

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA -
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA TERRE
DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2018

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière : Sciences Biologiques
Spécialité : Biochimie Appliquée

Présenté par :

Mlle. MECHEDDOU CHAHRAZED
Mlle. BARR KAHINA

Thème

**Valorisation des carapaces des crevettes dans la
dépollution des eaux : Extraction du chitosane et
optimisation des procédés**

Soutenu le : 22/09/2018

Devant le jury composé de :

| <i>Nom et Prénom</i> | <i>Grade</i> | | |
|-----------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| <i>M. MOUNI Lotfi</i> | <i>Professeur</i> | <i>Univ. de Bouira</i> | <i>Président</i> |
| <i>Md. BEN AZOUZ kheira</i> | <i>MAA</i> | <i>Univ. de Bouira</i> | <i>Promotrice</i> |
| <i>M. DAHMOUNE FARID</i> | <i>MAA</i> | <i>Univ. de Bouira</i> | <i>Examineur</i> |

Année Universitaire: 2017/2018

Remerciements

Nous commençons par remercier ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la volonté, l'amour du savoir et surtout le courage et la patience pour effectuer ce modeste travail. La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui on voudrait témoigner toute nos reconnaissances.

Nous souhaitons tous d'abord adresser nos sincères remerciements à notre promotrice MADAME BENAZOUZ KHEIRA pour son soutien, ses conseils, et son encouragement.

Nous tenons à remercier chaleureusement MONSIEUR MOUNI qui nous a permis l'accès au laboratoire de recherche Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et Assurances Qualité au sein de l'université AKLI MOHAND OULHADJ wilaya de BOUIRA où nous avons réalisé les travaux de recherche de notre projet de fin d'études.

Comme nous sommes très reconnaissantes à toute l'équipe de laboratoire ; Nous avons apprécié l'accueil, le soutien, l'amitié, vos conseils et votre aide pour la réalisation de notre stage pratique.

Nous profitons l'occasion de remercier vivement nos chers enseignants : MONSIEUR DAHMOUNE ; MONSIEUR KADRI ; MADAME BENSMAIL. Vous nous avez toujours réservé le meilleur accueil, malgré vos obligations professionnelles. Vos encouragements inlassables, votre amabilité, votre gentillesse méritent toute admiration.

Enfin, nous remercions tous nos proches, familles et amis et tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont apporté leurs sollicitudes pour accomplir ce Travail.

DEDICACES

*C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail à la plus proche qui m'a beaucoup encouragé à poursuivre le bon chemin, qui ma donne l'amour, la tendresse et la volonté c'est grâce à toi chère **maman** Merci et que le dieu te garde.*

*Je dédie ce travail à mon père, ma grande mère. A mon cher frère **Salah**, A mes chères sœurs **Lynda et Iméne**.*

*Je dédie ce travail à mon mari **skander.W**, Pour votre amour, votre affection Votre soutien constant, À mes tantes que j'adore ;*

Sihem et Nassima

A toute ma famille et ma belle famille

A mes amies pour votre fidèle amitié et les bons moments passés ensemble tout au long de mes études et en dehors.

Chahrazed

DEDICACES

*Au meilleur des pères ; **MOHAND AREZKI** ; mon cher papa rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*A ma très chère maman ; **LOUIZA** ; Comme ton prénom l'indique Louisa = Luiz en kabyle qui signifie la perle de diamant ; la plus belle créature que Dieu à créer sur terre, la source de tendresse, de patience et de générosité. Maman, Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.*

Mes chères parents je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

*À Mon cher frère: **MAHMOUD** qui m'est le père, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Mon ange gardien et mon fidèle compagnon dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse.*

*À mes très chères de cœur mes petites sœurs ; **MAISSA ; LITICIA**, Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

*À la mémoire de ces âmes précieuses qui nous a quitter mes très chères grand-mères : **HADJILA & AOUDA** ; que dieu leurs accorde al-firdaws et leurs récompense largement pour tous les bienfaits qu'elles auront fait.*

À mes chers oncles ; tantes ; et leurs époux et épouses

*À toutes mes cousines que j'adore ;
AHLEM; LINA, AMINA; HOUA; MADIHA; NIHEL; LILA.*

À tous mes amis ; En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

KAHINA

Liste des abréviations

ANOVA : Analyse des variances ou Analyse

CaCO₃: Carbonate de calcium

Ca₃(PO)₂ : Phosphate de calcium

C_i : concentration initiale de l'adsorbant.

C_f : concentration finale

DD : Degré de dés-acétylation

DRX : Diffraction des rayons X

FTRI : Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier

GA : Glycosaminoglycanes

HCl : Acide chlorhydrique

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

IR : Spectroscopie infrarouge

KMnO₄ : Permanganate de potassium

K₂CO₃ : Carbonate de potassium

m: la masse de l'adsorbat

N : Normalité

Na₂SO₃ : Sulfite de sodium

Na₂CO₃ : Carbonate de sodium

NaHCO₃ : Bicarbonate de sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

pH_{zpc}: pH charge point zéro

Q : quantité adsorbée

Te : taux d'élimination

V : volume de l'adsorbant.

W-C : *Water closet* OU cabinet d'eau

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1: Structure chimique de la chitine | 05 |
| Figure 2 : Formule chimique du chitosane..... | 05 |
| Figure 3 : la différence entre la structure de la chitine et de chitosane..... | 06 |
| Figure 4 : Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement..... | 14 |
| Figure 5 : schéma de planification..... | 25 |
| Figure 6: spectre infrarouge du chitosane préparé..... | 30 |
| Figure 7: Détermination du pH charge nulle du chitosane étudié..... | 31 |
| Figure 8: Représentation de la feuille des donne sur le logiciel Mnitab 17..... | 32 |
| Figure 9: Effet du pH de la solution sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane | 36 |
| Figure 10: Effet de la concentration sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane | 37 |
| Figure 11: Effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane | 38 |
| Figure 12 : Interaction de trois facteurs (pH, T et C_{BM}) en fonction de la quantité adsorbée. | 39 |
| Figure 13 : Interaction de trois facteurs (pH, T et C_{BM}) en fonction de taux d'élimination | 40 |
| Figure 14: Les facteurs optimaux en termes de capacité..... | 40 |
| Figure 15 : Les facteurs optimaux en termes de taux d'élimination..... | 41 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1: Sources de la chitine..... | 06 |
| Tableau 2: Composition des carapaces des crustacées..... | 07 |
| Tableau 3: Classification systématique des crevettes..... | 07 |
| Tableau4: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène | 15 |
| Tableau5: Les niveaux des facteurs étudiés | 27 |
| Tableau 6: Valeur de p pour chaque facteur et pour l'interaction multiples en fonction de la quantité adsorbée..... | 33 |
| Tableau 7: Valeur de p pour chaque facteur et pour l'interaction multiples en fonction de taux d'élimination..... | 35 |

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 01

Partie bibliographique

I. Généralités sur le chitosane

| | |
|--|----|
| I.1. Historique | 03 |
| I.2. Définition du chitosane | 04 |
| I.3. La structure de la chitine et du chitosane..... | 04 |
| I.4. Les principales sources du chitosane | 06 |
| I.5. Généralités sur la crevette..... | 07 |
| I.5.1. Position systématique | 08 |
| I.5.2. Morphologie..... | 08 |
| I.6. Propriétés du chitosane..... | 09 |
| I.6.1. Propriétés physico-chimique du chitosane..... | 09 |
| I.6.2. Propriétés biologiques..... | 09 |
| I.7. Les domaines d'applications du chitosane..... | 10 |
| I.7.1. Traitement des eaux..... | 10 |
| I.7.2. Cosmétique..... | 10 |
| I.7.3. Pharmaceutique..... | 11 |
| I.7.4. Agriculture..... | 11 |
| I.7.5. Autres domaines | 11 |

II. Application du chitosane dans le traitement des eaux

| | |
|--|----|
| II.1. Les eaux usées et leurs origines | 12 |
| II.1.1. Origine domestique..... | 12 |
| II.1.2. Origine agricole..... | 12 |
| II.1.3. Origine industrielle | 13 |
| II.2. Pollution des eaux par les colorants de textiles | 13 |
| II.2.1. Les colorants textiles | 13 |
| II.2.2. Nature des colorants | 13 |
| II.2.3. Classification des colorants | 14 |

| | |
|--|----|
| II.2.4. Impact des colorants de textiles sur l'environnement | 14 |
| II.2.5. Le colorant étudié (Bleu de méthylène) | 14 |
| II.3. Adsorption | 16 |
| II.3.1. Définition..... | 16 |
| II.3.2. Types d'adsorption | 16 |
| II.3.3. Types d'adsorbant | 16 |
| III. Méthodes de caractérisations du chitosane | 18 |
| III.1. Spectroscopie infrarouge (IR) | 18 |
| III.2. Détermination de Ph charge point zéro (Ph pzc)..... | 18 |
| III.3. Méthode du plan d'expérience /ANOVA/Mini Tab 17..... | 19 |
| III.3.1. Plan d'expérience..... | 19 |
| III.3.1.1. Plan factoriels complet..... | 19 |
| III.3.2. Présentation logiciel statistique (Mini Tab)..... | 20 |
| III.3.3. Analyse des variances ou Analyse Of Variance ANOVA..... | 20 |

Partie expérimentale

IV. Matériels et méthodes

| | |
|---|----|
| IV.1. Matériels et solutions utilisées | 22 |
| IV.2. Appareillage | 22 |
| IV.3. Protocole expérimentale de préparation du chitosane | 23 |
| IV.3.1. Extraction de la chitine | 23 |
| IV.3.2. Préparation du chitosane | 24 |
| IV.4. Détermination du pH charge point zéro (pHPZC) | 25 |
| IV.5. Optimisation de l'adsorption du chitosane..... | 25 |
| IV.5.1. Planification des expériences | 25 |
| IV.5.1.1 Citation des facteurs (causes) | 26 |
| IV.5.1.2. Les réponses d'intérêts (effets) | 26 |
| IV.5.3. Protocole expérimentale des essais d'adsorption du chitosane sur le bleu de méthylène | 27 |

V. Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| V.1. Résultats de la caractérisation du chitosane | 30 |
| V.1.1. Résultats de la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)..... | 30 |
| V.1.2. Résultats du pH charge point zéro pHpzc | 31 |
| V.2. Résultats des essais d'adsorption | 31 |

| | |
|--|-----------|
| V.2.1. Classement des données de l'adsorption sur la page des données de Mini | |
| Tab17..... | 32 |
| V.2.2. Résultats s'analyses de la variance (ANOVA)..... | 33 |
| V.2.2.1. ANOVA en termes de la capacité d'adsorption..... | 33 |
| V.2.2.2. ANOVA en termes de taux d'élimination..... | 34 |
| V.2.2.3. Effet de pH..... | 36 |
| V.2.2.4. Effet de la concentration de la solution..... | 37 |
| V.2.2.5. Effet de la température..... | 38 |
| V.2.2.6. Estimation des interactions entre les paramètres (pH, T et CBM) | 39 |
| V.2.2.7. Les valeurs optimales des facteurs étudiés..... | 41 |
| Conclusion | 42 |
| Références bibliographiques | |
| Annexes | |
| Résumé | |

Le chitosane est un biopolymère polycationique non toxique, biodégradable et biocompatible, soluble dans les acides organiques dilués sous forme de gel chargé positivement [1]. Le chitosane a donc des propriétés chimiques et biologiques utilisables dans de nombreuses applications industrielles, médicales et environnementales [2].

Certains rejets liquides industriels contiennent des polluants organiques et/ ou minéraux entraînant de fortes nuisances tant à la flore qu'à la faune aquatique. Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, la papeterie, et plus particulièrement le secteur du textile. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps, directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable [3].

Cependant, la décoloration des rejets de textiles a fait l'objet de très nombreuses études afin d'éliminer ou de récupérer ces composés. Toutefois, l'adsorption demeure la technique classique la plus préconisée en raison de sa simplicité, son efficacité, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût.

Dans notre travail La chitine et le chitosane sont des produits des transformations successives des exosquelettes (carapaces de crevettes) provenant des résidus industriels de pêches. Plus spécifiquement, le chitosane est obtenu par N-désacétylation de la chitine. Après la préparation et la caractérisation du chitosane nous avons testé ce dernier dans le domaine de traitement des eaux.

L'objectif de notre étude était de valoriser le chitosane extrait des carapaces des crevettes dans la dépollution des eaux et l'optimisation des paramètres influençant l'adsorption du colorant étudiée sur ce dernier par la méthode des plans d'expérience et par l'analyse de la variance.

Afin de mieux situer le contexte dans lequel s'inscrit ce travail, une synthèse bibliographique est présentée sur le chitosane, la partie expérimentale de ce travail est consacrée à la préparation et la caractérisation du chitosane, et l'utilisation de ce matériau dans l'élimination du colorant : le bleu de méthylène par adsorption.

I.1.Historique

La chitine a été découverte par un scientifique anglais A. Hachett en 1799, mais comme il n'a pas poussé ses investigations plus loin, la découverte de la chitine est généralement attribuée à un naturaliste français de Nancy, Henri Braconnot [12], qui a identifié ce biopolymère en 1811 et lui a donné le nom de "fungine"., lors d'isolement d'une substance à partir de champignon, il a été observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions acides, Auguste Odier en 1823, a observé les mêmes substances fibreuses dans les carapaces des insectes cependant il a nommé « la chitine ». Qui est d'origine grecs « kilos » qui signifient l'enveloppe [4].

Quelques années plus tard Le chitosane a d'abord été obtenu à partir de la chitine par C.Rouget, lors de l'ébullition de la chitine dans une solution alcaline concentrée et en notant que le composé résultant était soluble dans les acides organiques ; F. Seiler a confirmé en 1894 que le chitosane est la forme désacétylée de la chitine et lui a donc donné son nom actuel En 1894, [4].

En 1920 la production de la chitine a été commencée mais l'identification de la structures de ces deux biopolymère (la chitine et du chitosane) n'a été identifiée que 50 ans plus tard à travers la cristallographie et la spectroscopie infrarouge [5].

En 1940 les chercheurs ont découverts les avantages et les intérêts de la chitine et du chitosane dans différents domaines comme le domaine médical et dans le traitement des eaux. [5]

Actuellement, la chitine et le chitosane sont produites à partir des carapaces des crevettes, et cette production est économique [6], Et considéré comme une source renouvelable [7].

I.2. Définition du chitosane

Le chitosane est un dérivé de la chitine, il est peu répondu dans la nature, et très répondu dans les parois des zygomycètes, les parois des algues vertes et aussi dans les carapaces des arthropodes [8].c'est un polysaccharide [9] résulté par la dé-acétylation de la chitine [10].il appartienne à la famille des glycosaminoglycanes (GAG) [11].

La chitine est le deuxième polysaccharide le plus abondant dans la nature après la cellulose [12]. Présente principalement dans les coquilles des mollusques, dans les insectes aussi dans les carapaces des crustacés dans les parois des champignons [13], levures et bactéries [14]. Ce polymère permet le contrôle de la pression osmotique et maintien la rigidité de la cellule.

Les polysaccharides sont des glucides, autrement appeler les polysides, résulté par la condensation des chaines glucidiques. Il existe deux catégories de polysaccharides :

- Les homo-polysaccharides : sont des polymères qui contiennent les mêmes saccharides, appelés aussi les monosaccharides.
- Les hétéro-polysaccharides : formés de différents monosaccharides. [15]

Généralement les polysaccharides sont classés aux trois groupes :

- Les polysaccharides cationiques comme le chitosane [10].
- Les polysaccharides neutres comme l'amidon [16].
- Les polysaccharides anioniques comme l'acide hyaluronique [17].

I.3. La structure de chitine et du chitosane

La chitine est un polysaccharide linéaire, sa structure chimique est présentée sous forme d'un enchaînement monomère N-acétyle- - D-glucosamines [8]. Cet enchaînement relié par une liaison glycosidique β -(1-4) [8]. sa formule chimique est poly (β -(1-4)-N-acétyle-D-glucosamine) [11]. **(Figure 1)**.

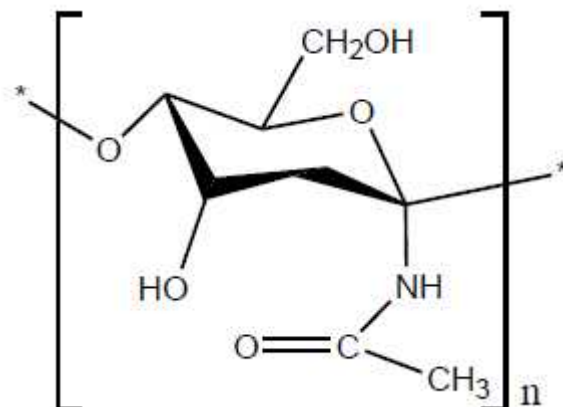


Figure 1: Structure chimique de la chitine [18]

La dés-acétylation de la chitine en milieu basique permet la formation du chitosane [19] qui est décrit comme un copolymère linéaire composé par deux unités : N-acétyl-D-glucosamine (unité acétylée) et une autre D-glucosamine (dés-acétylée) reliées par les liaisons β -(1-4) [20]. sa nomenclature est comme suite : poly (β -(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose [21] (**figure 2**). La structure du chitosane se caractérise par la présence d'un groupement amine au niveau de carbone 2 (C2) et la présence de deux groupements hydroxyle au niveau de carbone 3 et 6 (C3 et C6) [22]. Ce polymère se diffère aux autres polysaccharides et à l'autre polymère naturel par ses caractéristiques poly-cationiques. Qui donnera un fort potentiel pour le chitosane [23].

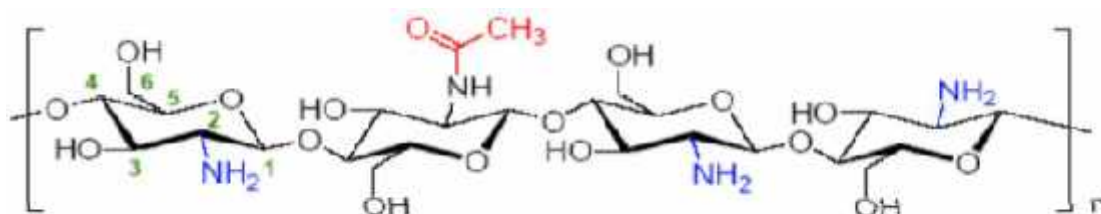


Figure 2 : Formule chimique du chitosane [4]

La structure de la chitine et de chitosane se diffère au niveau de la position C2 ou on trouve l'acétamide pour la chitine et l'amine pour le chitosane [24] (**figure 3**) dont cette différence donnera la nature cationique en milieu acide. Et aussi la différence entre ces deux polysaccharide essentiellement associée a la possibilité de solubiliser le polymère en milieu acide dont la chitine est insoluble en milieu acide par contre le chitosane est soluble dans

l'acide diluée [25]. les deux polymères sont caractérisés par leurs chaînes macromoléculaires longues [26].

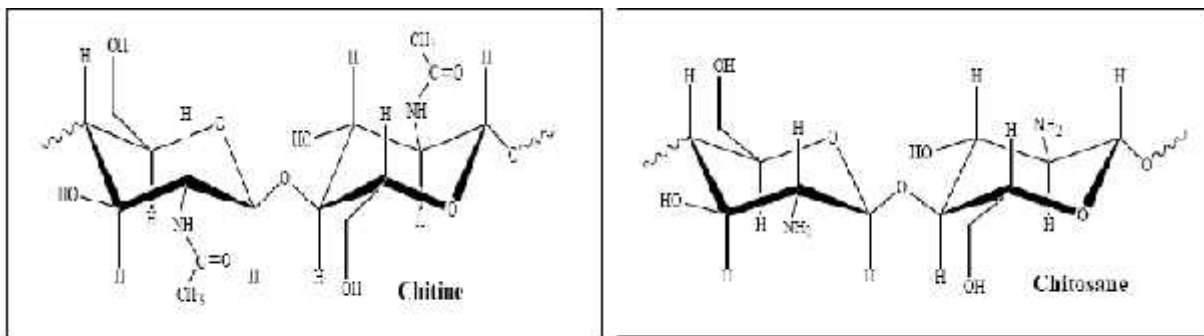


Figure 3 : la différence entre la structure de la chitine et de chitosane.

I.4. Les principales sources du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide, généralement obtenu à partir de la chitine qui se trouve dans plusieurs sources naturelles. La chitine est présente dans la plupart des espèces vivantes, chez les arthropodes, céphalopodes, et les carapaces de crustacés [27]. On le trouve aussi chez les champignons [28]. Il est présent même dans les micro-organismes qui sont de nature fongique [29], et ils sont tous les deux (chitine et chitosane) absents chez les mammifères [30].

Tableau 1 : sources de la chitine [31]

| Végétaux inférieurs | Champignon | Annélides | Mollusques | Arthropodes | | |
|---------------------|---------------------------|-----------|------------|--------------|------------|-------------|
| | | | | Crustacés | Arachnides | Insectes |
| Algues | Levures | Lombric | Seiche | Homard | Scorpions | Fourmis |
| Lichen | Ascomycètes (Classe) | Sangsue | Pieuvre | Crabes | Araignées | Blattes |
| | Penicillium | | | Crevettes | | Coléoptères |
| | Blastocladiacés (famille) | | | Langoustines | | |
| | Chytridiales | | | Krill | | |

La chitine peut être récupérée par différentes sources mais la source la plus représentative pour la chitine c'est les carapaces des crustacés grâce à la composition de ces carapaces présentée dans le tableau suivant.

Tableau 2 : Composition des carapaces des crustacés [32].

| Matières sèches | | | | |
|-------------------|----------------------|-----------|-----------------------|-------------------|
| Composition % | Déchets de crevettes | | Déchets de langoustes | Déchets de crabes |
| | Corps | Tête | | |
| Chitine | 27 | 13.5-17.5 | 11-15 | 13-15 |
| Protéines | 40 | 29-37.5 | 20-44 | 30-35 |
| CaCO ₃ | 33 | 25-27 | 40 | 50 |
| Matières | 0 | 32.5 | 4 | 0-7 |

I.5. Généralités sur les crevettes

Les crevettes sont des petits crustacés marins, ou d'eau douce, dont certaines espèces sont comestibles exemple de la crevette rose.

I.5.1 Position systématique

La classification systématique des crevettes est présentée dans le tableau 3 ci-dessous

Tableau 3 : Classification systématique des crevettes. [33].

| | |
|---------------------------|----------------------|
| Règne | <i>Métazoaires</i> |
| Embranchement | <i>Arthropodes</i> |
| Sous-embranchement | <i>Mandibulates</i> |
| Classe | <i>Crustacés</i> |
| Sous-classe | <i>Malacostracés</i> |
| Ordre | <i>Décapodes</i> |
| Sous-ordre | <i>Nantania</i> |

I.5.2. Morphologie :

Ils présentent un corps métamérisé avec une symétrie bilatérale parfaite, chaque métamère porte deux paires d'appendices articulés ces derniers étant adaptés à des fonctions multiples (perception sensorielle, locomotion ...), Ils ont ce que l'on appelle un exosquelette, aussi appelé "carapace ou **cuticule**". Etant donné que celui-ci ne peut pas grandir avec le reste, il est remplacé à intervalles réguliers, lors de la mue, par un nouveau. Un moment passionnant est celui où elle quitte son ancienne enveloppe, également appelée exuvie, et où la nouvelle carapace, encore molle et élastique, devient visible. L'exosquelette dilaté à la nouvelle taille se durcit ensuite par le biais de processus chimiques et l'emménagement de minéraux – p.ex. du calcium [34].

Les crevettes possèdent dans leur carapace un colorant naturel : l'astaxanthine. Ce colorant est un pigment appartenant à la famille des caroténoïdes. A l'état naturel, l'astaxanthine n'est pas visible chez les crustacés, car ce pigment est entouré d'une protéine masquant sa coloration. Lorsque l'animal meurt ou qu'il est exposé à une chaleur importante (eau bouillante), les chaînes de protéines libèrent l'astaxanthine donnant la coloration rose/rouge caractéristique des crustacés morts [34]

I.6. Propriétés du chitosane

Le chitosane est caractérisé par son degré de dés-acétylation, sa viscosité et son poids moléculaire, conformation et longueur de la chaîne moléculaires.

I.6.1. Propriétés physico-chimiques du chitosane

Le chitosane est à la fois une macromolécule polyaminée et polhydroxylée, il est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées et dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. Par contre il est soluble dans la plupart des solutions organiques acides [11]. En général, le chitosane est parfaitement soluble dans des solutions diluées (0,1 % -1%) d'acide nitrique et chlorhydrique. L'acide le plus couramment utilisé pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué.

Le PKa du chitosane est approximativement 6,3. Il se solubilise et devient cationique quand le Ph est ≤ 6 soit à Ph 3-4, les groupements amines par le carbone 2 subissent une

protonation et deviennent chargées positivement le chitosane devient alors un polyélectrolyte cationique hydrosoluble de forte densité de charge, à un pH 6 les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane précipite.

La solubilité du chitosane est un paramètre difficile à contrôler car la valeur de degré de dés-acétylation DD influence fortement sa solubilité [14]. Le pKa étant fortement dépendant du degré de dés-acétylation, la solubilité du chitosane est aussi dépendante du DDA et de la méthode de dés-acétylation [35], plus il est dés-acétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble ainsi la distribution des groupements amine acétylé sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité des solutions données [36].

La présence d'une fonction amine primaire de pKa proche de 6,3 en position 2 du noyau glucopyranose confère au chitosane des propriétés chimiques et physico-chimiques qui en font un polymère possédant un ensemble de propriétés remarquables [37].

Le degré de désacétylation (DD) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyle. Ce paramètre (DD) influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, ...) du chitosane et apparaît donc comme le plus important.

La viscosité du chitosane dépend : de son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante; de sa concentration (elle augmente avec sa concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), et le pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée [38]).

Le chitosane est un matériau versatile qui forme physique modifiables possède des propriétés chimiques attribuées à la présence des groupes amines et hydroxyles. Ces groupes permettent des modifications chimiques du chitosane qui incluent : l'acylation, l'alkylation, la formation de base de Schiff, l'alkylation réductrice, la carboxyméthylation, la carboxyalkylation, ainsi il est très stable en phase solide (sèche) [39].

I.6.2. Propriétés biologiques

A l'exceptionnelle particularité d'être chargé positivement en milieu acide ce qui lui permet de réagir avec tous les composés biologiques chargés négativement ex : parois de bactéries, lipides, membranes des muqueuses. Et de fixer solidement [40].

Le chitosane est non toxique biodégradable [41] par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase. Il est bioactif et biocompatible [42] Il ne présente aucun comportement antigénique, mais possède un caractère antithrombogène et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et infections. Il a de plus des propriétés immunologiques, antitumorales, antibactériennes et antifongiques [43].

I.7. Les domaines d'applications du chitosane

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier grâce à ces propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes (non-toxique, biodégradable et versatile ...) qui en fait de lui un matériau de choix pour son utilisation dans de nombreux domaines industriels comme les secteurs biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et agricole [44].

I.7.1. traitement des eaux

Les propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes du chitosane ont suscité un grand nombre de recherches dans le traitement d'assainissement des eaux, dans la réduction de la turbidité et dans la stabilisation des hydrocarbures. Le chitosane avec son excellente propriété floculantes permet de traiter et purifier les eaux (de rinçage ou résiduelles) chargées en métaux lourds et/ou en métaux précieux de différentes sources, induisant à une diminution globale des coûts opérationnels de l'industrie [43].

I.7.2. Cosmétiques

Le chitosane s'avère très efficace pour le traitement de l'acné (produit dermatologique), un ingrédient intéressant à la formulation de shampoings et dentifrices, son action sur la régénération cellulaire (crème pour le Corps et les mains, crèmes hydratantes, Produits déodorants...) Ses multiples propriétés en font un actif idéal pour des produits et soins régénérant et protecteurs [45].

I.7.3. Domaine pharmaceutiques

La chitine et le chitosane sont utilisés aussi dans le domaine pharmaceutique, dans la formation des gels et des capsules, la formation des produits dermatologiques donc il est utilisé dans la production des médicaments [43].

I.7.4. Domaine d'agriculture

La chitine et le chitosane ont plusieurs et diverses propriétés. Parmi ces ont des propriétés antifongiques et phytosanitaires. Les deux polymères sont utilisés dans la protection des plantes grâce à son capacité de déclenchement des mécanismes de défenses contre les infections, augmentation de rendement de récolte et aussi utilisé dans le traitement de sol [43].

I.7.5. Autres domaines

Grâce aux propriétés et les caractéristiques du chitosane et de la chitine ont différentes applications comme l'industrie alimentaire qui permet la conservation des nourritures microbienne, stabilisation des couleurs, œnologie qui permet la désacidification, la photographie dans la formation de papier, aussi ont l'application dentisterie qui permet l'implantation dentaire [43]

II.1. Les eaux usées et leurs origines

L'eau est l'élément indispensable à la vie sur terre, il est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité, rend son utilisation dangereuse ; ce qui suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique se mobilise et travaille sur la mise en œuvre de procédés innovants afin de traiter ces polluants.

Selon REJSEK (2002), les eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine [44]. Dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels [45]. Ils sont devenus une préoccupation environnementale majeure.

Une eau usée est une eau rejetée après usage industriel, domestique ou agricole [45].

II.1.1. Origine domestique

Les effluents domestiques sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines. Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de Matières minérales [46], ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles proviennent essentiellement :

- Les eaux de ménagères (cuisine, buanderie etc...)
- Des eaux de vannes qui proviennent des sanitaires (w.c) [46].

II.1.2. Origine agricole

Ce sont des eaux qui ont été polluées par des substances utilisées dans le domaine agricole. L'agriculteur est conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent ou peuvent présenter, des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux. Il s'agit principalement :

- Des fertilisants (engrais minéraux).
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides,...) [45].

II.1.3. Origine industrielle

Elles sont représentées par les rejets des exploitations industrielles et semi-industrielles (station de lavage et graissage, station d'essences etc...), qui sont caractérisés par une grande diversité de la composition chimique, présentant ainsi un risque potentiel de pollution [46].

II.2. pollution des eaux par les colorants de textiles

II.2.1. Les colorants textiles

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants ont le pouvoir pour donner une certaine couleur à un produit. Cette théorie a été proposée en 1876 lors d'un grand essor des recherches sur les colorants de synthèse. [47].

La couleur est due aux ondes lumineuses. Un composé paraît coloré quand il absorbe, une énergie rayonnante correspondant au spectre visible (de 380 à 750 nm). Dans ces conditions, la lumière transmise ou réfléchiée par un corps donné produit la sensation de couleur. Lorsqu'un composé absorbe une couleur c'est la couleur complémentaire qui est transmise ; exemple le verre jaune d'une ampoule électrique n'absorbe pas la lumière jaune ; il absorbe le reste et ne laisse que la lumière jaune passer [48].

II .2.2. Nature des colorants

D'après le chimiste Witt ; le groupe d'atomes insaturés (qui renferment une ou plusieurs doubles liaisons) responsable de la coloration du composé s'appelle le chromophore. il doit être associés à un auxochrome afin de fixer les molécules colorées sur le produit ; le substrat. [49].

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense ,c'est-à-dire de manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes de chromophores ,auxochromes et de structures aromatiques conjuguées lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente ,la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le

système conjugué s'élargit. La molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [50].

II.2.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon Plusieurs mode de classification:

- suivant leur propriété principale, la couleur, et domaines d'applications.
- suivant la nature chimique (colorants polyphénoliques, azoïques ...) [51].

II.2.4. Impact des colorants de textiles sur l'environnement

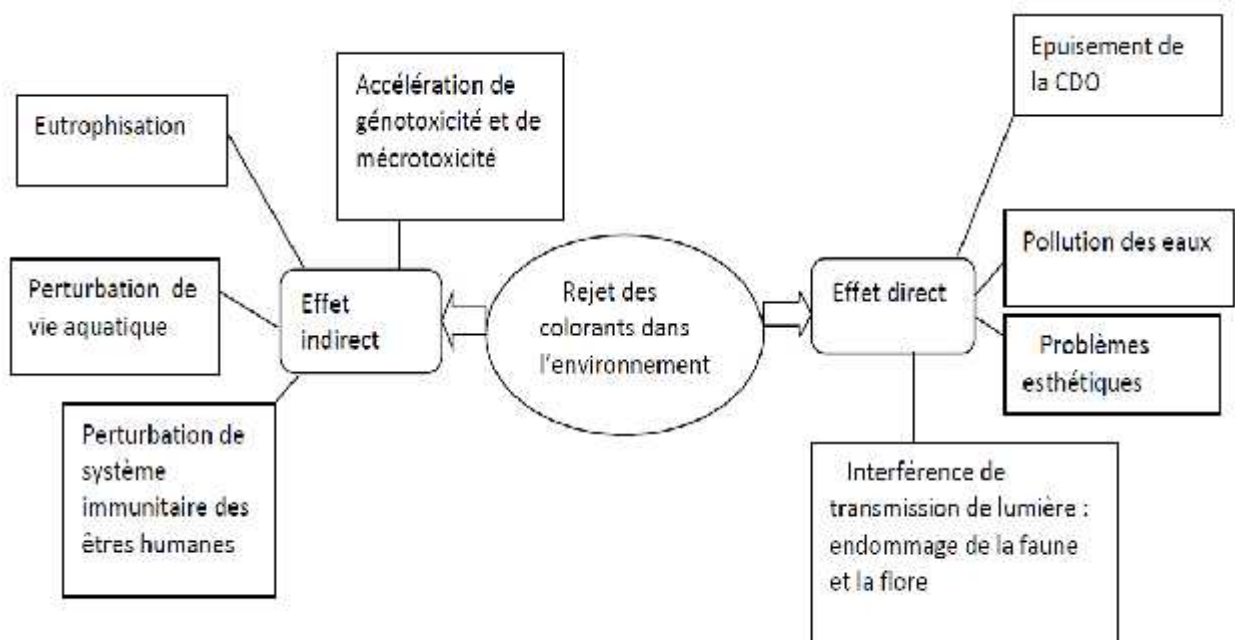


Figure 4 : Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement

II.2.5. Le colorant étudié (Bleu de méthylène)

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB), découvert par CARO en 1876. C'est un dérivé de phénothiazine, et est un colorant cationique [52]. Sa structure est donnée dans le tableau suivant, il existe comme une poudre vert foncé, il

existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [53]. Le plus courant c'est le trihydraté [54].

Le bleu de méthylène est très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie comme colorant vital, la chimie comme indicateur d'oxydoréduction, l'industrie textile etc...

Tableau 4: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène. [55].

| | |
|------------------------------------|---|
| Propriétés | |
| Dénomination | Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.) |
| Appellation chimique | Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium |
| Famille | Colorant basique |
| Formule brute | $C_{16}H_{18}N_3ClS$ |
| Masse molaire (mg/l) | 319,85 |
| Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C | 40 |
| Point de fusion (C°) | 180 |
| Ph | 5,9 |
| PKa | 3,8 |
| max (nm) | 665 ou 662 |
| Structure | |

II.3. Adsorption

II.3.1.définition

L'adsorption, par définition, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou liquide appelées « adsorbat » sont accumulées et fixées par des forces d'interaction sur des surfaces solides (ou liquides) appelées « adsorbants» selon deux processus principaux [56].

II.3.2. Types d'adsorption

- **Adsorption physique** (ou physisorption) : la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface adsorbante s'établit par des forces physiques faibles (forces de vander Waals, interactions électrostatiques...) [57].
- **Adsorption chimique** (ou chimisorption) : la fixation des molécules d'adsorbat sur l'adsorbant se réalise en établissant des liens chimiques qui peuvent être des liaisons covalentes ou ioniques très fortes [58].

II.3.3.Les paramètre influençant l'adsorption

La nature des interactions adsorbat-adsorbant dépend éventuellement de plusieurs facteurs physicochimiques, la surface de l'adsorbant, la solubilité (adsorbat), et force ionique, pH, température, agitation (milieu)...etc. [59].

II.3.4.Différents types d'adsorbants

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption, au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse, Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale [60].

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, chitosane, zéolite et les oxydes métalliques [61].

Dans notre travail on s'intéresse au traitement des eaux par l'utilisation de l'adsorbant le plus étudiée qui est le chitosane pour ses diverses caractéristiques. Bien que son application en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux a suscité une attention considérable ces dernières années.

III.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie est l'une des méthodes les plus utilisées par les chimistes. Elle consiste en la mesure de l'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon traversé par un faisceau IR. Le but principal de cette technique est la détermination des groupes fonctionnels présents dans l'échantillon [66]

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes.

L'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge (et donc de longueur d'onde supérieure à celle du rouge qui va de 500 à 780 nm). La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 780 nm et 1 000 000 nm (ou encore entre 0,78 μm à 1 000 μm) [45,46/66.67]. L'infrarouge est subdivisé en:

- a. IR proche (PIR : de 0,78 μm à 2,5 μm),
- b. IR moyen (MIR : de 2,5 à 50 μm)
- c. IR lointain (de 50 μm à 1 000 μm) [66]

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une technique d'analyse qui est liée aux propriétés de vibration des liaisons interatomiques. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance [67]

III.2. Détermination du pH charge point zéro (Ph_{PZC})

Le pH au point de charge nulle (Ph_{PZC}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [62]. Si à la fois le matériau et la molécule sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée [63].

Si le pH de la solution est inférieur au Ph_{PZC} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, la charge nette de l'adsorbant est positive, il est donc attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, la charge nette de l'adsorbant est négative, il est donc attracteur d'adsorbat chargé positivement [65].

III.3. Méthode du plan d'expérience /ANOVA/Mini Tab 17

III.3.1. Plan d'expérience

Les plans d'expériences nécessitent essentiellement des méthodes et des stratégies de planification d'expériences à fin d'organiser les essais qui accompagnent les recherches scientifiques ou des études industrielles. Ils sont applicables dans toutes les industries et dans nombreuses disciplines à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt. Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements et des conclusions solides d'une manière efficace et économique comme facilite aussi l'interprétation.

Il existe plusieurs plans d'expériences utilisables dans tous les cas rencontrés par un expérimentateur, notre travail se base sur trois étapes :

- Organisation de l'expérimentation par le plan factoriel complet
- Traitement des résultats avec l'logiciel Mini tab 17
- Optimisation des facteurs et l'étude de l'interaction entre eux avec l'ANOVA.

III.3.1.1. Plan factorielles complet

Le plan factoriel est un plan qui consiste à choisir des valeurs pour chacun des facteurs en faisant varier simultanément tous les facteurs. il existe deux types de plan factoriels (plan factoriels complets et fractionnelle).

Le plan factoriel complet est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites d'expérience auront été réalisées ou définie comme un nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel.

Le nombre d'essais N se calcule d'après la formule suivante : $N =$ où k est le

nombre de facteurs, le nombre d'essai (N) est égale au nombre de coefficients du modèle à déterminer [68].

III.3.2. Présentation logiciel statistique (Mini Tab)

Le logiciel Mini Tab est un outil performant pour le traitement, la visualisation et l'analyse statistique des données. Il s'avère particulièrement efficace en soutien de la méthode Six sigma.

MINITAB est défini comme un logiciel statistique mis au point, à l'origine, par le département de Statistique de l'Université de Pennsylvanie (U.S.A.). Il est particulièrement bien adapté à l'analyse statistique de petits tableaux de données bien structurés : statistique descriptive, analyse de la variance, méthodes relatives à la corrélation et à la régression simple et multiple, séries chronologiques, tests d'indépendance, méthodes non paramétriques, analyse en composantes principales, analyse discriminante, contrôle statistique de la qualité, plans expérimentaux, etc. L'interface graphique WINDOWS apporte à ce logiciel une plus grande souplesse d'utilisation et une meilleure présentation des résultats. L'emploi des boîtes de dialogue, via la barre de menus, évite à l'utilisateur de devoir connaître la syntaxe [69].

III.3.3. Analyse des variances ou Analyse Of Variance ANOVA

L'analyse de variance est définie comme une technique statistique qui permettant de vérifier et comparé plusieurs échantillons sont issus d'une même population.

Cette analyse s'applique lorsque l'on mesure une ou plusieurs variables, appelées alors facteurs de variabilité et leurs différentes modalités appelées niveaux qui ont de l'influence sur la distribution d'une variable continue à expliquer.

L'ANOVA consiste à décomposer celle-ci en une somme de termes interprétable en tant que variances d'effets principaux. Ces effets s'évalueront par des contrastes veut dire par des combinaisons linéaires des résultats expérimentaux. y_1, y_2, \dots, y_k de la forme :

$$\sum_{i=0}^k \lambda_i y_i \quad [75/70]$$

Notre travail a été réalisé au niveau de laboratoire « laboratoire de valorisation des ressources naturel et assurance qualité». Faculté ST/SNV université de Bouira.

Dans ce contexte nous avons consacré cette partie de travail à la présentation de la méthode et matériels utilisés pour la préparation du chitosane au niveau de laboratoire, les résultats de la caractérisation seront bien exposée et expliquée.

IV.1. Matériels et solutions utilisées

Les produits et le matériel utilisés durant cette recherche sont

- Les carapaces de crevettes
- Bleu de méthylène
- Acide chlorhydrique HCl
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Verrerie de laboratoire : béchers, éprouvette, érlenmyers, fioles jugées, les tubes à essai, verre à montre, Entonnoir, spatule, pipette.
- Barreaux magnétique
- Tamis
- Papier filtre

IV.2. Appareillage

- Balance
- Agitateur
- Agitateur a plaque chauffante
- Centrifugeuse
- pH mètre
- Thermomètre
- La hotte
- Spectrophotométrie UV-Visible
- Etuve
- Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier FTIR

IV.3. Protocole expérimentale de préparation du chitosane

Notre étude a l'objectif d'extraction de la chitine à partir des déchets de crevettes. et l'obtention du chitosane par la dé-acétylation de la chitine, et aussi dans le but de valoriser les déchets solides comme le chitosane et caractérisation de cette substance par les rayons X et l'infrarouge

L'obtention de chitosane nécessite deux étapes nécessaires, la première étape c'est l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevette ensuite l'obtention de chitosane à partir de la chitine.

IV.3. 1.Extraction de la chitine

Les principales sources de la chitine sont les carapaces des crustacés comme les carapaces des crevettes ou la chitine se trouve associée aux différentes substances tel que les protéines, les pigments aussi les substances minérales (CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), et l'obtention d'un produit pur nécessite l'élimination de toutes ces substances.

La méthode d'extraction de la chitine subira trois étapes essentielles :

1. Déminéralisation

Cette étape nécessite l'élimination des sels inorganiques principalement le carbonate de calcium. Généralement les acides les plus utilisés au cours de cette étape sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique.

2. Déprotéinisation

La chitine se trouve associée à des protéines, et l'élimination de ces substances nécessite un traitement basique en utilisant en général la solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) comme on peut utiliser aussi d'autre solution à base de Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_3 , K_2CO_3 .

3. Blanchiment

Après le traitement acide et alcalin la chitine doit être décolorée par un traitement avec des agents oxydants comme H_2O_2 , KMnO_4 . Ce traitement est réalisé pour éliminer les pigments comme les caroténoïdes.

Les carapaces récupérées a partir des crevettes sont soumis à un lavage puis a un broyage.

- Après le broyage, nous avons préparé HCl (2M). la prise de 163.11 ml de l'acide a été mesure a l'aide d'une éprouvette, ce dernière est déposé dans une fiole a jugé de 1000 ml puis nous avons ajuste notre solution avec l'eau déminéralisé jusqu'à trait a jugé.
- Après le broyage et la préparation de HCl, 100 g des carapaces sont traité sous une agitation et une température qui est règle a 50 C° par 1 L de l'acide chlorhydrique (HCl) pendant deux heures et 30 min. et cette étape elle est réalisé au niveau de la hotte pour évité les risques de HCl.
- Après le traitement par HCl, nous avons filtre notre mélange à l'aide d'un papier filtre, puis une séries de lavage a été réalisé avec l'eau distille jusqu'à avoir un pH neutre (pH =6).
- A la fin nous avons filtré notre échantillon puis un séchage dans l'étuve à une température regèle à 60C° pendant 18 h.
- Après 18 h de séchage, la chitine a été tamis par un tamisage de 200 micromillimètre. a fin de récupérer un produit homogène.

IV.3.2. Préparation du chitosane

Le chitosane résulté par la dé-acétylation de la chitine. Cette étape s'effectue par un traitement avec NaOH dont elle nécessite une réduction dans la longueur de chaine de la chitine par la substitution de groupement acétyle pour obtenir le chitosane, et le rendement de la dé-acétylation peut être influencée par certains facteurs comme la température, la durée de traitement aussi par la quantité de la chitine par apport a la solution de alcaline.

- Dans la hotte et sous une agitation et un chauffage à 110C°, nous avons traité la chitine avec NaOH (12.5 M) pendant deux heurs.
- Après le traitement nous avons filtre notre mélange a l'aide d'un papier a filtre.
- Puis une séries de lavage a été réalisé avec l'eau distille jusqu'à pH neutre. (de pH basique (14) a un pH neutre (6)).
- A la fin notre échantillon a été séché dans l'étuve à 60C°, ensuite nous avons récupérer l'échantillon, ce dernière est traité par un tamisage a 200 micromillimètre.[76]

IV.4. Détermination du pH charge point zéro (pH_{PZC})

Des solutions à 0,01M de NaCl et des pH compris entre 0 et 14 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl) ont d'abord été préparées. 0,15 g du chitosane sec est mis en contact avec 50ml de chacune des solutions contenues dans des flacons bouchés. Les suspensions sont agitées pendant 48 h à température ambiante. Chaque solution est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre et une nouvelle mesure du pH est effectuée. On trace la courbe représentant pH final = f (pH initial). Le pH_{PZC} correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe traverse la première bissectrice (pH final = pH initial) .

IV.5. Optimisation de l'adsorption du chitosane

IV.5.1. Planification des expériences

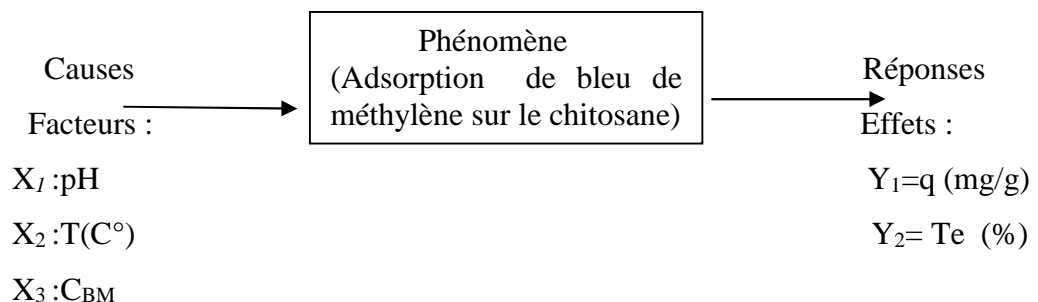


Figure 5 : schéma de planification

On considère l'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane comme un phénomène influencé par les facteurs qui sont les causes de ce dernier, l'effet de ces facteurs apparaît comme des réponses telles que la quantité adsorbée (q) et le taux d'élimination (Te). La méthodologie de la recherche expérimentale est faite selon les questions à lesquels on désire répondre :

- quelles sont les facteurs qui ont du poids sur le phénomène ?
- quelle est la forme de la réponse lorsque les facteurs varient ?

Pour atteindre des réponses optimales et des effets plus efficaces, on utilise l'optimisation qui doit être distinguée de l'amélioration.

Une optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales correspondantes à un optimum de la réponse étudiée. Elle doit permettre d'affirmer avec un risque d'erreur raisonnable qu'il n'existe pas d'autres conditions à une meilleure valeur de la réponse dans le domaine.

IV.5.1.1 Citation des facteurs (causes)

- La température

Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques, la température influe largement la capacité d'adsorption.

- Le pH

Le pH est un facteur important qui influe l'état de protonation du chitosane et l'état d'ionisation du polluant.

- La concentration de bleu de méthylène

Il existe une forte corrélation entre la capacité d'adsorption du chitosane et la concentration en de colorant. Si la quantité d'adsorbant reste constante, il a été souvent observe que la capacité augmente avec la concentration, ce qui suppose de fortes interactions chitosane/ BM. A faible concentration, on suppose de faible interaction.

IV.5.1.2. Les réponses d'intérêts (effets)

- Taux d'élimination

Le taux d'élimination est la quantité éliminé par rapport à la quantité initiale

$$Te = ((C_i - C_f) / C_i) \times 100$$

- La quantité adsorbée

C'est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

$$q = (C_i - C_f / V) \times m$$

Où :

C_i : est la concentration initiale de l'adsorbant.

C_f : la concentration finale de l'adsorbant (après adsorption).

V : volume de l'adsorbant.

m : la masse de l'adsorbant.

IV.3.2. Protocole expérimentale des essais d'adsorption du chitosane sur le bleu de méthylène

Les expériences d'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane ont été effectuées en mode batch, à différentes valeurs de pH, de température et de concentration initiale en colorant selon le tableau ci-dessous

Tableau 5: les niveaux des facteurs étudiés.

| Niveaux Facteurs | X ₁ | X ₂ | X ₃ |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| PH | 3 | 6 | 9 |
| T(c°) | 25 | 40 | 55 |
| C _{BM} (mg /l) | 20 | 45 | 70 |

Le plan d'expérience est basé sur le plan factoriel complet qui consiste trois facteurs en puissance de trois niveaux (3^3), ce qui nous donne 27 manipulations pour minimiser l'erreur de l'expérimentation et afin de déterminer les paramètres optimaux d'adsorption de bleu de méthylène par le chitosane nous avons répété les 27 manipulations dans les mêmes conditions qui a imposé en tout 54 manipulations sur la palliase.

Les expériences ont été exécutées en mis en contact, dans une série d'erenmeyers de 100 ml, 50 ml de bleu de méthylène avec des masses fixes du chitosane (0.05g). Et les valeurs de pH comprises sont pH=3, pH=6 et pH=9. Cette dernière est ajustée par l'utilisation d'acide chlorhydrique (0.1 N) et Hydroxyde de sodium (0.1 N). Les erlenmeyer sont fermés et placés

sur une table d'agitation pour les températures ambiante (25C°) et pour les températures élevées (45C°et 55C°) sont placés sur l'agitateur à plaque chauffante et les plaques sont réglé à une vitesse de 200 tours / min pendant 140 min. Ensuite nous avons versé la solution dans des tubes puis ont été centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse réglé à une vitesse de 20 tours pendant 7 min.

Après la centrifugation nous avons réalisé une série de dilutions et à l'aide de spectroscopie UV-visible nous avons déterminé l'absorbance de notre échantillon et bien sur la longueur d'onde d'UV-visible est réglé a $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$

V.1. Résultats de la caractérisation du chitosane

IV.1.1. spectroscopie du chitosane (Infrarouge)

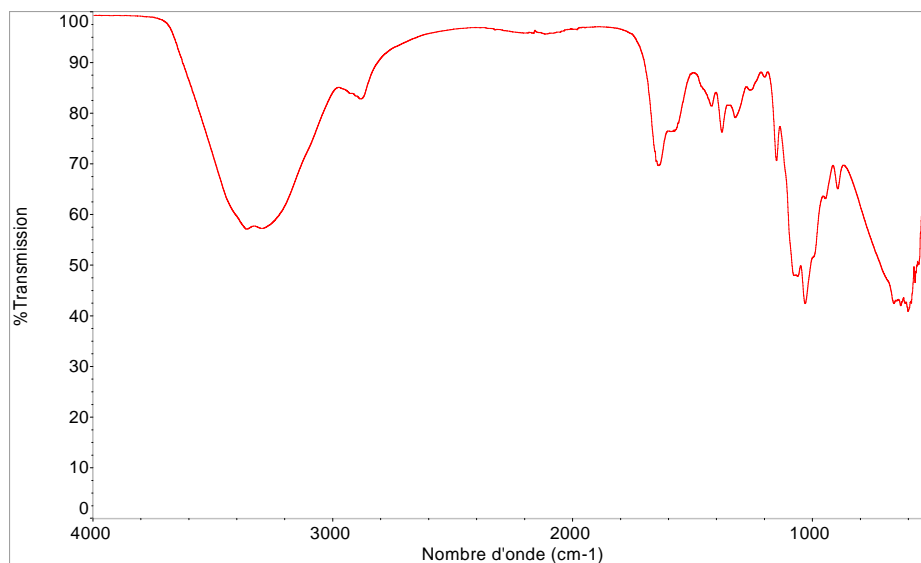


Figure 6 : spectre infrarouge du chitosane préparé.

La spectroscopie (IRTF) a été proposée comme la méthode la plus rapide et plus efficace pour la caractérisation. La haute cristallinité de l'échantillon entraîne l'apparition d'une série de pics d'absorption, la fréquence des régions carbonyles C=O des amides (entre 1500 et 1600 cm^{-1}), est de grande importance car elle permet de distinguer l' α - et β -chitine, la bande à pic 1656 cm^{-1} est due aux liaisons hydrogène entre les groupes C=O et les groupes N-H de chaîne voisines [77], le groupement hydroxyle est responsable d'une autre bande caractéristique à 3450 cm^{-1} .

V.1.2. Résultats du pH charge point zéro (pH_{PZC})

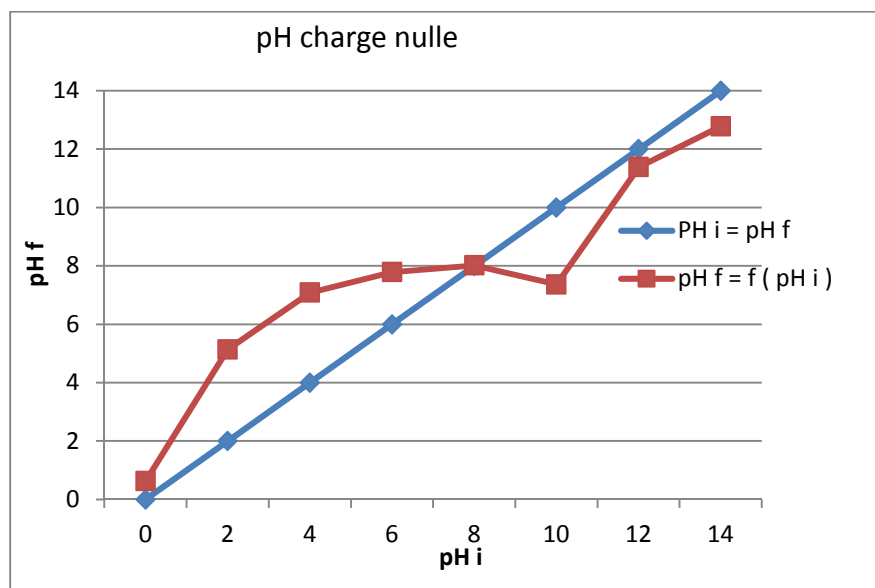


Figure 7: Détermination du pH charge nulle du chitosane étudié

La figure ci-dessus présente la détermination du pH à charge nulle du chitosane étudié (pH finale en fonction de pH initiale). Les résultats ci-dessus montrent que le pH charge nulle de chitosane est égal à 8, dans le cas où le pH de la solution est inférieur à 8 le chitosane sera chargé positivement par contre dans le cas où le pH du chitosane est supérieur à 8 alors la charge du chitosane est négative.

Cette constatation nous permet de déduire que le chitosane adsorberait bien le bleu de méthylène à des pH supérieurs à 8. Car ce colorant est cationique.

V.2. Résultats des essais d'adsorption

A l'aide de la courbe d'étalonnage de BM nous avons déduit la concentration finale de chaque manipulation.

Les résultats de l'adsorption sont interprétés en termes de taux d'élimination et capacité d'adsorption à fin de les traiter par le logiciel Minitab qui présente des groupes de procédures statistiques, chaque procédure présente une technique. Parmi ces techniques l'analyse de la variance (ANOVA) qui nous a permis d'étudier le comportement de variable continue (capacité d'adsorption et taux d'élimination) en fonction de plusieurs variables explicatives catégorielles (pH, T, C_{BM}).

V.2.1. Classement des données de l'adsorption sur la page des données de Minitab.

The screenshot shows the Minitab 17 software interface. The main window displays a data table with the following columns: 'C1', 'C2', 'C3', 'C4', 'C5', 'C6', 'C7', 'C8', 'C9', 'C10', 'C11', 'C12', 'C13', 'C14', 'C15', 'C16', 'C17', 'C18', 'C19', 'C20', 'C21', 'C22', 'C23', 'C24', 'C25', 'C26', 'C27', 'C28', 'C29', 'C30', 'C31', 'C32', 'C33', 'C34', 'C35', 'C36', 'C37', 'C38', 'C39', 'C40', 'C41', 'C42', 'C43', 'C44', 'C45', 'C46', 'C47', 'C48', 'C49', 'C50'. The data is organized into a grid with rows and columns. The top part of the window shows a menu bar and a toolbar. The bottom part of the window shows a status bar.

Figure 8 : Représentation de la feuille des donne sur le logiciel Minitab 17 .

La feuille de la figure précédente présente tous les combinaisons des variables (pH, T, C_{BM}). Les dernières colonnes contiennent les effets (les résultats obtenue en terme de Te, et q) et on a commencé l'analyse par la détermination de l'indice significatif de chaque facteurs, les effets des factures, les interaction entre eux et les factures optimales sont étudiées et bien expliqués sur les courbes ci après :

V.2.2. Résultats d'analyses de la variance (ANOVA)

Multilevel Factorial Design

Factors: 3 Replicates: 2
 Base runs: 27 Total runs: 54
 Base blocks: 1 Total blocks: 2
 Number of levels: 3; 3; 3

V.2.2.1.ANOVA en terme de capacité d'adsorption

Général Factorial Regression: q (mg/g) versus Blocks; pH; T (C°); Ci (mg/l)

Factor Information

| Factor | Levels | Values |
|-----------|--------|------------|
| pH | 3 | 3; 6; 9 |
| T (C°) | 3 | 25; 40; 55 |
| Ci (mg/l) | 3 | 20; 45; 70 |

Tableau 6 : valeurs de p pour chaque facteur et pour l'interaction multiples en fonction de la quantité adsorbé.

| Source | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | P-Value |
|---------------------|----|---------|---------|---------|---------|
| Model | 27 | 1001,40 | 37,089 | 10,50 | 0,000 |
| Blocks | 1 | 0,00 | 0,000 | 0,00 | 0,997 |
| Linear | 6 | 796,64 | 132,773 | 37,60 | 0,000 |
| Ph | 2 | 409,58 | 204,788 | 58,00 | 0,000 |
| T (C°) | 2 | 29,91 | 14,955 | 4,24 | 0,026 |
| Ci (mg/l) | 2 | 357,15 | 178,577 | 50,58 | 0,000 |
| 2-Way Interactions | 12 | 134,81 | 11,234 | 3,18 | 0,007 |
| pH*T (C°) | 4 | 26,71 | 6,677 | 1,89 | 0,142 |
| pH*Ci (mg/l) | 4 | 93,18 | 23,296 | 6,60 | 0,00 |
| T (C°)*Ci (mg/l) | 4 | 14,92 | 3,730 | 1,06 | 0,398 |
| 3-Way Interactions | 8 | 69,95 | 8,743 | 2,48 | 0,038 |
| pH*T (C°)*Ci (mg/l) | 8 | 69,95 | 8,743 | 2,48 | 0,038 |
| Error | 26 | 91,80 | 3,531 | | |
| Total | 53 | 1093,20 | | | |

D'après [78]

SI P est inférieur à 0.05, le facteur est significatif

SI P est inférieur à 0.01, le facteur est très significatif.

SI P est inférieur à 0.001, le facteur est très hautement significatif.

Le tab N°5 représente les valeurs de p (la probabilité) des facteurs en terme de la quantité adsorbée (q).

D'après ces valeurs on constate que le pH et la concentration de BM sont des facteurs très hautement significatives ($p=0.000$). La température a une valeur de ($p=0.026$) est un facteur significatives mais elle n'a pas un grand effet sur l'adsorption de BM sur le chitosane en comparaison avec le pH et la concentration de bleu de méthylène.

V.2.2.2. ANOVA en termes de taux d'élimination

General Factorial Regression: Tau (%) versus Blocks; pH; T (C°); Ci (mg/l)

Factor Information

| Factor | Levels | Values |
|-----------|--------|------------|
| pH | 3 | 3; 6; 9 |
| T (C°) | 3 | 25; 40; 55 |
| Ci (mg/l) | 3 | 20; 45; 70 |

Tableau 6 : Valeurs de p pour chaque facteur et pour l'interaction multiples en fonction de Taux d'élimination.

| Source | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | P-Value |
|---------------------|----|---------|---------|---------|---------|
| Model | 27 | 4188,15 | 155,12 | 6,86 | 0,000 |
| Blocks | 1 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,996 |
| Linear | 6 | 2894,50 | 482,42 | 21,33 | 0,000 |
| Ph | 2 | 2481,20 | 1240,60 | 54,86 | 0,000 |
| T (C°) | 2 | 133,99 | 67,00 | 2,96 | 0,069 |
| Ci (mg/l) | 2 | 279,30 | 139,65 | 6,18 | 0,006 |
| 2-Way Interactions | 12 | 818,73 | 68,23 | 3,02 | 0,009 |
| pH*T (C°) | 4 | 279,50 | 69,87 | 3,09 | 0,033 |
| pH*Ci (mg/l) | 4 | 466,64 | 116,66 | 5,16 | 0,003 |
| 3-Way Interactions | 8 | 474,92 | 59,37 | 2,63 | 0,030 |
| pH*T (C°)*Ci (mg/l) | 8 | 474,92 | 59,37 | 2,63 | 0,030 |
| Error | 26 | 587,99 | 22,62 | | |
| Total | 53 | 4776,14 | | | |

Les facteurs analysés par l'Analyse de la variance (ANOVA) en termes de taux d'élimination, les résultats sont présentés sur le tableau N°7

D'après ce tableau il est bien précisé que le pH est le facteur le plus hautement significatif ($p=0.000$) en suite la concentration de la solution et à la fin la température qui n'a pas un effet sur l'adsorption.

Les résultats de cette partie (ANOVA) montre que :

Le pH est le facteur le plus hautement significatif, en suite la concentration de bleu de méthylène et à la fin on constate que la température a un effet modéré sur l'adsorption.

On passe à l'effet de chaque paramètre pris séparément

V.2.2.3. Effet du pH

L'effet du pH est donné par les graphes suivants

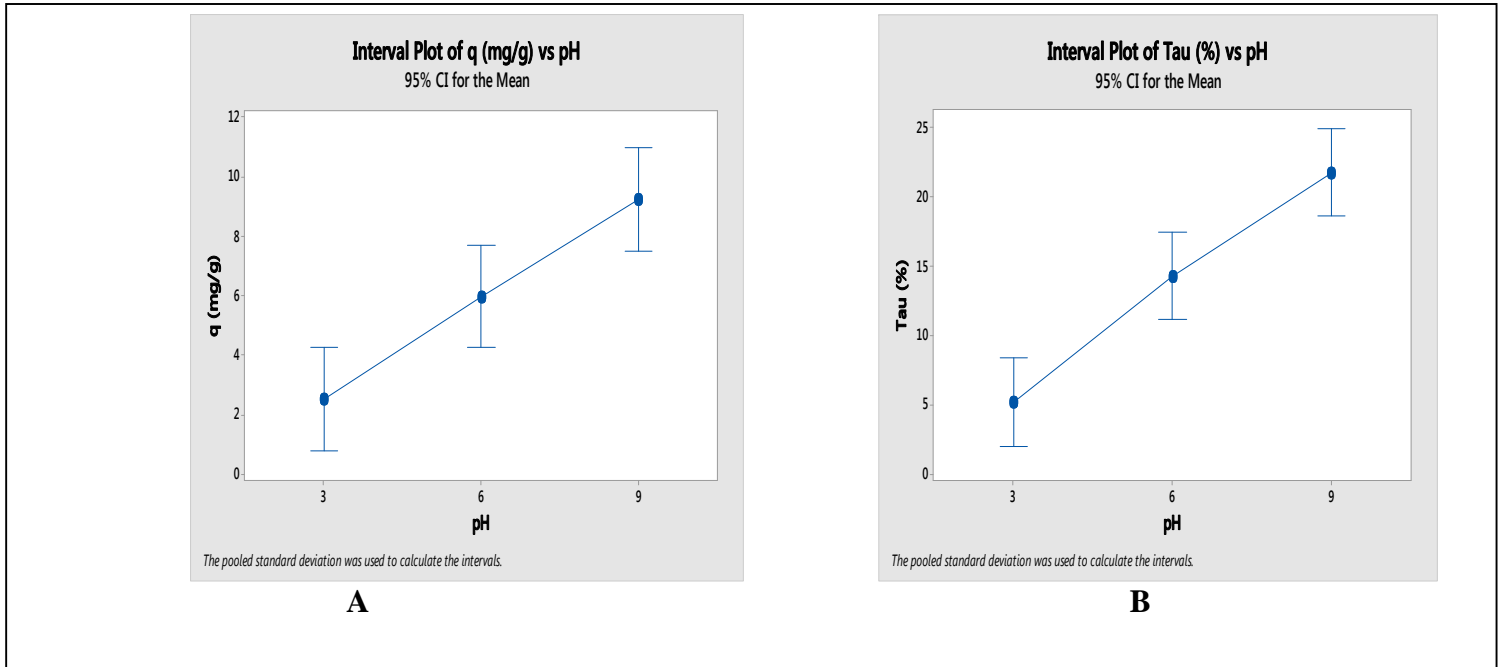


Figure 9: Effet du pH de la solution sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane (**A** : en terme de capacité d'adsorption et **B** : en terme de taux d'élimination).

Sur les graphes précédents, les barres verticales représentent les réponses des neuf manipulations avec répétitions alors chaque barre représente l'intervalle de confiance.

Ces résultats montrent que la capacité d'adsorption de BM sur le chitosane à pH = 3 est égale à 4.5 mg/g et le taux d'élimination est de 9.5 %. Si on passe à pH = 6, ces valeurs augmentent considérablement jusqu'à atteindre 8 mg/g et 18 % quel que soit la température et la concentration de BM. Nous pouvons conclure que les valeurs les plus élevées de la capacité d'adsorption et le taux d'élimination sont égales : 11.5 mg/g et 25 % respectivement à pH = 9.

V.2.2.4. Effet de la concentration de la solution

L'influence des concentrations sur L'adsorption de BM sur le chitosane est représenté sur les figures suivantes :

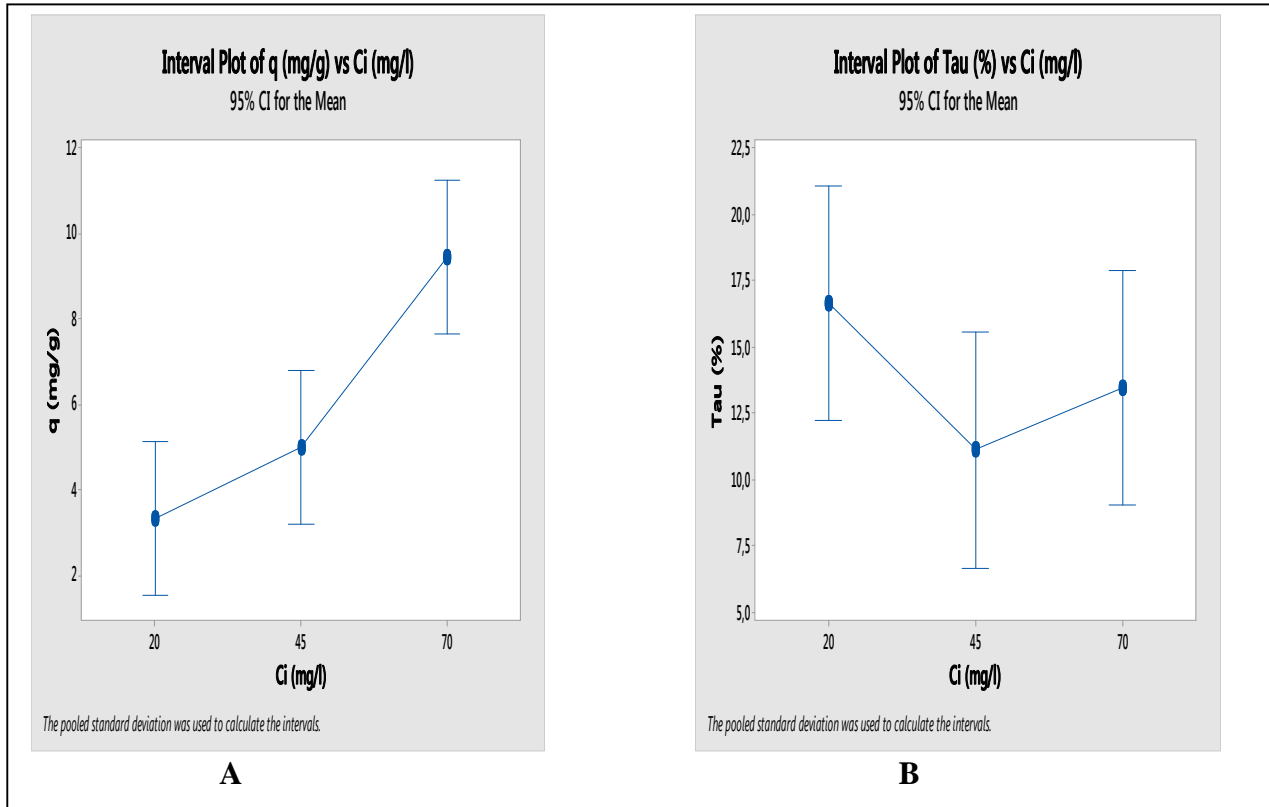


Figure 10: Effet de la concentration sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane (A : En terme de capacité d'adsorption et B: En terme de taux d'élimination).

Les résultats montrent que le chitosane possède une capacité d'adsorption et taux d'élimination maximale de 5.1mg/g et de 21% respectivement à $C=20$ mg/l. La quantité adsorbée augmente à 7 mg/g, Lorsque on passe à $C=45$ mg/l par contre le taux d'élimination diminue à 15.5% .Pour une concentration de BM de 70mg/l les réponses atteignent des valeurs maximales ($q=11.8$ mg/g et $Te=17\%$) à $C=70$ mg/l.

V.2.2.5. Effet de température

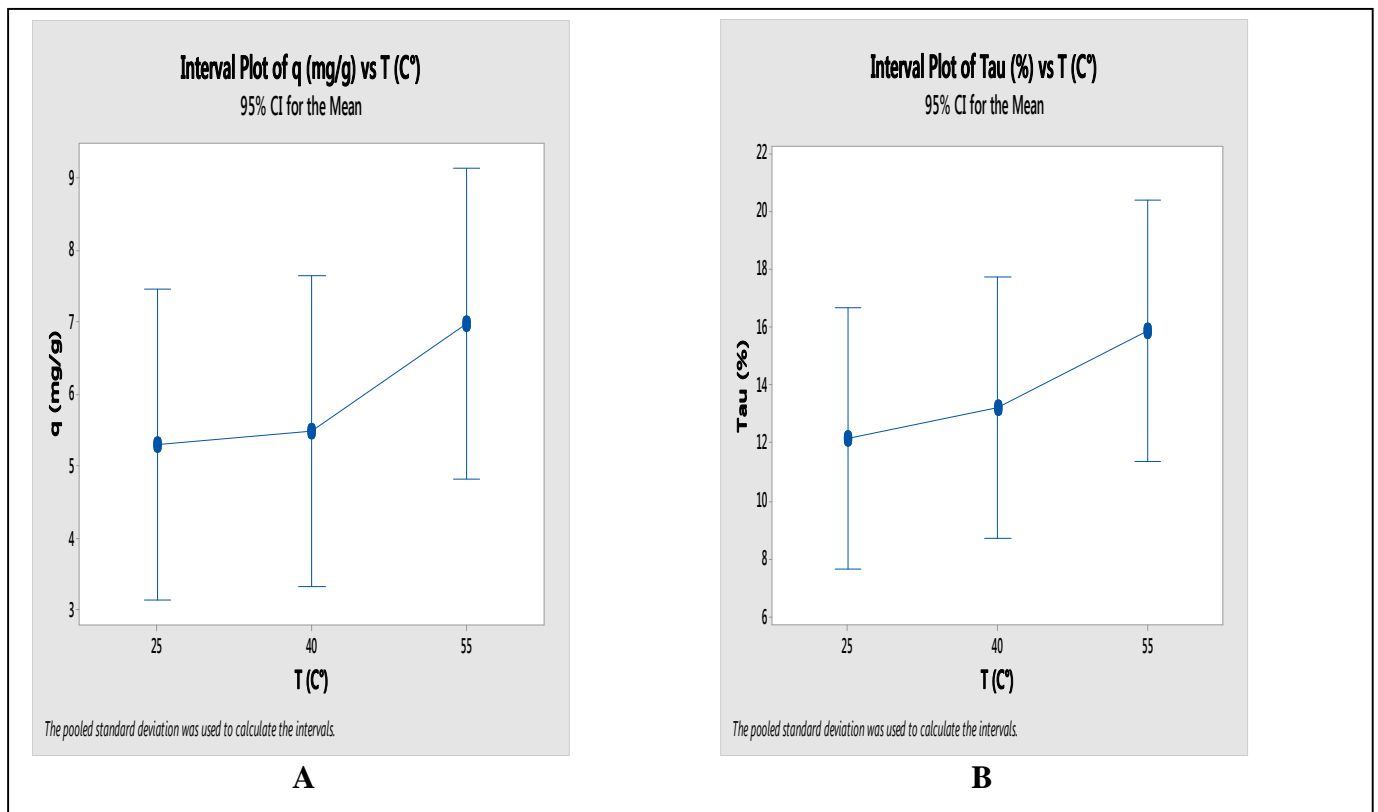


Figure 11: Effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane (**A** : En terme de capacité d'adsorption et **B**: En terme de taux d'élimination).

Nous pouvons constater que la capacité d'adsorption et taux d'élimination augmentent légèrement avec l'augmentation de la température, en effet une décoloration de 21% et une quantité adsorbée 9.5mg/g ont été obtenues à T=55°C.

V.2.2.6. Estimation des interactions entre les paramètres pH, T et C

Cette étude est réalisée par le logiciel Mini Tab on fixe un paramètre à l'optimum, on trace l'évolution de la capacité d'adsorption et le taux d'élimination en fonction des autres paramètres, les graphes de cette étude sont représentés sur les figures suivantes :

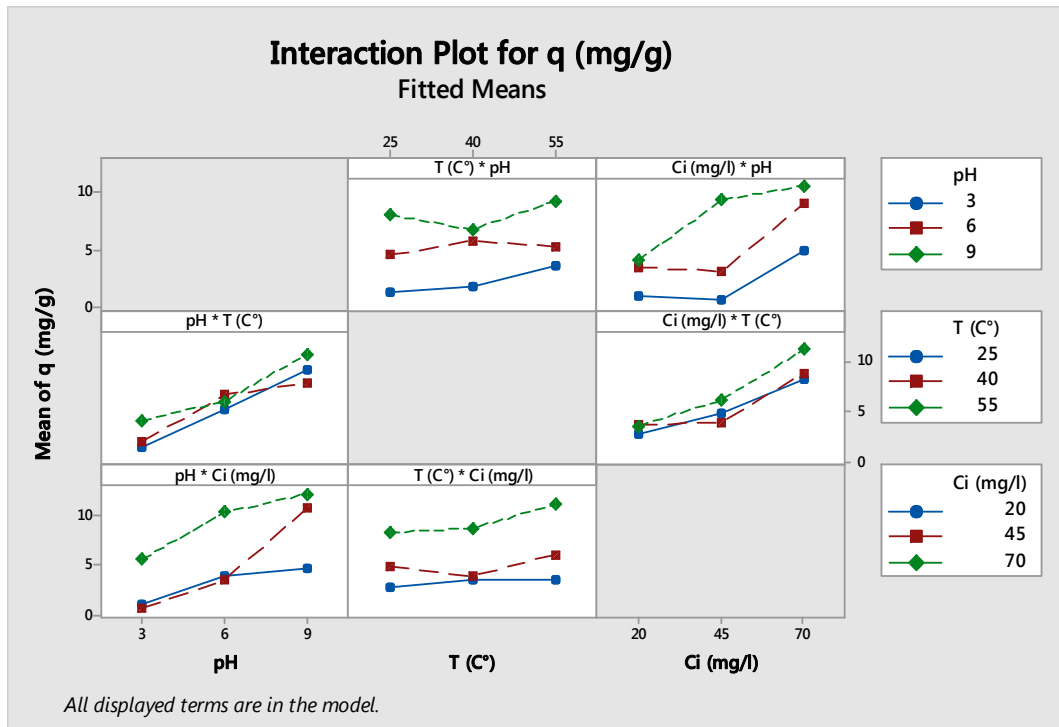


Figure 12: Interaction de trois facteurs (pH, T et C_{BM}) en fonction de la quantité adsorbée.

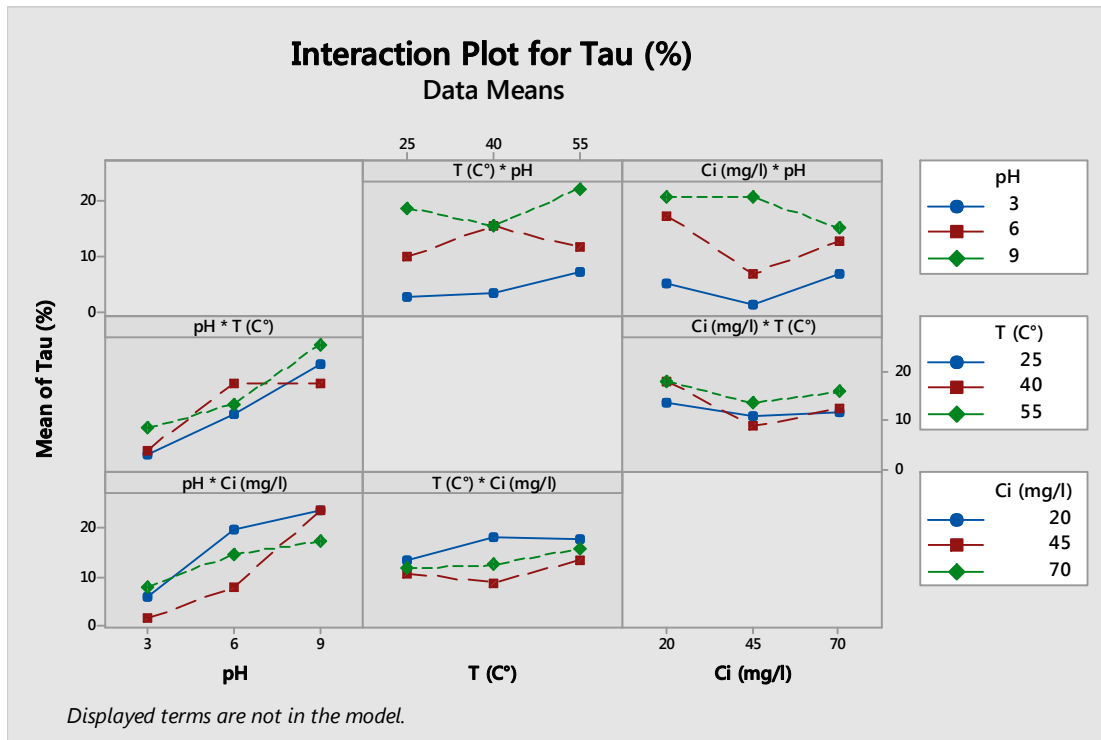


Figure 13 : Interaction de trois facteurs (pH, T et C_{BM}) en fonction de taux d'élimination

V.2.2.7. Les valeurs optimales des facteurs étudiés

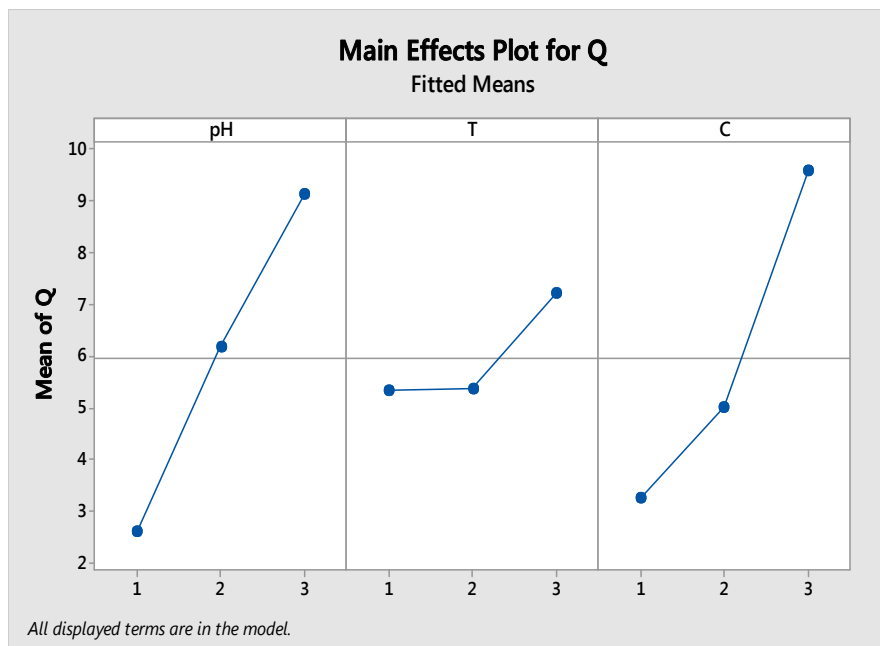


Figure 14: Les facteurs optimaux en termes de capacité.

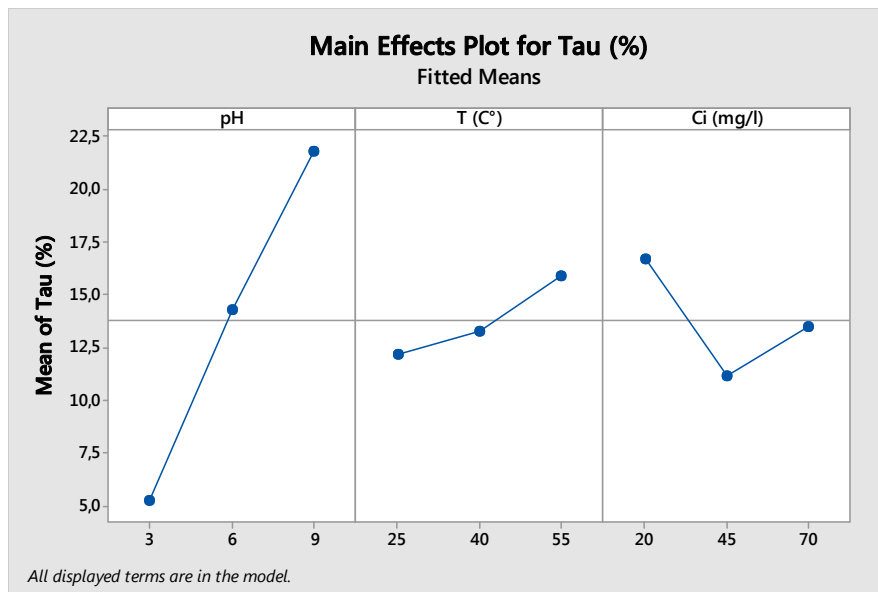


Figure 15 : Les facteurs optimaux en termes de taux d'élimination

Les valeurs optimales de ces facteurs sont ; pH= 9 , T =55 C° et C=70mg/l pour la capacité d'adsorption et en terme de taux d'élimination les facteurs optimales sont ;pH=6 , T= 55C° ,et C=20mg/l.

Il ressort de cette étude que le chitosane est un adsorbant a PH basique pour les colorants cationiques tel que le bleu de méthylène avec quantités adsorbé maximale $q = 12.5 \text{ mg/g}$ et taux d'élimination égale 22.5%. , ces résultats confirment le PH de charge nulle, ce qui nous pousse à étudier l'adsorption des colorants anioniques sur le chitosane à température normale et à pH neutre.

Conclusion

La valorisation des exosquelettes de crevettes prévenant de la résidu de pêche de la cote algérien par extraction du chitosane selon la technique hydrot-hermochimique a été réalisée au niveau de notre laboratoire .le chitosane a été obtenu après les deux étapes suivantes ; extraction de la chitine par une demineralisation des carapaces broyée en milieu acide (HCl 2M) suivie d'une deproteination et d'une desacétylation simultanée par voie hydrothermo-chimique en milieu basique (NaOH 12.5M).

La caractérisation du matériau préparé par spectroscopie IR a montré que ce denier possède des bandes correspond au groupement fonctionnel similaire au chitosane.et la détermination de pH charge nulle nous a donné un PH_{CPZ} égale 8.

Le chitosane préparé a été testé et appliqué dans la décoloration des eaux polluées par les colorants de textiles et plus spécialement le bleu de méthylène, et afin d'étudier l'adsorption de cet colorants sur le chitosane préparé préalablement nous avons construit une matrice d'expérience suivant le plan factoriel complet qui regroupe trois facteurs influençant l'adsorption ,chaque facteur a trois niveaux (pH :3,6,9/la concentration de bleu de méthylène C :20mg/l,45mg/l ,70mg/l)et la température (25C°,40C°,55C°).

La combinaison de ces paramètres nécessite $3^3=27$ manipulations, et pour minimiser l'incertitude chaque manipulation a été répétée dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus sont interprétée en termes de capacité d'adsorption et taux d'élimination et sont obéit a une analyse de la variance effectuée par minitb .17.

L'analyse statistique a montré que le PH est le facteur le plus hautement significatif, ensuite la concentration de bleu de méthylène, et que la température possède un effet modéré sur le phénomène de l'adsorption.

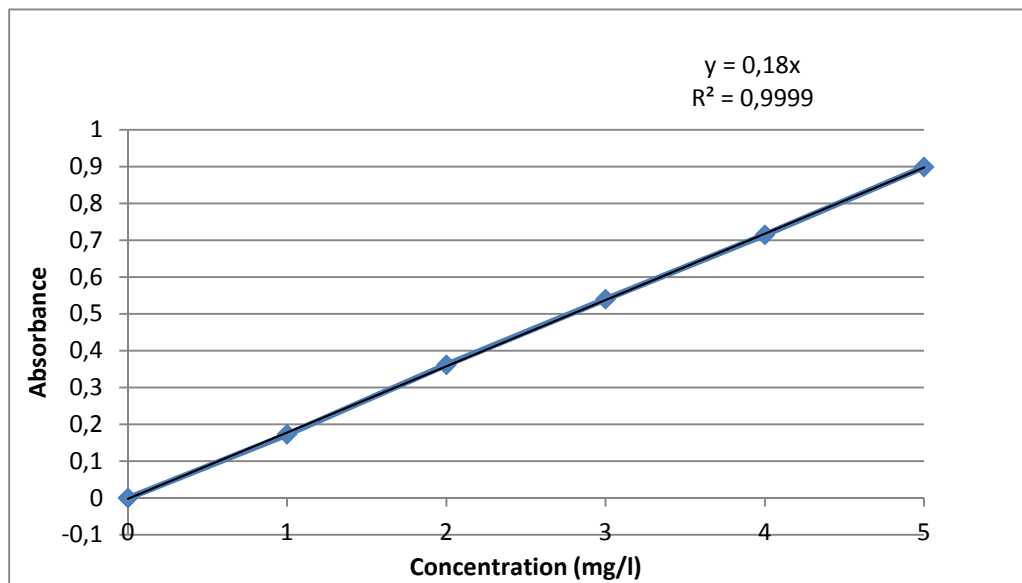
Les valeurs optimales de ces facteurs sont ; pH=6 , T =55 C° et C=70mg/l pour la capacité d'adsorption et en terme de taux d'élimination les facteurs optimales sont ;pH=6 , T= 55C° ,et C=20mg/l.

Il ressort de cette étude que le chitosane est un adsorbant a PH basque pour les colorants cationiques tel que le bleu de méthylène avec quantités adsorbé maximale q= 12.5mg/g et taux d'élimination égale 22.5% . , ces résultats confirment le PH de charge nulle, ce qui nous pousse à étudier l'adsorption des colorants anioniques sur le chitosane à température normale et à pH neutre.

Les futures recherches devraient donc associer sur l'application du chitosane dans des autres domaines.

Annexe 01

La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène



Annexe 02

Etapes d'extraction de la chitine



Traitement des carapaces de crevettes
Avec une solution d'acide (HCl)

Après 2h30min sous une
Agitation et chauffage à 55
C°



filtration de melange(carapaces
des crevettes+HCl)

Elimi
natio
n de
HCl



Séchage

Après un
séchage
pendant 18 h
a 60C°

Elimination de HCl et
avoir un pH6



Lavage



Tamisage



La chitine



Traitement de la chitine avec
Une solution basique (NaOH)

Après 2h sous une
agitation et un chauffage
à 110C°



Filtration de mélange (la chitine +
NaOH)

Eliminati
on de
NaOH



Séchage

Après
séchage
pendant
18h à
60C°



Tamisage

chitosane

Elimination de NaOH Et
avoir un ph 6



Lavage

Références bibliographiques

- [1] Nugraha Edhi Suyatama ,Deleoppement de film biodégradable a base de chitosane de mélange chitosane/PLA ? de la deleoppement et de la plastificateur et de la comptabilisaton.Thèse de Université de Reims, Juin 2006.
- [2] Muzzarelli RAA, Jeuniaux C, Gooday GW. *Chitin in Nature and Technology*. New York: PlenumPublishing Corporation (1986).
- [3]] Winterowd JG, Sandford PA., ed.Marcel Dekker 13 (1995)441.
- [4] Ravi Kumar,chitin and chitosane application M.N.V.React.Function polymer.46.200.1-27.
- [5] Kurita K. *Marine Biotechnol* 8(2006) 203.
- [6] Crini et al ., 2009
- [7] L. Payet, F. ponton ;P . Agenly,J.colinart ; L.Grpossior.d.payet et al ; Rhéologie caractérisation rhéologique de la gélification de l'alginate et de chitosane : éffet de la empérature Vol.2 ,2002.46-51.
- [8] Crini *et al.*, 2007.
- [9] CRINI, G., P.M. BADOT, and G. GUIBAL, *Chitine et Chitosan, du biopolymère à l'application*. 2009: Presses universitaire de Franche Comté.
- [10] Rinaudo, 2006.
- [11] NWE, N. and W.F. STEVENS, *chitosane by solid substrate fermentation followed by enzymatic extraction*. . *Biotechnoly Letter*, 2002. 24: p. 131-134.
- [12] RINAUDO.M, *Chitin and Chitosan: Properties and applications*. *Progress in Polymer Science*, 2006. 31: p. 603-632.
- [13] Berand, 2001.
- [14] BeMiller, 2009.
- [15] Onesippe, 2005.
- [16] Kurita, 1998
- [17] Pillai, Paul, & Sharma, 2009.

- [18] Cartier, Domard, & Chanzy, 1990.
- [19] Shahidi F, Arachi J.K.V and Jeon Y.J. Trends Food Sci. Tech. 10(1999)37.
- [20] Shahidi F., Abuzaytoun R. (2005). Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. Adv. Food Nutr. Res. , 49: 93-135.
- [21] Shahidi F, Aravhi J.K.V and Jeon Y.J. Trends Food Sci. Tech. 10(1999)37.
- [22] Lamarque, G. ; Viton, C. ; Domard, A. Biomacromolecules 2004, 5(5), 1899-1907.
- [23] Muzzarelli RAA, Jeuniaux C, Gooday GW. *Chitin in Nature and Technology*. New York: Plenum Publishing Corporation (1986).
- [24] Meera George and T. Emilia Abraham « polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs : alginate and chitosan a review "22 Journal of controlled Release volume 114, May 2006. Issue 1, 1-14
- [25] Marguerite Rinaudo, 2006
- [26] Knorr D, Food Tech. 45(1991), 114.
- [27] Tolaimate et al., 2003 .
- [28] Barbara Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/ chitosan materials. Separation and purification Technology 41(2005) 305-312.
- [29] Mathur N.K. , Narang C.K. , Journal of chemical Education, 67(1990), 938.
- [30] Kobelke D.N , J. Food Technol. 5(1990)114.
- [31] Yi, H., Wu, L.-Q., Bentley, W. E., Ghodssi, R., Rubloff, G. W., Culver, J. N., et al. (2005). Biofabrication with Chitosan. *Biomacromolecules*, 6(6), 2881-2894.
- [32] RINAUDO, M. and A. DOMARD, *Solution properties of chitosan*, in *Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications*, Elsevier, Editor. 1989.
- [33]] Kurita K – Chitin and chitosan : functional biopolymers from marine crustaceans. Marine Biotechnology, 8, (2006), 203-226
- [34] thèse Badaoui Fouzia magister

[35] Aranaz I., Harris R et Heras A. (2010).chitosan amphiphilic derivates.Chimistry and applications.Current Organic Chemistry. 14 :308-330.

[36] ROBERTS;G.A.F, *Chitin chemistry*, in *Macmillian Press*. 1992: Houndmills, UK

[37] BALDRICK, P., *The safety of chitosan as a pharmaceutical excipient*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009. 56(3): p. 290-299.

[38] Zemmouri H. (2008). Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole Nationale polytechnique, Alger, Algérie.

[39] PA. Sandford. Chitosan : commercial uses and potentials in : sources; chemistry ; biochemistry ; physical properties and appli G ; Anthonsen T ; Sandford PA ; eds. London New York : Elsevier.1989.

[40] Rinaudo M: Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* 2006, 31(7):603-632.

[41] Gréorio Crini,pierre-Marie Badot Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies,prog.polym.Sci.(2007).

[42] Crini et al., 2009; Shahidi, Arachchi, & Jeon, 1999.

[43] Pawlak et al.2003.

[44] Elodie Zawlotzki Guivarch «Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro- Fenton Application a la minéralisation des colorants synthétiques » thèse de docteur, l'université de Marn-la-vallé.2004.

[45] A. Sadighi, M.A. Faramarzi. Congo red decolorization by immobilized laccase through chitosane nanoparticles on the glass beads, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2013, 44, 156-162.

[46] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.

[47] T. Rager,A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*14 (2012) 8074–8082.

- [48] Colombani-Bosinco, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux . Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [49] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [50] Colombani-Bosinco, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux . Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [51] Benaissa E, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master , Université de Tlemcen, 15, (2012).
- [52] Abouzaid A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [53] Teng M.Y., Lin S.H. Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*, 2006, 194, 156–165.
- [54] S. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 1898, 24, 1-39.
- [55] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224
- [56] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [57] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme (2006).
- [58] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [59] Colombani-Bosinco, Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux . Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (1997).
- [60] Benaissa E, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master , Université de Tlemcen, 15, (2012).

- [61] Abouzaid A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [62] M BOURAS Hadj Daoud, 2012 « Influence d'un traitement chimique des charbons actifs préparés à base de noyaux de jujube sur l'adsorption des composés organiques », mémoire de magister, USTHB.
- [63] LAHMED HARED, 2007 « Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant: application à la production de charbons actifs », thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse.
- [64] S.Saevens, 2004 « Characterisation of QMB sensors by means of the BET adsorption isotherm », Sensors and Actuators B 101, 242–251
- [65] J.Gril, B.Thibaut, E.Berrada et G.Martin. 1993, « Recouvrance hygrothermique du bois vert. I. Influence de la température. Cas du jujubier (*Ziziphus lotus* (L) Lam) », Ann Sci For 50, 57-70, Elsevier/INRA.
- [66] O.S. BENTURKI, A. DONNOT, S.MOLINA, A. MERLIN et F. ADDOUN 2008, « Synthèse et caractérisation de charbons actifs obtenus à partir de noyaux de jujube « NEBKA », J.Soc.Alger.Chim., 18(1), 7-23.
- [67] LAHMED HARED, 2007 « Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant: application à la production de charbons actifs », thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse.
- [68] Benaissa E, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master , Université de Tlemcen, 15, (2012).
- [69] Abouzaid A, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile, Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).
- [70]] Teng M.Y., Lin S.H. Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. Desalination, 2006, 194, 156–165.
- [71] S. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Vetenskapsakad. Handbook, 1898, 24, 1-39.
- [72] D. Collombier, Plans d'expérience factoriels : construction et propriétés des fractions de plans, aux éditions Springer, 1996. F. Husson.
- [73] CLAUSTRIAUX, DELVAUX, 1994.
- [74] Revue de statistique appliquée, tome, 37, n°2 (1989), p.17-45.

[75] RAFALIMANANA, T., 2003. Les crevettes pénéides exploitées sur la côte Ouest de Madagascar: Variabilités spatio-temporelles des paramètres biologiques et dynamiques des populations. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes, Rennes, pp. 261.

[76] Babuponnusami, K. Muthukumar ,Areview on fenton and improvements to the fentonprocess for wastewater treatment. Journal of Environnement Chemical Engineering ,

[77] RinaudoM.ProgPolymSci31(2006)603.

[78] l'outil statistique en experimentation,azzouzi.b,université de Djelfa,2006.

Résumé

Depuis plusieurs années, les carapaces des crevettes ont été négligées et considérées comme un déchet. Par contre aujourd'hui, ce déchet joue un rôle très important dans différents domaines tels que la dépollution des eaux usées qui est d'une grande importance, car l'eau est un élément indispensable à la vie sur terre, elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines mais la présence des cations des métaux en grandes proportions et la présence des polluants dans les eaux présentent des risques pour la santé humaine et pour l'environnement afin de les éliminer un traitement par le chitosane a été réalisé, ce dernier qui est extrait à partir des carapaces des crevettes. L'objectif de ce travail a été de valoriser les carapaces des crevettes dans la dépollution des eaux, l'extraction du chitosane et l'optimisation des procédés. L'extraction du chitosane nécessite deux étapes, la première étape c'est l'extraction de la chitine par le traitement des carapaces avec l'acide chlorhydrique et la deuxième étape est la préparation du chitosane par le traitement de la chitine avec l'hydroxyde de sodium. Puis le chitosane extrait caractérisé par deux méthodes : par infrarouge et à la fin par pH à charge neutre. La planification de ces essais est basée sur un plan (plan factoriel complet, logiciel statistique et l'ANOVA). Les essais d'adsorption de bleu de méthylène par le chitosane ont été réalisés 27 fois selon le plan factoriel complet. Après tous les essais d'adsorption de bleu de méthylène sur le chitosane qui sont réalisées afin d'éliminer les colorants et les polluants présentés dans les eaux et afin de déterminer les facteurs et les paramètres optimaux, les valeurs de p pour chaque facteur et pour l'interaction multiples en fonction de la quantité adsorbée ont montré que le pH et la concentration de BM sont des facteurs très hautement significatifs ($p=0.000$) par contre la température est un facteur significatif mais avec un effet faible ($p=0.026$) sur l'adsorption de BM sur le chitosane en comparaison avec le pH et la concentration de la solution et les valeurs de p en fonction du Taux d'élimination précisent que le pH est le facteur le plus hautement significatif ($p=0.000$).

Mots clés :

Adsorption ; eaux usées ; chitosane ; chitine ; polluants ; extraction.

Abstract

Chitosan is a biodegradable substance of natural origin obtained by the deacetylation of chitin, which is found in the exoskeleton of crustaceans. One of their more recent applications is water treatment, to promote the use of chitosan shrimp shells in the discoloration of textile wastewater a series of experiments were conducted to study batch adsorption of methylene blue on the chitosan prepared. In the present study, shrimp shells of industrial fishing residues from the Algerian coast were used to extract chitosan, after the characterization of the material obtained, which was exploited in the adsorption tests, the experiments carried the effects interactions of methylene blue concentration in solution (20mg / l, 45mg / l, 70mg / l), pH (3,6,9) and reaction temperature (25C °, 40C °, 55C °) the adsorption capacity of the prepared chitosan and the rate of dye removal by the adsorbent. The experiment was organized by the experimental design method using the complete factorial design, and using the ANOVA technique proposed by minitab.17 the results are analyzed. The results shows that the pH is the most highly significant factor then the concentration of methylene blue, the temperature has a moderate effect on adsorption, the optimal factors are; pH = 9, T = 55 ° C and CBM = 70 mg / l.

Keywords :

Adsorption ; waste-water ; chitosane ; chitine ; polluants ; extraction.