparison of *Escherichia coli*, total coliform and fecal coliform populations as indicators of wastewater treatment efficiency". Water Environ 1999;71:332-9.
- [16] Santé Canada. La qualité bactériologique. Document de support aux " recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada". Accessible à : [www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/dpc\\_eau\\_qualite/eauguide.htm](http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/dpc_eau_qualite/eauguide.htm),1991.
- [17] Barthe C, Perron J, Perron.JM."Guide d'interprétation des paramètres microbiologiques d'intérêt dans le domaine de l'eau potable". Document de travail (version préliminaire), ministère de l'Environnement du Québec 1998:155.
- [18] Benmeziane Kahina, Lehlali Samira."Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes". Mémoire de Master en Génie des Procédés. Université A.MIRA-Bejaia, 2017.



- [19] Mazouni Meryem. "Dépollution des eaux usées par un support naturel Chitosane polyaniline". Mémoire de master en chimie. Université de Tlemcen, 2016.
- [20] Averous, L. "Biodégradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch". Journal of macromolecular science 2004 ; 44 :231-274.
- [21] Arkoun Mounia. "Élaboration de nouveaux biomatériaux antibactériens à base de chitosane par le procédé d'électrofilage". Thèse de philosophie doctor. Université de Montréal, 2017.
- [22] Lansari Imane. "Adsorption des métaux lourds en solution aqueuse par la chitine et le chitosane". Mémoire de master en Chimie. Université Abou Bekr Belkaide-Tlemcen, 2017.
- [23] Yahiaoui Yasmina. "Elaboration de billes à base de chitosane pour l'élimination du naphthalène se trouvant en solution aqueuse diluée". Mémoire de Master en Génie des Procédés. Université A.Mira-Bejaia, 2017.
- [24] Abdulhadi Aljawish. "Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux bio polymères". Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, 2013.
- [25] Ferhat M., "Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique". Mémoire de magister. Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [26] Roland Wiefels. "L'industrie de la Pêche et de l'Aquaculture en Algérie". Projet d'Appui à la Formulation de la Stratégie Nationale de Développement de la Pêche et de l'Aquaculture (2015 -2020).
- [27] Jean El Achkar. "Méthanisation de marc de raisin. Caractérisation et optimisation du procédé et des prétraitements". Thèse de doctorat. Université Saint Joseph de Beyrouth, 2017.
- [28] Mokedemi Kaouter. "Etude spectroscopique d'un charbon actif par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Activation". Mémoire de Master. Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem, 2016.

- [29] Belkebir Zohra. "Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olive". Mémoire de magister. Université M'hamed, Bougara-Boumerdes, 2007.
- [30] Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay. "Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption" August 2004 ; 56: 493-501.
- [31] Trabucco, A. and F. Marquez. "Structure of the glomerular tuft". J Urol 1952 ; 67: 235-55.
- [32] Sarra Bourahla. " Etude des phénomènes d'adsorption Par la spectroscopie IRTF". Mémoire de doctorat en sciences. Université abdelhamid ibn badis-mostaganem, 2018.
- [33] Bounaceur Amaria. "Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse". Mémoire de master en chimie. Université abou bekr belkaid – Tlemcen, 2015.
- [34] Kummert, R. and Stumm, W. "The surface complexation of organic acids on hydrous  $\gamma$ -alumina", j. Colloidinterface 1980 ; 75 :373-385.
- [35] Davranche, M. Lacour S, Bordas F. and Bollinger j.C. "An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids", J. Chem. Educ 2003 ; 80 :76-78.
- [36] Linda Payet. "viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane -relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels". these de doctorat de l'universite paris 7, 2005.
- [37] Meriem Cerddou. "Élaboration, caractérisation et application de membrane Polymère a basse de chitosane. Mémoire de magister en chimie". Université M'hamed, Bougara Boumerdes, 2008.
- [38] Ichrak Lakhthar. "Filtre adsorbant à base de nanofibres électrofilées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières". Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques. Université du Québec, 2017.

- [39] Benzekri benallou Mokhtar. "Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé. Thèse de doctorat en sciences". Université abdel hamid ben badis – mostaganem, 2018.
- [40] Reffas abdelbaki. "Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café". These de doctorat en sciences en génie des procédés. Université mentouri-constatine, 2010.
- [41] P. Le cloirec et G. Martin. " Le Charbon Actif : Le Matériau et son Utilisation dans le Traitement de l'Eau", Techniques Sciences et Méthodes - l'Eau 1984 ; 79:175-182.
- [42] W.J. "Masschelein Processus Unitaires du Traitement de l'Eau Potable". collection Tec & Doc, Edition Cebedoc, Belgique, 1996.
- [43] Bouchemal F., Achour S. "Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre". Larhyss Journal 2007, pp. 81-89
- [44] N'Da Arsène Kouadio, Drissa Ouattara KRA, Grah Patrick Atheba, Patrick Drogui, Albert Trokourey. "Degree of activation, specific surface area and surface chemistry fonction of activated carbons from *Acacia auriculaeformis* and *Acacia mangium*". International Journal of Innovation and Applied Studies 2017 ; 20:568-574.
- [45] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. "A system of classification of solution adsorption isotherme, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids", J. Chem 1960 ; 10 : 3973-3993.
- [46] Crini, G, Badot, P.M. & Guibal, E. "Chitine et chitosane : dubiopolymere à l'application, Presses". Univ. Franche-Comté, 2009.
- [47] Hudson, S.M. & Jenkins, D.W. "Chitine and chitosane of polymer science and technology". Wily Interscience New York, 2001.
- [48] C.M. Kim, H.S. Jeong. E.H. Kim, NEXAFS and XPS. " characterization of moleculer oxygen adsorbed on Ni (100) at 80K", 2000 ; 459 : 457-461.

- [49] Nibal .H, Élisabeth. R, Martial. S, Jean-jacques .L, Nicolas. M, Eric Guibal, Thierry .V, Jean .C, Jacques. F."Génération de nanoparticules de chitosane par effet antisolvant, via un procédé assisté par CO2 supercritique". HAL.Id, France 2018, pp.18 – 9.
- [50] Maria G. Carneiro-da-Cunha, Miguel A. Cerqueira, Bartolomeu W.S. Souza, José A. Teixeira, António A. Vicente. " Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production". *Carbohydrate Polymers* 2011 ; 85 :522–528.
- [51] Chennit Melha,Nait Yahia Lamia."Élaboration d'un composite à base de chitosane, Le poly acide lactique et Cloisite 30B par voie fondue". Mémoire de master en Génie des Procédés.Université A. MIRA – Bejaia, 2014.
- [52] Chawki Djelloul. "Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles". Thèse du doctorat en sciences en chimie industrielle. Université mohamed khider de biskra, 2014.
- [53]Bouزيد Samia."Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums ". Thèse de doctorat en Sciences en chimie.Universite des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf, 2015.
- [54]Honoré Tsotetzo. "Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de nanocomposites et synthèse de graphène dopé". Thèse de doctorat en chimie.Université de Caen Normandie, 2017.
- [55] M. Arkoun, F. Daigle, M.-C. Heuzey, and A. Ajji. "Antibacterial electrospun chitosan-based nanofibers: A bacterial membrane perforator". *Food Science & Nutrition* 2017 ; 5 :865-874.
- [56] M. Kong, X. G. Chen, K. Xing, and H. J. Park."Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review". *International Journal of Food Microbiology* 2010 ;144 : 51-63.
- [57] Y.-C. Chung, Y.-P. Su, C.-C. Chen, G. Jia, H.-l. Wang, J. G. Wu, *et al.*"Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall". *Acta Pharmacologica Sinica* 2004 ; 25 :932-936.

