

UNIVERSITE KASDI MERBAH, OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES BIOLOGIQUES



Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER Professionnel

Domaine : Sciences de la nature et de la vie

Filière : Hydrobiologie marine et continentale

Spécialité : Aquaculture

Présenté par :

ABBANI Hadda

TRYA Asma

Thème

Préparation des biomatériaux à base de chitosane et des déchets de palmiers dattiers : Application à la dépollution des effluents piscicoles

Soutenu le : 29 /09 /2020

Devant le jury :

Encadreur : M^r Besalem. S **M. C. B** **à l'U.K.M.-Ouargla**

Présidente : M^{me} Hidouci. S **M. C. B** **à l'U.K.M.-Ouargla**

Examineur : M^r Guezi. R **M. C. B** **à l'U.K.M.-Ouargla**

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

*A notre encadreur **Dr. BENSALEM S.***

Nous avons eu le privilège de travailler parmi votre équipe et d'apprécier vos qualités et vos valeurs. Votre sérieux, votre compétence et votre sens du devoir nous ont énormément marqués.

*Nous tenons à remercier Madame : **Dr. HIDOUCI S.**, pour d'être le président de notre jury de soutenance ainsi que le membre de notre jury monsieur **Dr. GUEZI R.** pour avoir accepté de lire et d'évaluer notre travail.*

*Nos remerciements les plus vifs vont aussi à l'enseignant : **Pr. IDDER T.** Veuillez trouver ici l'expression de notre respectueuse considération et notre profonde admiration pour toutes vos qualités scientifiques et humaines. Ce travail est pour nous l'occasion de vous témoigner notre profonde gratitude.*

*Nous tenons à remercier aussi tous les ingénieurs de laboratoire de faculté des sciences de la nature et de la vie l'université **KASDI MERBAH OUARGLA.***

Nous remercions tous nos collègues et amis pour leur aide et leur soutien, et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous tenons à présenter par occasion tout notre respect à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation du primaire jusqu'au cycle universitaire.

ABBANI H. ; TRYA A.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à mon père et à ma mère. Je leur dis merci maman du fond du cœur pour ton éducation, ton sacrifice, ton assistance et pour ce tu m'as fait et qui m'a permis d'arriver à cette réussite et à ce bonheur, avec toute ma fidélité et tout mon amour pour mon père, je te dis merci mille fois mes parents.

A mes très chers frères

Mes très chères sœurs

A mon fiancé

A toute ma famille

A mes amies

A mes chats

TRYA Asma

Dédicace

*À la bougie de ma vie, la dame qui s'est battue pour moi et m'a accompagnée
à chaque étape de ma vie et dans mon parcours éducatif, ma chère maman qui
m'a donné l'amour et l'espoir.*

À mon cher père, qui m'a toujours aimé.

*À mes chers frères et sœurs qui n'ont pas hésité à m'aider chaque fois que
j'avais besoin de leurs aides.*

*À ma belle famille, qui m'a donné l'amour et le soutien qui m'ont motivé à
terminer mes études.*

À mes plus belles copines.

ABBANI Hadda.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction.....	1
Chapitre I	
I. Lechitosane	6
Historique.....	6
La structure de la chitine et de lechitosane.....	6
: Procédé d'obtention du chitosane	7
: Les caractéristiques du chitosane	10
I.1.4.1 : Paramètres moléculaires	10
: Propriétés physico-chimiques	11
: Les propriétés biologiques	13
: Domaines d'application du chitosane	14
Chapitre II	
II. Les déchets des palmiers dattiers	18
Les palmiers dattiers.....	18
Classification du palmier dattiers (<i>Phoenix dactylifera</i> L.).....	18
Structure générale d'un palmier dattier	19
Fibres Lignocellulosiques du palme (pétiole)	20
Structure et morphologie des fibres lignocellulosiques.....	20
Composition chimique des fibres lignocellulosiques	21
Propriétés et utilisations des fibres lignocellulosiques.....	23
Chapitre III	
III. Les effluents piscicoles	26
Rejets directs des poissons	26
Refusalimentaire	27
Digestibilité de l'aliment et rejets solides.....	27
Rejets métaboliques des poissons	27
Traitements des rejets piscicoles	28
Chapitre IV	
IV. La théorie d'adsorption	30
IV .1. Définition	30
IV .2. Type d'adsorption.....	30

a-Physisorption	30
b-Chimisorption.....	31
IV .3. Description dumécanismed'adsorption	32
IV .4. Agentsinfluençant l'adsorption	33
IV .4. 2- Facteurs caractérisant l'adsorbant	34
IV .4.3- Facteurscaractérisant l'adsorbat	34
IV .4.4-PHdu milieu.....	35
IV .4.5-Lesconditions opératoires	35
IV .5. Modélisation desisothermesd'adsorption	35
IV .5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	36
IV .6.Modèles d'adsorption	38
□ Modèled Langmuir	38
□ Modèled Freundlich	39
IV .7. Modèles cinétiques d'adsorption enphaseliquide	39
IV .8. Domaine d'applicationdel'adsorption	40

Chapitre V

Introduction.....	43
Le matériel utilisé danscetravail.....	43
Les réactifs	44
LeChitosane	44
Le déchet de palmierdattierDPD	45
Protocolexpérimentale	46
Préparationdesbiomatériaux.....	46

Chapitre VI

VI. Lesrésultats	48
Conclusion	50
Référencesbibliographiques	52

Liste des figures

Figure I. 1: Chitine. a) Construction chimique de la chitine ; (b) Image de poudre de chitine.	7
Figure I. 2: Chitosane. a) Construction chimique du chitosane ; (b) Image de poudre de chitosane. (Zhao L. <i>etal.</i> , 2019)	7
Figure I. 3: procédé de la fabrication de chitine et chitosane (Shimahara K, Takiguchi Y, 1988)	9
Figure I. 4 : Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation alcaline (NaOH à 40%) (Kumer, 2000)	10
Figure II. 1: Présentation schématique d'un palmier dattier et d'une palme;	20
Figure II. 2: Représentation schématique de l'organisation des polymères pariétaux dans une fibre végétale (Olivier Pignolet, 2008).	21
Figure II. 3: Structure de la molécule de cellulose (Roger M. Rowell, 2005).	21
Figure II. 4: Structures des hémicelluloses : (1), (2) exemples de fragments xylanes et (3) exemple de galactomannanes	22
Figure II. 5: Structure de la lignine (Mohanty <i>etal.</i> 2005).	23
Figure III. 1: Rejets directs des poissons sous forme particulaire et dissoute	26
Figure IV. 1: Schéma de l'adsorption physique	31
Figure IV. 2 : Schéma du Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide. 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface	33
Figure IV. 3: Classification des isothermes par Giles et al (Giles <i>etal.</i> , 1960).	36
Figure IV. 4: Les étapes de la cinétique d'adsorption	40
Figure V. 1: Les étapes de préparation du chitosane	44
Figure V. 2 : Les étapes de préparation de DPD à partir de pétiole de palmier dattier (<i>Phoenix dactylophera</i>) avant et après le broyage	45
Figure V. 3 : les différentes étapes de rinçage et de séchage des biomatériaux	46
Figure VI. 1: le composite chitosane / DPD, le rapport de 4g de chitosane avec 4g de DPD, (A : les biomatériaux avant le séchage, B : les biomatériaux après le séchage).	48

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Relation entre les paramètres structuraux et les propriétés physico-chimiques du chitosane (DD = 1-DA) (Dash <i>etal.</i> , 2011).....	11
Tableau I. 2 : présente la corrélation entre les valeurs de DD et la solubilité du chitosane(Thanou etJunginger,2005).....	13
Tableau I. 3: Relation entre les paramètres structuraux et les propriétés biologique du chitosane (DD = 1-DA) (Dash <i>etal.</i> , 2011).....	14
Tableau I. 4: Quelques domaines d'applications du chitosane	14
Tableau III. 1 : Les rejets directs de poissons et leurs formes(AgroCampus).....	27
Tableau IV. 1: Distinction entre l'adsorption physique et chimique(Chitour,2004).	32
Tableau V. 1: Les instruments la plus utilisées	43
Tableau V. 2 : Les appareille la plus utilisées.	43
Tableau V. 3 : Les propriétés du chitosane utilisée dans les biomatériaux adsorbant.	44
Tableau V. 4 : les réactifs utilisés pour la préparation des biomatériaux adsorbant.	45

Introduction

Introduction

Avec une population mondiale qui devrait atteindre les 9 milliards d'habitants d'ici 2050 - en particulier dans les régions souffrant de taux élevés d'insécurité alimentaire - l'aquaculture peut contribuer significativement à la sécurité alimentaire mondiale et à la croissance économique, à condition que son essor se fasse dans une optique éco-responsable **(FAO, 2014)**.

Selon les mesures effectuées au niveau international, 35 pays ont produit davantage de poissons d'élevage que de poissons sauvages en 2014 **(FAO, 2016)**.

L'Afrique subsaharienne, en revanche, devrait voir sa consommation de poisson par habitant fléchir d'un pour cent par an de 2010 à 2030 mais, compte tenu de la croissance démographique rapide de 2,3 pour cent pendant la même période, la consommation totale de poisson de la région progressera de 30 pour cent **(FAO, 2014)**.

Cette augmentation rapide de la production aquacole, et donc de son impact polluant, a nécessité la mise en place d'une législation concernant les rejets piscicole. L'estimation de l'impact polluant est complexe du fait des volumes d'eau mis en jeu et de la difficulté de quantifier les stocks de poissons dont dépendent les quantités d'aliment déversé **(Petit, 1991)**.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont intéressés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent **(Hammami, 2008)**.

En Algérie, nous avons actuellement sous la réglementation de la Loi n°5-12 relative à l'eau (183 articles) qui fixe les principes et les règles applicables pour l'utilisation, la gestion et le développement durable des ressources en eau en tant que bien de la collectivité nationale **(FAO, 2020)**.

En pisciculture continentale précisément dans les circuits ouverts traditionnels, l'eau d'élevage, n'est généralement utilisée qu'une ou deux fois avant rejet dans le milieu naturel, ce qui implique des débits d'eau de l'ordre de 100 à 200 m³ par kilogramme d'aliment distribué **(Jimenez et al., 1996 ; Lemarié et al., 1998)**.

L'élevage piscicole en Circuit recirculé (CR) désigne des techniques dont le but est de restreindre et de maîtriser les interactions entre les poissons d'élevage et l'écosystème aquatique. Cette technique repose sur une combinaison de processus biologiques contrôlant

les rejets cataboliques toxiques (transformation de l'ammoniaque en nitrite puis nitrate), de techniques d'élimination des particules solides (filtration mécanique, décantation), et de contrôle des gaz dissous (apports en oxygène, dégazage du CO₂) (**Van et al., 2010**).

Certaines eaux d'élevage peuvent être dépolluées à moindre coût par des techniques telles que le lagunage ou le traitement par marais, permettant par une combinaison de procédés aérobies et anaérobies le traitement des éléments dissous et solides. Ces techniques nécessitent cependant des surfaces importantes dont les piscicultures ne disposent généralement pas (**Roque, 2008**).

L'adsorption joue aussi un rôle très important dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension (**Ramade, 2000**).

Depuis des années, le laboratoire développe de nouvelles méthodes de biofloculation et de bio-adsorption visant à abattre la charge polluante des effluents industriels issus des filières papetières, textiles ou bois, tout en s'inscrivant dans un cadre d'écotechnologie environnementale centrée sur le respect de la qualité des milieux aquatiques (**Renault, 2010 ; Adam et al., 2009**).

Les biofloculants et bio-adsorbants utilisés dans ces bioprocédés de décontamination proviennent de substances naturelles. Ce sont des biopolymères ou polysaccharides comme l'amidon et la chitine, et leurs principaux dérivés, respectivement les cyclodextrines et le chitosane (**Sancey, 2011**).

Aujourd'hui, il est connu que la chitine et le chitosane (collectivement appelés les substances chitineuses), sont des sources renouvelables disponible dans la nature. Ce fait a attiré plus d'intérêt pour le développement durable. Du fait que la chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Elle est la composante principale d'exosquelette des arthropodes (crustacés) ou de l'endosquelette des céphalopodes (calamards,), des cuticules des insectes. Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries (**Tolaimate et al., 2003**).

Au sud d'Algérie, la culture de palmier dattier occupe près de 169 miles hectares et compte plus de 18.7 million de palmiers dattiers mettant ainsi l'Algérie en cinquième classe à l'échelle mondiale (**Amirou *et al.*,2013**).

Cette culture génère plusieurs produits et des sous-produits qui rentrent dans divers usages nécessaires à la vie oasienne procurent richesse et stabilité des milieux sahariens. Ainsi, d'importantes quantités de sous-produits issus de ces biomasses lignocellulosiques sont accumulées chaque année et qu'il serait intéressant de valoriser. Malheureusement, la valorisation des matières naturelles est très restreinte en Algérie, bien que l'usage des déchets de biomasse issus des forêts ou du secteur de l'industrie du bois, pour extraire des produits énergétiques ou chimiques, puisse présenter de multiples avantages du point de vue environnemental et socio-économique (**Haddadou, 2015**).

Cette étude a été menée dans le but d'utiliser le chitosane, l'un des plus importants matériaux biologiques renouvelables et respectueux de l'environnement, et les déchets des palmiers dattiers, qui sont des matériaux les plus disponibles dans notre région (la wilaya d'Ouargla), pour préparer des biomatériaux qui nous permettent de traiter les effluents piscicole, sans endommager l'environnement.

Ce mémoire est structuré en six chapitres essentiels :

-Les premiers quatre chapitre présentes une synthèse bibliographique qui rassemble toutes les informations essentiels sur : Le chitosane, les déchets des palmiers dattiers, le phénomène d'adsorption et les effluents piscicoles.

-Le cinquième chapitre présente la méthode et le matériel utilisé dans cette étude.

-Le dernier chapitre sera consacré à nos résultats.

*Synthèse
bibliographique*

Chapitre I
CHITOSANE

I. Lechitosane

I.1. Historique

La chitine a été découverte en 1811 par le Professeur Henri Braconnot qui a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires des champignons (**Crini et al., 2009**).

La même substance a été trouvée aussi chez certains insectes (coléoptère) en 1823, qui a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a remarqué les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides (**Jaouen, 1994**).

En 1894 le nom chitosane a été introduit pour la première fois par Hoppe-Seyler. Mais la découverte du chitosane est néanmoins attribuée à le Pr. Rouget (**Crini et al., 2009**).

Ces biopolymères ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, entre 1930 et 1940, surtout pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Aujourd'hui, nous savons que la chitine et le chitosane se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables (**Muzzarelli, 1977**). La production annuelle de chitine dans la nature est estimée à 10^9 - 10^{10} tonnes et pour le moment elle n'est pas très exploitée et commercialisée par rapport à la cellulose (**Peter, 2002**).

I.2. La structure de la chitine et de lechitosane

✓ La chitine:

La chitine $(C_8H_{13}O_5N)_n$ est un polysaccharide naturel composé de N-acétyl-D-glucosamine liée à la β -1,4 (GlcNAc, NAG), Leur structure chimique, représentée sur la figure (I.1) (**Zhao et al., 2019**). Comme un autre polysaccharide commun - la cellulose, la structure de la chitine est souvent forme des nanofibrilles cristallines ou des moustaches. En termes de fonction physiologique, la chitine peut être comparée à la protéine animale - la kératine. (**Zhao et al., 2019**).



Figure I. 1: Chitine. a) Construction chimique de la chitine ; (b) Image de poudre de chitine (Zhao *et al.*, 2019).

✓ Lechitosane

Le chitosane, est le principal dérivé de la chitine, composé d'unités répétitives linéaires de β - (1-4) -2-amino-2-désoxy-D-glucopyranose où les résidus de N-acétylglucosamine dans la chaîne macromoléculaire de la chitine sont entièrement désacétylés pour devenir N- résidus de glucosamine. En général, le chitosane se présente sous la forme d'un copolymère d'unités N-acétylglucosamine et N-glucosamine de manière aléatoire tout au long de la chaîne du biopolymère. Le pourcentage d'unités de N-glucosamine est également défini comme le degré de désacétylation (DDA) du chitosane (Jana *et al.*, 2019) (figure I.2).

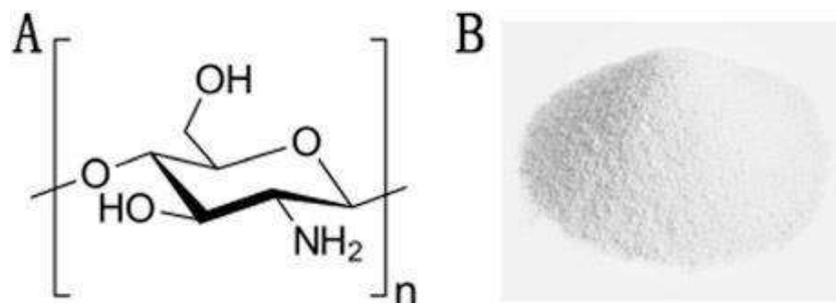


Figure I. 2: Chitosane. a) Construction chimique du chitosane ; (b) Image de poudre de chitosane (Zhao *et al.*, 2019).

I.3. Procédé d'obtention duchitosane

La production typique de la chitosane à partir des exosquelettes (carapaces de crustacés, cuticules d'insectes...) et de la paroi cellulaire des champignons. Les procédés de fabrication de la chitosane les plus courants font appel à une série de traitements chimiques incluant des étapes (acides et basiques) d'extraction des protéines (déprotéinisation), des minéraux

(démminéralisation) des couleurs (blanchiment) et les groupements d'acétamides (désacétylation) (**Shimahara, Takiguchi, 1988**) (figure I.3). Le carbonate de calcium (CaCO_3) étant l'un des principaux composants des carapaces et enrobant la chitine, l'extraction de cette dernière commence par une étape de déminéralisation en utilisant une solution acide (HCl par exemple) pour enlever le carbonate de calcium (**Kurita, 2006**).

La déminéralisation est suivie d'une étape de déprotéinisation pour éliminer les protéines associées à la chitine (chitineoprotéines) par un traitement basique en utilisant des solutions à base de NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou NaPO_4 (**Crini et al., 2009**).

A la fin des deux traitements (déprotéinisation et déminéralisation), il peut subsister une coloration due à des pigments résiduels complexe avec la chitine (**Rinaudo, 2006**).

Ainsi, une étape de décoloration est effectuée par un agent oxydant (KMnO_4 , NaOCl ou H_2O_2).

Toutefois, l'étape la plus délicate reste la désacétylation qui signifie l'hydrolyse des groupements N-acétamide présents dans la chitine pour avoir des groupements amine (**Brugnerotto et al., 2001**).

I. CHITOSANE

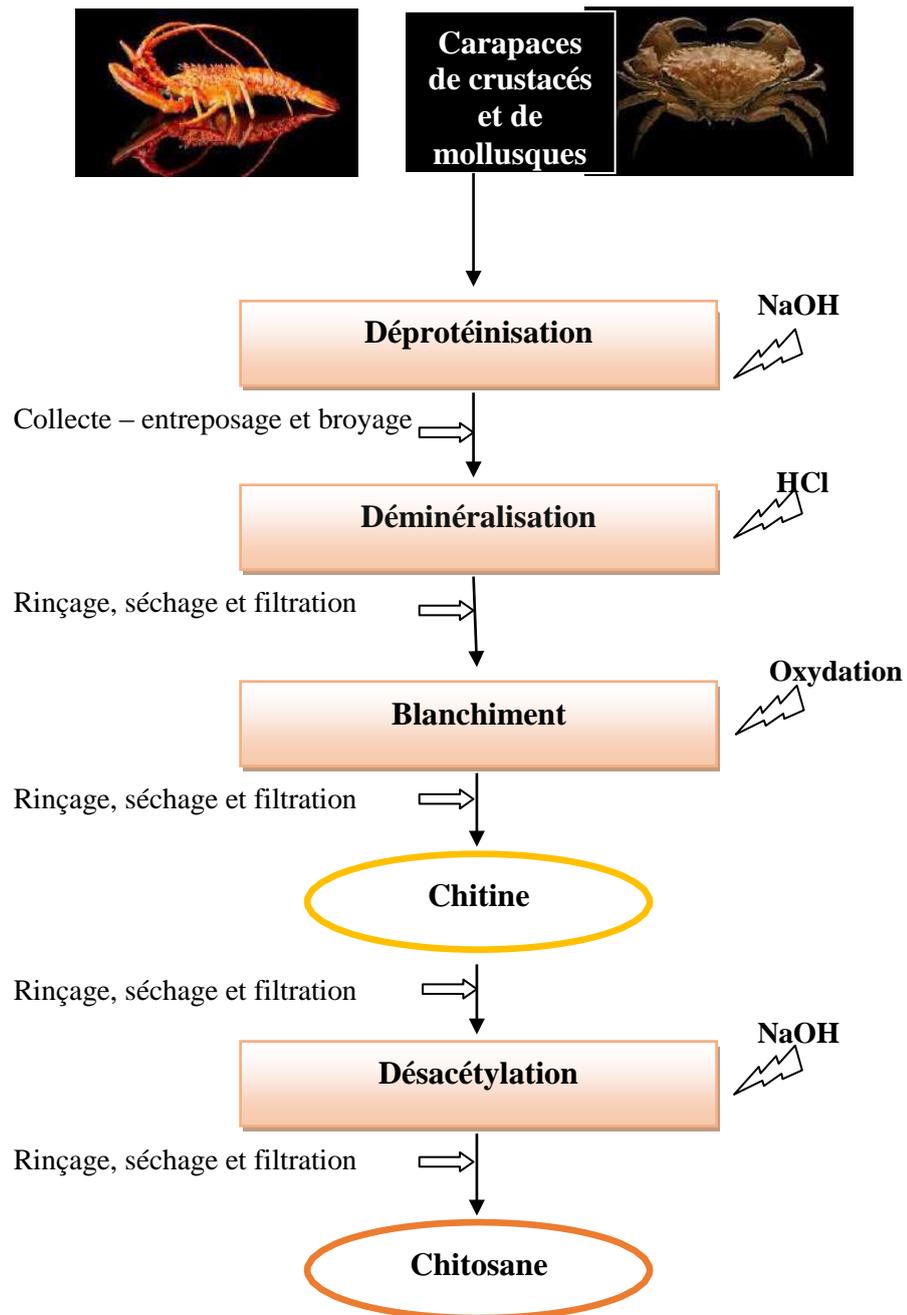


Figure I. 3: procédé de la fabrication de chitine et chitosane (Shimahara, Takiguchi, 1988).

La chitine peut être convertie en chitosane par une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène, utilisant NaOH ou NH₂-NH₂ (Kumer, 2000) ou par une désacétylation enzymatique. La réaction est la suivante : (figure I.4).



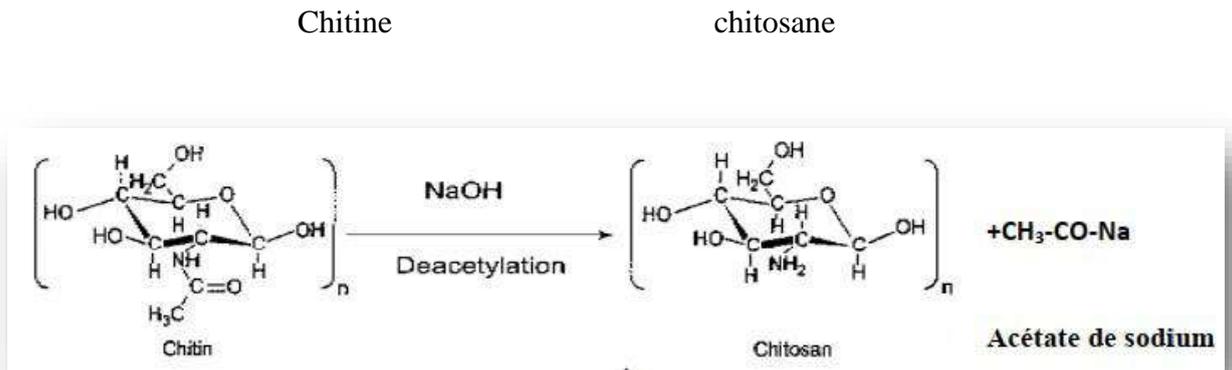


Figure I. 4 : Conversion de la chitine en chitosane par désacétylation alcaline (NaOH à 40%) (Kumer, 2000).

Remarque : Dans le but de conserver la structure de la chitine et de minimiser également l'effet négatif de HCl, ont décrit un processus d'extraction basé sur l'usage de faibles concentration de réactifs (Tolaimate, 2003).

I.4. Les caractéristiques du chitosane

I.4.1. Paramètres moléculaires

Les propriétés du chitosane dépendent fortement de l'origine de la chitine et de sa structure chimique et moléculaire (Jaworska *et al.*, 2003). Il est ainsi nécessaire de définir les paramètres qui les qualifient, tels que la masse moléculaire et le degré d'acétylation.

➤ Degré d'acétylation

La chitine et le chitosane, correspondant actuellement à la même famille de polymères, le degré d'acétylation (DA) ou le degré de désacétylation (DD) (selon les cas et les auteurs) est la principale différence entre la chitine et le chitosane. La chitine présente un DA supérieur à 80 %, alors qu'il ne dépasse pas 30 % pour le chitosane (Muzzarelli *et al.*, 1997). Le DA est un paramètre fondamental qui a une forte influence sur toutes les propriétés physico-chimiques comme la solubilité, la viscosité et la flexibilité des chaînes (Jaworska *et al.*, 2003). Il influence, également, les propriétés biologiques (Chatelet *et al.*, 2001) comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité immunologique.

Depuis 30 ans, diverses méthodes ont été proposées pour déterminer le DA sur des échantillons solides : la spectroscopie IR (**Brugnerotto et al., 2001a**), l'analyse élémentaire (**Kasaai et al., 1999**), la RMN du solide (**Heux et al., 2000**), ou sur des échantillons en solution : dosage UV (**Lou et al., 2011**), RMN du liquide (**Yun, Montgomery, 1999**).

➤ **Masse moléculaire:**

La masse moléculaire (MM) est un le deuxième paramètre de grande importance pour la caractérisation des biopolymères. Elle dépend du procédé d'obtention qui peut induire une dépolymérisation ou une dégradation des chaînes macromoléculaires par effet mécanique ou chimique. Le chitosane obtenu industriellement a une masse molaire (MM) de l'ordre de 100-500 (**Xu, Du, 2003**).

Pour déterminer la MM, il faut mettre le matériau en solution. Les méthodes classiques utilisées sont des mesures viscosimétriques (**Kasaai, 2007**) ou des mesures chromatographiques par perméation de gel (GPC) (**Kubota et al., 2000**).

I.4.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du chitosane (Tableau I.1) dépendent fortement de sa structure et sa composition, plus particulièrement de sa MM, de son DA, de la polydispersité et de la distribution des groupements acétamides (**Dash et al., 2011**).

Tableau I. 1: Relation entre les paramètres structuraux et les propriétés physico-chimiques du chitosane (DD = 1-DA) (**Dash et al., 2011**).

propriétés	Caractéristique structurales
Solubilité	↑DD
Cristallinité	↓DD
Biodégradation	↓DD,
Viscosité	↑DD,
Biocompatibilité	↑DD

➤ **Viscosité**

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane concernant son comportement en solution. La viscosité du chitosane dépend du degré d'acétylation de ce polymère. Plus, il

est désacétylé, plus il y a des groupements amine libres, plus le chitosane est soluble et par conséquent sa viscosité est plus importante (**Wang, Xe ,1994**). La viscosité dépend également: de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) (**Chen et al., 1998**), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du masse moléculaire) (**Berth et al., 1998**), et le du pH (plus le pH est bas plus la viscosité est élevée).

Pour déterminer la viscosité, il existe différentes méthodes et la plus employée est «la viscosimétrie». Cette dernière nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de *Mark-Houwink et Sakurada* (**Rinaudo et al.,1993**).

$$[\eta]=K.M^{\circ a}$$

Avec :

- **[η]**: la viscosité intrinsèque;
- **M** : la masse moléculaire moyen du polymère;
- **K** et **a** : des paramètres qui dépendent du système-solvant à une température donnée.

➤ Solubilité

Le chitosane 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 (**Kurita, 2006**).

La solubilité du chitosane dépend de : la valeur de DD, 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 (**Rinaudo, 2006**). En général, un chitosane avec un DD supérieur à 70 % est utilisé pour augmenter sa solubilité.

Le chitosane est soluble dans les acides faiblement est dilué (telle que l'acide acétique, lactique, citrique,...) à pH <6,0 forment des sels.

De plus, la solubilité du chitosane augmente lorsque la masse molaire diminue (**Grabovac et al., 2005**).

Tableau I. 2 : présente la corrélation entre les valeurs de DD et la solubilité du chitosane (Thanou, Junginger, 2005).

DD (%)	Solubilité du chitosane
>75	parfaite
=50	moyen
<40	faible

➤ **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 (Rinaudo,2006).

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) (Kurita, 2006).

La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X (Roberts, 1992).

I.4.3. Les propriétés biologiques

Le chitosane présente l'avantage de réunir des propriétés très intéressantes.

- biodégradable et biorésorbable assurées par des enzymes hydrolysant le chitosane en oligomères (Chen *et al.*, 2004);
- biocompatible (absorbante, non fermentescible) (Ueno *et al.*, 2001) importance fondamentale pour son utilisation thérapeutique potentielle (Rinova, 1996);
- non toxique (Rao *et al.*, 1997);
- bioactif (antimicrobienne, antifongique, antivirales, antitumorale, anti cholestérol, anticoagulante) (Kornprobst, 2005);
- augmente la vitesse de cicatrisation des plaies ouvertes et la reconstruction des tissus tout en prévenant les infections microbiennes (Muzzarelli,2005)
- mucoadhésive : facilite les absorptions intracellulaires:

- le chitosane non seulement stimule la croissance cellulaire, mais il peut également être utilisé comme substrat pour la culture cellulaire (les cellules adhèrent au matériau et le colonisent) (Muzzarelli *et al.*, 2001).

Tableau I. 3: Relation entre les paramètres structuraux et les propriétés biologiques du chitosane (DD = 1-DA) (Dash *et al.*, 2011).

Propriétés biologiques	Caractéristique structurales
Mucoadhésion	↑DD, ↑MM
Analgésique	↑DD
Antimicrobien	↑DD, ↑MM
Amélioration de la perméabilité	↑DD
Antioxydant	↑DD, ↓MM

I.5. Domaines d'application du chitosane

De part leurs bonnes caractéristiques et propriétés biologiques unique telle que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, l'inertie physiologique et l'affinité remarquable aux protéines 41..., le chitosane a des applications étendues et très diverses comme : industries, pharmacie, l'agroalimentaire, la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement (Muzzarelli *et al.*, 2001).

Tableau I. 4: Quelques domaines d'applications du chitosane.

Domaines	Applications	Réf
Agriculture	<ul style="list-style-type: none"> • Protection des plantes ; • Augmentation des rendements de récolte réduction de la croissance des mycètes phytopathologique); • Enduit de graine et d'engrais; • Traitement du sol. 	(Grégorio, 2007)
	<ul style="list-style-type: none"> • Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation); • Clarification, désacidification et détoxification des boissons et des liquides alimentaires ; 	

I.CHITOSANE

Agroalimentaire	<ul style="list-style-type: none"> • Activité antibactérienne (préservation des aliments) enrobage alimentaire ; • Effet antioxydant (prévention de l'oxydation); • Ingrédient fonctionnel (agent fixateur, capacité prebiotique); • Formation de films(emballage) 	(Crini, 2006)
Biomédical et pharmaceutique	<ul style="list-style-type: none"> • Médecine : accélération de la cicatrisation et de la guérison des blessures ; • Chirurgie plastique : stimulation de la régénération des tissus (prolifération des cellules) ; • Biologie cellulaire : agent hémostatique, agent anti-infectieux, agent anti-tumeur, encapsulation de cellules et de facteur decroissance... • Pharmacie : relargage de médicaments; • Ophtalmologie : crème de soin, lentilles de contacts; • Alicaments: complément alimentaire (produits amaigrissants); • Dentisterie : gel dentaire; • Chirurgie dentaire : implantsdentaires 	(Crini, 2006)
Cosmétique et Toilerie	Laques pour les cheveux ; lotion ; crème pour le corps et les mains ; shampoing ; crème hydratantes.	(Grégorio, 2007)
Traitement des eaux	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement de l'eau potable : ingénierie de l'eau (coagulation /floculation, filtration, adsorption); • <i>Traitement des eaux usées : agentcoagulant</i> • <i>Traitement des eaux de piscines : agent chélatant de cations;</i> • <i>Chélation de métaux lourds:</i> • <i>Récupération de métaux précieux;</i> • <i>Décoloration des eaux;</i> • <i>Filtration membranaire;</i> • <i>Traitement desboues.</i> 	(Crini, 2006)
Autre	<ul style="list-style-type: none"> • Chimie : Capteurs chimiques, filmsbiodégradable 	

	(emballage), super absorbants <ul style="list-style-type: none"> • Biotechnologie : régénération cellulaire, membranes; • <i>Photographie : Films photographiques, extraction de l'argent</i> 	(Crini, 2006)
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------

I.5.1. Élimination des polluants

Le chitosane est considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces pour l'adsorption de divers polluants organiques tels que les colorants, les produits pharmaceutiques, les détergents, les pesticides, etc. systèmes de traitement de l'eau.

Les groupes amino et hydroxyle présents sur le squelette de chitosane permet ses interactions d'adsorption avec divers polluants. Polluants organiques, y compris les composés phénoliques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, organiques les pesticides et les herbicides posent des problèmes de santé et d'environnement en raison de leurs effets toxiques associés à une mauvaise biodégradabilité.

Adsorption de chitosane pour le bio polluant offre des capacités d'adsorptions élevées, une insensibilité aux substances toxiques, une bonne modifiabilité, ainsi que récupérabilité.

Changet Jiang ont signalé l'utilisation de billes composites chitosane / argile activée pour l'adsorption de deux acides organiques (acide tannique, acide humique) et deux colorants (bleu de méthylène, colorant réactif RR222 (**Chen et al., 2012; Li et al. 2008; Kyzas et al., 2015; Weng et al., 2013**)).

Chapitre II

LESDECHETS DES PALMIERS DATTIERS

II. Les déchets des palmiersdattiers

II.1. Les palmiersdattiers

Le Palmier dattier (figure II.1) est l'une des plus anciennes espèces végétales cultivées. Cet arbre a un grand intérêt en raison de sa productivité élevée, de la qualité nutritive de ses fruits très recherchés et de ses facultés d'adaptation aux régions sahariennes. En plus de ses rôles écologique et social, le palmier dattier contribue essentiellement, dans le revenu agricole des paysans et offre des dattes et une multitude de sous-produits à usages domestique, artisanal et industriel. Cependant la culture de cette espèce, considérée comme un arbre fruitier essentiel dans de nombreux pays n'a pas évolué et n'a pas connu d'amélioration au niveau des techniques phoénicoles utilisées (Sedra,2005).

II.2. Classification du palmier dattiers (*Phoenix dactylifera*L.)

Le palmier dattier *Phoenix dactylifera* est une espèce dioïque, monocotylédone, appartenant à la famille des *Palmaceae*, et à la sous-famille des *Coryphineae*. La famille des *Palmaceae* compte environ 235 genres et 4000 espèces (Munier, 1973).

Selon Munier (1973), la taxonomie de cette espèce est comme suit :

- **Embranchement** :Angiospermes
 - **Classe** :Monocotylédones
 - **Ordre** :Palmales
 - **Famille** :Areacaceae
 - **Sous famille**:Coryphoideae
 - **Genre** :*Phoenix*
 - **Espèce** : *Phoenix dactylifera* L.

II.3. Structure générale d'un palmierdattier

Le palmier dattier étant une monocotylédone arborescente et dioïque son tronc (ou stipe) apparemment monopodique, peut mesurer jusqu'à 30 mètres, et contient de nombreux faisceaux libéro-ligneux, très enchevêtrés dont on ne peut suivre le parcours (**Arib, 1998**).

- ❖ **Système racinaire** : Le système racinaire présente plusieurs zones d'enracinement : les racines respiratoires, les racines de nutrition, les racines d'absorption et une zone dont les racines sont très bien 5 développées particulièrement dans le cas où la nappe hréatique se trouve à une grande profondeur (**Munier,1973**).
- ❖ **Le système végétatif** :
 - ✓ **Tronc** : C'est un stipe, généralement cylindrique, son élongation s'effectue dans sa partie coronaire par le bourgeon terminal ou phyllophore (**Munier,1973**).
 - ✓ **La couronne** : La couronne ou frondaison est l'ensemble des palmes vertes qui forment la couronne du palmier dattier. On dénombre de 50 à 200 palmes chez un palmier dattier adulte. Les palmes vivent de trois à sept ans, selon les variétés et le mode de culture. Elles sont émises par le bourgeon terminal ou « phyllophore », pour cela, on distingue : la couronne basale, la couronne centrale et les palmes du cœur (**Peyron,2000**).
 - ✓ **Les Fleurs** : Le dattier est une plante dioïque, c'est-à-dire qu'il excite des dattiers mâles (*Dokar*) et des dattiers femelles (*Nakhla*). Seuls les dattiers femelles donnent des fruits, donc elles sont à l'origine des multiples variétés des dattes. De façon générale deux des trois carpelles, uniovulés, avortent et les fruits sont monospermes ce qui peut s'expliquer par la grande densité des inflorescences. Les mâles forment une population hétéroclite, mal connue et ne sont pas tous utilisés pour la pollinisation. La protection des fleurs d'une même inflorescence est réalisée par une bractée membraneuse appelée spathe, les nombreuses fleurs ainsi protégées se simplifient : les pétales sont souvent réduits à des écailles et les fleurs unisexuées (**Guignard et al., 2001**).
 - ✓ **Le fruit** : la datte est une baie contenant une seule graine, vulgairement appelée noyau. La datte est constituée d'un mésocarpe charnu, protégé par un fin épicarpe, le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé, il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un

II. LES DECHETS DES PALMIERSDATTIERS

sillon ventral ; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée. La couleur de la datte est variable selon les espèces : jaune plus ou moins clair, jaune ambré translucide, brun plus ou moins prononcé, rouge ou noire (Munier,1973).

- ✓ **Palme ou feuille :** La palme ou « Djérid » (figure II.3) est une feuille pennée dont les folioles sont régulièrement disposées en position oblique le long du rachis qui s'étend au pétiole. Les segments inférieurs sont transformés en épines, plus ou moins nombreuses, et plus ou moins longues.

Le pétiole (Kornaf) est dur et relativement rigide, sa forma chimique se forme des fibres lignocellulosiques (Peyron, 2000).

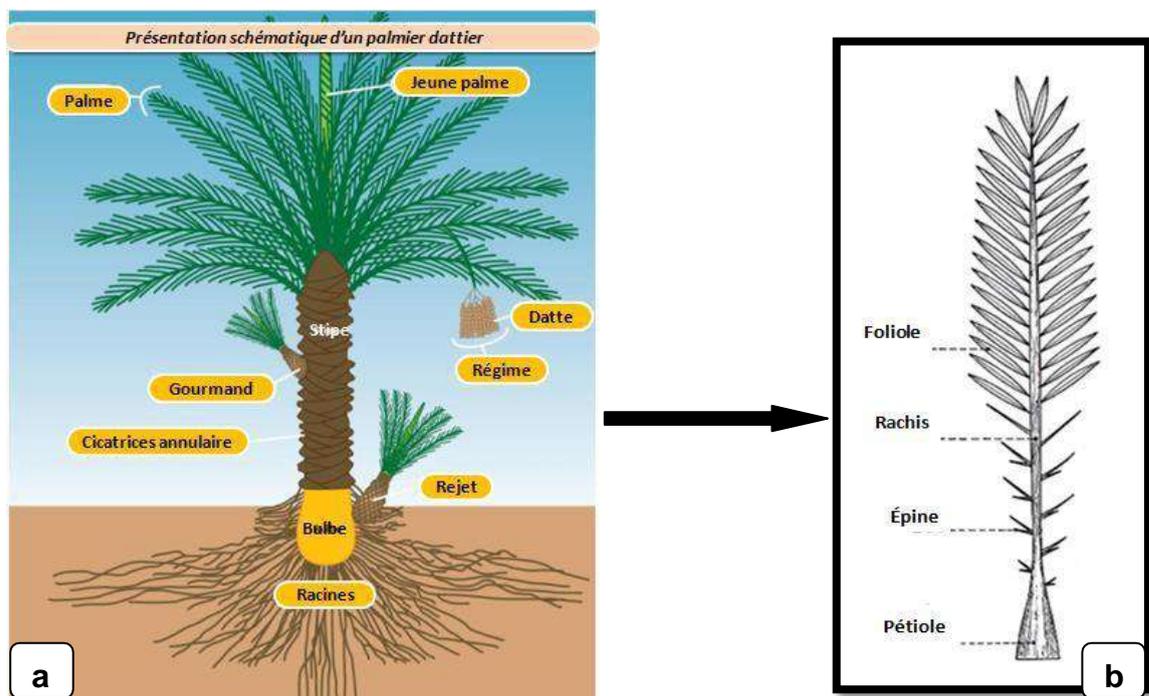


Figure II. 1: Présentation schématique d'un palmier dattier et d'une palme ;

(a) palmier dattier ; (b) palme.

II.4. Fibres Lignocellulosiques du palme(pétiole)

II.4.1. Structure et morphologie des fibreslignocellulosiques

Les fibres végétales (fibres lignocellulosiques) est un matériau très hétérogène ; sa composition chimique est donc complexe. On peut classer les matériaux de structure en trois catégories : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines, organisées dans une structure composite (voir la figure II.2).

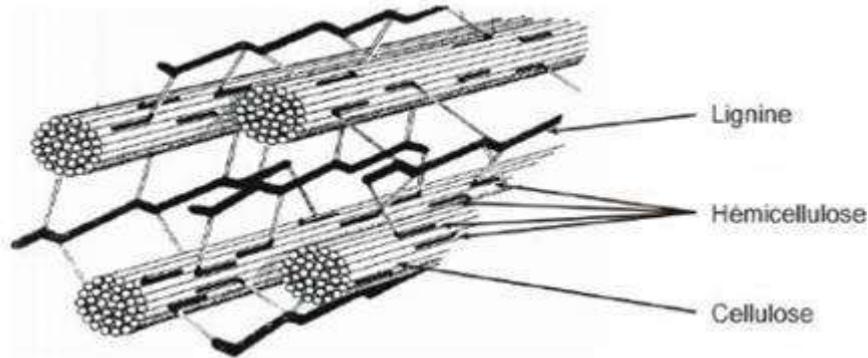


Figure II. 2: Représentation schématique de l'organisation des polymères pariétaux dans une fibre végétale (Olivier, 2008).

II.4.2. Composition chimique des fibreslignocellulosiques

Les constituants majoritaires des fibres lignocellulosiques déshydratées sont : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. D'autres produits comme les protéines, les pectines, l'amidon et des sels inorganiques sont présents en quantités plus faibles (Rowell *et al.*, 1995).

a. Lacellulose

La cellulose est le constituant structural principal des parois cellulaires végétales qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. C'est un homopolymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$. Les unités du glucose sont liées entre elles par des liaisons $\beta(1-4)$ -glycosidiques (Figure II.3). Le degré de polymérisation (en glucose) peut atteindre 15000 (Roger, 2005).

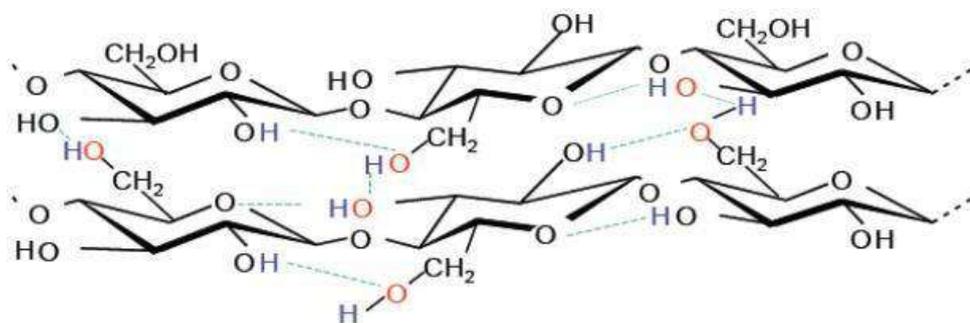


Figure II. 3: Structure de la molécule de cellulose (Roger, 2005).

II. LES DECHETS DES PALMIERS DATTIERS

b. Leshémicelluloses

Après la cellulose, l'hémicellulose est le deuxième carbohydre le plus abondant des parois cellulaires végétales (Akin, 2010). Les hémicelluloses sont des polysaccharides (pentosanes, xylanes, galactomannanes, ...) à chaînes plus courtes que celles de la cellulose et de poids moléculaire relativement bas, avec un degré de polymérisation et d'orientation inférieur à celui de la cellulose (Figure II.4) (Franck, 2005 ; Reddy, Yang 2005 ; Azwa *et al.*, 2013).

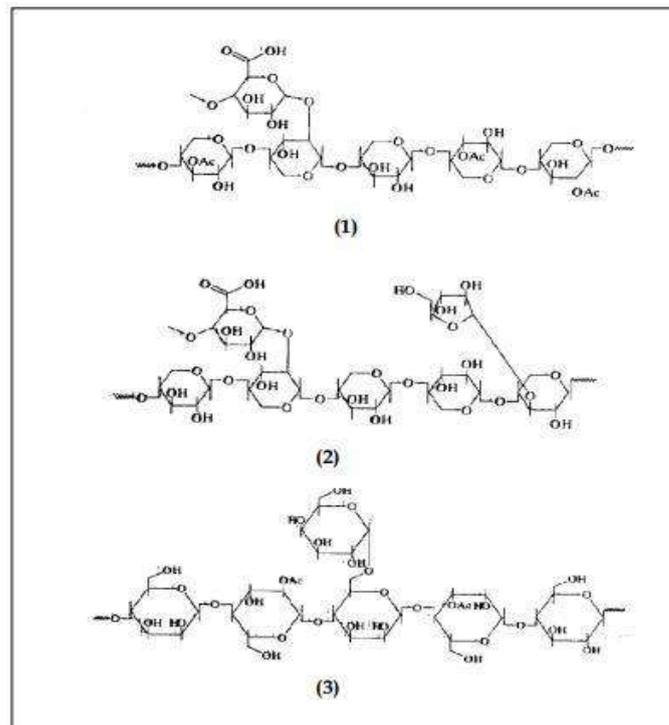


Figure II. 4: Structures des hémicelluloses : (1), (2) exemples de fragments xylanes et (3) exemple de galactomannanes.

c. La lignine

La lignine est un polymère hydrocarboné complexe et une la substance organique la plus abondante dans les plantes. Elle est chimiquement très différente de la cellulose et des hémicelluloses. C'est un polymère tridimensionnel (3D), amorphe et de nature phénolique, qui assure la rigidité de la paroi cellulaire (figure II.5). Dans le bois, la lignine est biosynthétisée à partir de trois alcools phénoliques : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Bismarck *et al.* 2005 ; Azwa *et al.* 2013).

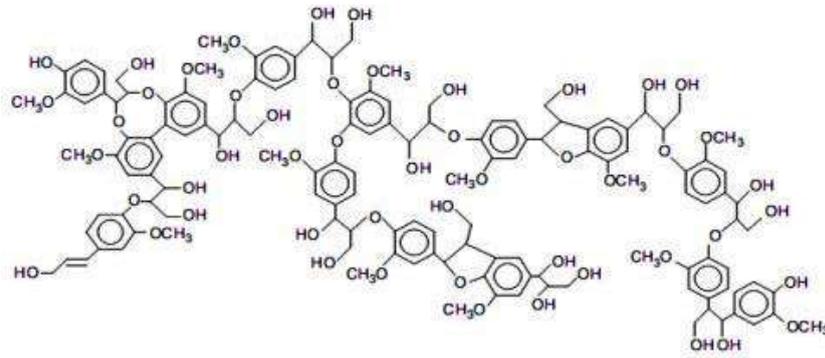


Figure II. 5: Structure de la lignine (Mohanty *et al.* 2005).

II.4.3. Propriétés et utilisations des fibres lignocellulosiques

Les fibres végétales, qui représentent les fibres de plantes comme le maïs, palmier dattier, ..., peuvent être utilisées seules, en présence d'adhésif ou en combinaison avec d'autres matériaux. Les propriétés de ces fibres naturelles sont gouvernées par un ensemble de paramètres :

- le facteur de forme de la fibre
- le degré de polymérisation de la cellulose,
- la cristallinité de la cellulose,
- l'orientation des chaînes de cellulose,
- la composition chimique des fibres (teneur en lignine, hémicellulose, cellulose),
- les défauts.

En effet, l'intérêt actuel des industriels pour des matériaux plus économes en CO₂ permet aux fibres naturelles de trouver de nouvelles applications en tant que renfort dans des matrices organiques, principalement pour les domaines de l'automobile et de l'emballage. Des bonnes propriétés mécaniques, une faible densité et un faible coût font des fibres naturelles un matériau de choix pour la préparation de composites à matrice organique. Cependant, la préparation de ces composites rencontre quelques problèmes. Le caractère hydrophile des fibres naturelles par rapport à l'utilisation de polymères majoritairement hydrophobes et une température de mise en œuvre qui est limitée du fait des risques de dégradation thermique des fibres naturelles sont des restrictions à l'utilisation des fibres

II. LES DECHETS DES PALMIERSDATTIERS

naturelles dans les composites à matrice polymère. Pour débloquer ce verrou, de nombreux travaux sont menés sur l'élaboration de matériaux composites à partir de fibres naturelles et particulièrement sur la compatibilisation fibre – matrice qui dépend non seulement de la fibre utilisée mais aussi de la nature de la matrice organique (**Vignon *et al.*, 1996 ; Dufresne *et al.*, 2003**) .

Chapitre III

LES EFFLUENTS PISCICOLE

III. Les effluents piscicoles

Différents impacts sur l'environnement sont générés par les effluents issus des piscicultures. En premier lieu ce sont les rejets en matières particulaires (essentiellement fèces, aliments non consommés et vases de fond d'étang) qui peuvent sédimenter dans les cours d'eau en aval des piscicultures connectées aux rivières ou sur le fond des lacs et des zones côtières pour les élevages en cage, qui ont attiré l'attention par leur caractère visible. En rivière, leur rôle sur le colmatage des fonds, notamment des zones de graviers où se reproduisent certaines espèces, a pu être démontré (**Bardonnnet *et al.*, 2004**).

Les rejets métaboliques issus des piscicultures modifient également de façon plus ou moins forte les biocénoses des milieux aquatiques récepteurs. Ces modifications sont notamment sensibles chez les végétaux en eau douce (**Haury *et al.*, 2004**).

III.1. Rejets directs des poissons:

Les rejets des poissons sont issus de la partie d'aliment non ingérée (parfois inexistante), de la partie absorbée mais non digérée (fèces) et de l'utilisation partielle de l'aliment absorbé. En effet, l'aliment est utilisé comme source d'énergie et de croissance avec une efficacité inférieure à 100% entraînant la production de déchets métaboliques (figure III.1) (**Roque, 2008**).

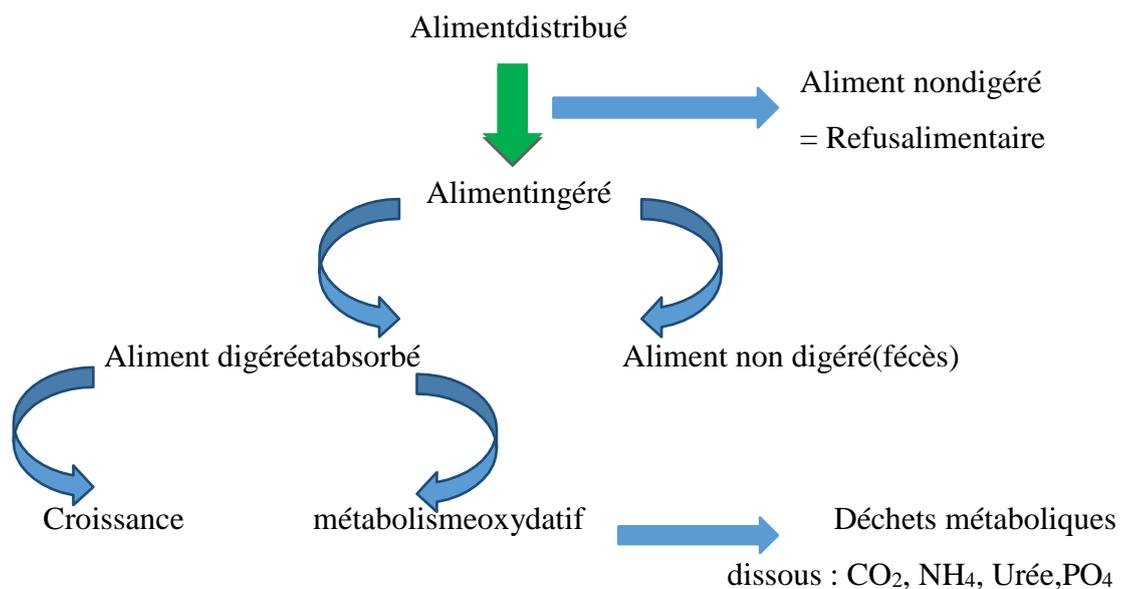


Figure III. 1: Rejets directs des poissons sous forme particulaire et dissoute (**Roque, 2008**).

III. LES EFFLUENTSPISCICOLE

III.1.1. Refusalimentaire

La réduction des pertes alimentaires (aliment non ingéré) est un point essentiel de la gestion de la pisciculture tant au niveau environnemental (réduction des rejets) qu'au niveau économique (l'aliment représente environ 60% du coût total de production, (**Mac Millan et al. 2003 ; Roque,2008**))

III.1.2. Digestibilité de l'aliment et rejets solides

les rejets solides des poissons se résument aux fèces et aux bactéries qui les colonisent (**Piedrahita et al., 1996**).

III.1.3. Rejets métaboliques des poissons

Les poissons excrètent des composés dissous azotés et phosphorés au travers des branchies et des reins, issus du métabolisme oxydatif de l'aliment (**Breton, 2005**).

Les protéines dégradées produisent de l'azote ammoniacal total (AAT) ou $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ (70-90% du N dissous) et de l'urée (10%) (**Fivelstad et al., 1990 ; Kaushik et Cowey, 1991**).

Tableau III. 1 : Les rejets directs de poissons et leurs formes (**Agro Campus**).

	Nature du rejet	Azote N	Phosphore P	Autres
Refus alimentaire	solide	N solide (fort)	P solide (faible)	MES (composition aliment)
Fèces	solide	N solide (faible)	P solide (fort)	MES (composition aliment)
Métabolisme	dissous	AAT (N-NH_3 et N-NH_4^+ = N ammoniacal), urée, nitrates, nitrites : dégradation des protéines (Fort)	Orthophosphates PO_4^{3-} (faible)	dégradation lipides – glucides : CO_2 et eau. carbone des aliments : CO_2 , HCO_3^-

III.2. Traitements des rejetspiscicoles

La dépollution des eaux piscicole peut être réalisée par différents procédés et techniques.

Les rejets solides (fecès, aliments non consommés) sont les plus faciles à capter, par des techniques de filtrations mécaniques (Filtration sur lit granulaire, Tamisage) et/ou par décantation.

Les rejets dissous sont les plus difficiles à traiter, en raison de leur concentration et des débits à traiter. En général, les traitements des rejets dissous sont effectués après filtration mécanique.

Parmi les technique de traitement des rejets dissous on peut citer : Filtration biologique, Lagunage ou marais construits, Dégazage et oxygénation et Stérilisation : traitements UV / Ozone (**AgroCampus**).

Chapitre IV

LA THEORIE D'ADSORPTION

IV. La théorie d'adsorption

IV .1. Définition :

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement (**Desjardins, 1990**). Ce processus, connu comme étant un traitement d'adsorption, implique un transfert préférentiel des substances de la phase gazeuse ou liquide sur la surface d'un substrat solide.

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface, entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide).

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil utile pour la purification et la séparation de toute substance indésirable ; et contribue amplement à résoudre des problèmes de pollution et notamment l'eau : l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique.

Dans l'adsorption la surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée « adsorbant », les molécules ainsi adsorbées constituent « l'adsorbat ». Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées quant à elles, dépendent non seulement de la surface des matériaux, mais également de la température et la concentration (**Compe, 2004**). Selon les énergies mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être distinguées : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

IV .2. Type d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : **l'adsorption physique** ou **physisorption** et **l'adsorption chimique** ou **chimisorption**.

a-Physisorption :

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals.

Comprenant elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. Il peut s'agir :

- A. D'interaction ou de répulsion entre espèces chargées,
- B. D'interaction entre dipôles,
- C. D'interaction de type Van Der Waals,
- D. Des liaisons hydrogène.

L'adsorption physique (figure IV.1) se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement rapide et réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement résorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. (Barka, 2014).

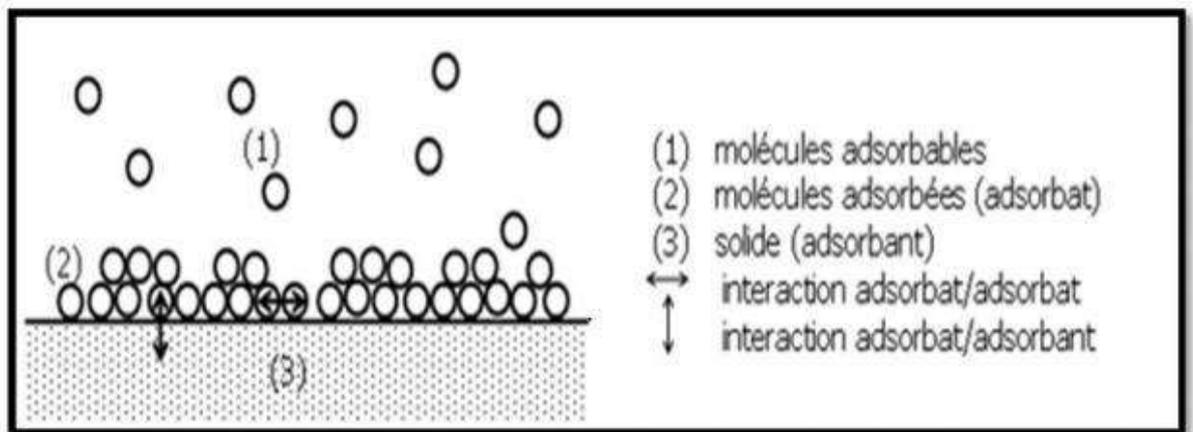


Figure IV. 1: Schéma de l'adsorption physique.

b-Chimisorption :

La chimisorption, fut initialement proposé par le chimiste américain Irving Langmuir en 1916, par contre la physisorption, l'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat (Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant). Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant.

Ce type d'adsorption est caractérisé principalement par des énergies d'interaction élevées qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (**Febrianto et al., 2009**).

Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption (**Lian-Ming et al., référence internet**).

Le tableau (IV.1) suit et regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau IV. 1: Distinction entre l'adsorption physique et chimique (**Chitour, 2004**).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ	10Kcal/mol environ
Liaison	Physique Van der Waals	chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

IV.3. Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes:

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

- 1) Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- 2) Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- 3) Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores.

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la (figure IV.2).

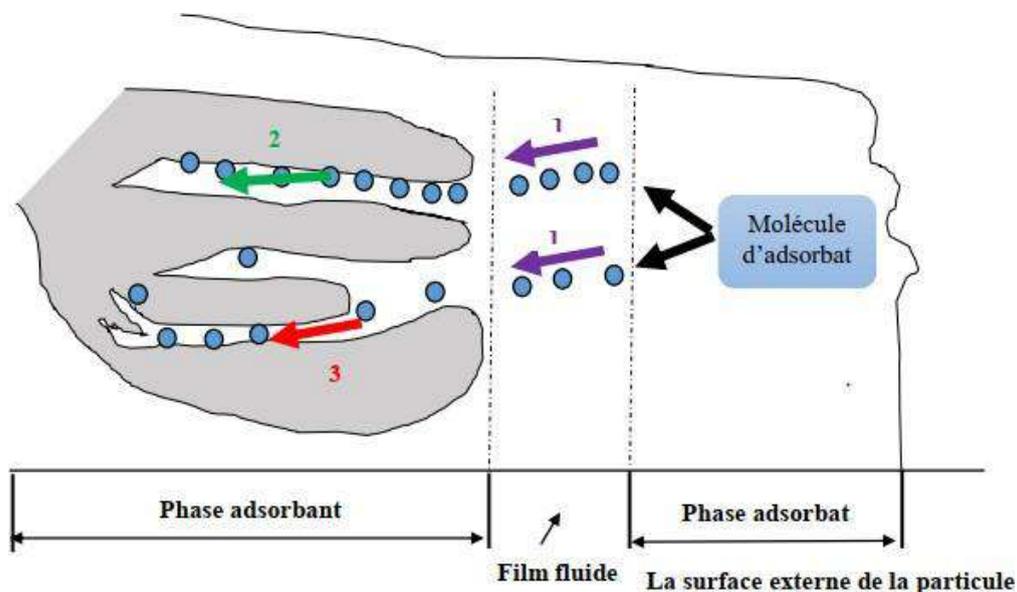


Figure IV. 2 : Schéma du Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide. 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.

IV .4. Agents influençant l'adsorption

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles (**Krupka, 1999**).

Donc le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs liés à :

IV .4. 1-La température de la solution

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures (**BENDOU, 2009**).

IV .4. 2- Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

❖ *Surface spécifique*

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif (**Belaid,2017**).

❖ *La polarité*

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant (**Degrémonts, 1989**).

❖ *La structure de l'adsorbant et la distribution de la taille des pores*

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption (**Riaz et al., 2002**).

IV .4.3- Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- ❖ De l'énergie de liaison de la substance à adsorber;

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

- ❖ De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat;
- ❖ De sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée;
- ❖ De sa concentration.

IV .4.4-PH du milieu

L'effet du pH peut être décrit sur la base du point de zéro charge (pH_{ZPC}) correspondant à la charge nette nul d'adsorbant (Mall *et al.*, 2005) . Selon Al-Degs *et al* (Al-Degs *et al.*, 1999) le pH_{ZPC} (point isoélectrique) est un indice de la capacité de surface (soit chargée positivement ou négativement), contrôlée par le pH de la solution environnante.

Exemple (charbon actif) :

- Lorsqu'une solution de $pH < pH_{ZPC}$: l'adsorbant (charbon actif) va réagir comme une surface positive;
- lorsque la solution à un $pH > pH_{ZPC}$: l'adsorbant (charbon actif) comme une surface négative.

IV .4.5-Les conditions opératoires

- La concentration en adsorbant et en adsorbat;
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges);
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat;
- La vitesse d'agitation (Bagane, 2000).

IV .5. Modélisation des isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption (équilibre d'adsorption) qui représente, à une température donnée, la relation entre les concentrations à l'équilibre du soluté adsorbé en solution et d'adsorbat. L'étude des isothermes d'adsorption est fondamentale pour décrire le comportement des interactions entre soluté et adsorbant et pour évaluer la capacité d'adsorption d'un adsorbant, elle est essentielle dans la conception d'un système d'adsorption.

Quand Le phénomène d'adsorption correspond à un état d'équilibre (cas de la physisorption mais nécessairement de la chimisorption), est généralement présenté par une courbe d'isotherme d'adsorption (ou isotherme). Ce dernier est une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e (mg/g) en fonction de la concentration du soluté adsorbable en solution C_e (mg/L), à une température

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

constante (**Zamouche, 2010**) Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μmoles , μg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \left[\frac{c_0 - c_e}{m} \right] \times v \dots\dots\dots \text{(Equation n°1)}$$

Avec :

q_e : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1});

C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1});

C_e : concentrations à l'équilibre (mg.L^{-1});

V : volume de l'adsorbant (L);

m : masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q_e) en fonction de (C_e) (**Benali, 2013**).

IV .5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Giles et al. a été proposée quatre classes principales d'isothermes en phase aqueuse connues sous les appellations d'isothermes de classe C (partition Constante), L (Langmuir), H (Haute affinité), et S (Sigmoïde); elles sont schématisées dans la (figure IV.3) (**Giles et al., 1960**).

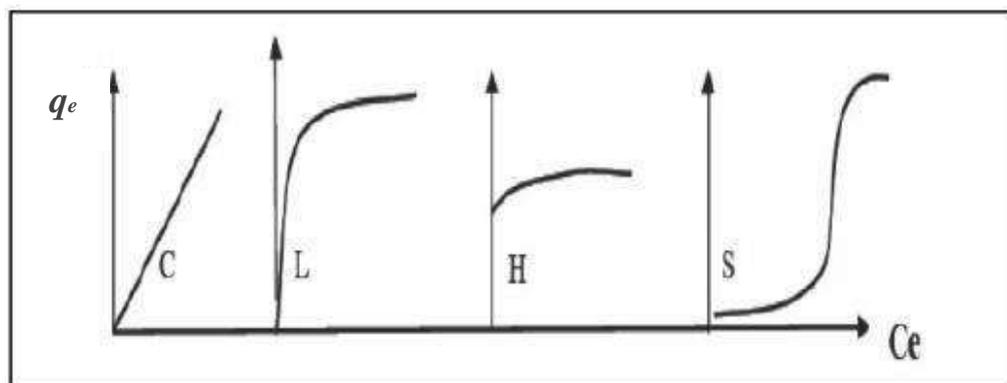


Figure IV. 3: Classification des isothermes par Giles et al (**Giles et al, 1960**).

- **Classe C :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (**Benali,2013**).

- **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité par rapport à l'axe des concentrations qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant (les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale) et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible (**Yang, 2003**).
- **Classe H** : Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, souvent observé pour des solutés absorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur des substrats constitués de régions cristallisées... ; dans ce cas, l'adsorption du soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption se déroule (**Cochrane et al.,2006**).
- **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres (**Yahiaoui, 2012**).

Donc l'isotherme permet essentiellement :

- ✓ De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ✓ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ✓ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbant.

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (Slejko, Dekker, 1985).

IV .6. Modèles d'adsorption

Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

➤ Modèle de Langmuir

C'est un modèle largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule;
- La surface est recouverte au maximum par une couche;
- La réaction d'adsorption est réversible;
- La surface est énergiquement homogène;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans le cas de l'adsorption en solution, l'équation de Langmuir a pour expression :

$$q_e = \frac{q^0 \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e} \dots\dots\dots \text{(Equation n°2)}$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹);

q^0 : capacité d'adsorption maximale (mg.g⁻¹);

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.L⁻¹);

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L mg⁻¹).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q^0} + \frac{C_e}{q^0} \dots\dots\dots \text{(Equation n°3)}$$

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{q_e}{C_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{q_e}{K_L}$; ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre q_0 et K_L . (**Langmuir, 1916**).

➤ Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, il est appliqué plutôt en adsorption multicouches (**Freundlich, 1906**). Sa formule empirique est

$$q_e = K_f \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots \text{(Equation n°4)}$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots \text{(Equation n°5)}$$

Avec :

q_e: la quantité de substance adsorbée (mg.g⁻¹),

C_e: concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg.L⁻¹),

K et **1/n** sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition peut être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Il a été rapporté par R.E (**Treybal, 1980**) que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

IV .7. Modèles cinétiques d'adsorption en phase liquide

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption (Avom *et al.*, 2001), représenté par la (figure IV.4) fait intervenir les étapes suivantes :

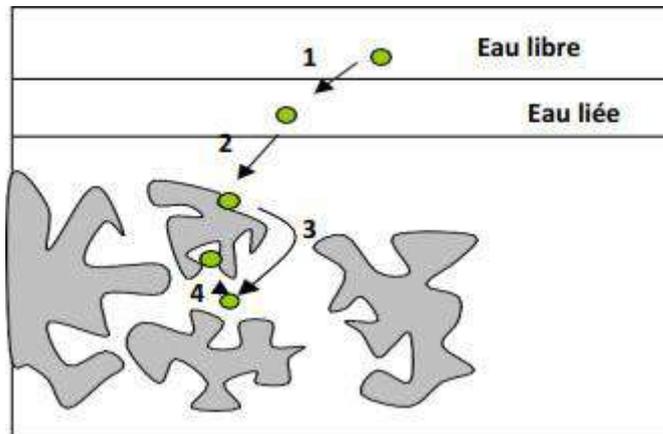


Figure IV. 4: Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Étape n°1 : 1ère étape : (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide ;(Étape trèsrapide).

Étape n°2 : (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f) ; (Étape rapide).

Étape n°3 : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration ;(Étape lente).

Étape n°4 : Adsorption dans un micropore ; (Étape très rapide) (CARDOT, 1999).

IV .8. Domaine d'application de l'adsorption :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir.

- A. La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- B. La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire unetoxicité;
- C. La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange

Parmi les applications, on cite:

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;

IV. LA THEORIE D'ADSORPTION

- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse (**Guechi, 2013**).

Chapitre V

MATERIEL ET METHODES

V. MATERIEL ET METHODES

V.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux dispositifs ; protocoles expérimentaux, matériaux et aux techniques utilisés dans ce travail.

Notre Travail A Été Réalisé Au Niveau De Laboratoire d'Aquaculture département de la nature et de la vie université KASDI MERBAH-OUARGLA.

V.2. Le matériel utilisé dans cet travail

Le matériel utilisé dans ce travail est rapporté dans le tableau (V.1 et V.2).

Tableau V. 1: Les instruments la plus utilisées.

Instrument	Cristallisoir	Bécher	Erlenmeyer	Eprouvette	Tamis	Seringue
Photo						

Instrument	Plateau en verre	pH mètre (papiers)
Photo		

Tableau V. 2 : Les appareille la plus utilisées.

Appareile	Etuve	Etuve incubateur	Agitateur magnétique chauffant	Broyeur à disque pulverisette 13
Photo				

V.3. Les réactifs

Les réactifs utilisés pour la préparation des biomatériaux adsorbant la base de notre travail.

Le tableau (V.4) représente les réactifs utilisés pour la préparation des biomatériaux adsorbant la base de notre travail.

V.3.1. Le Chitosane

Le chitosane commercial utilisé est extrait à partir des carapaces de crevettes et fourni par la société France Chitine (France). Il s'agit du chitosane de référence 241 avec un degré de désacétylation de 80% et une viscosité de 87 CPS annoncés par le fournisseur. La masse du chitosane a été séchée et broyée avec mixeur (100-200 μ m).

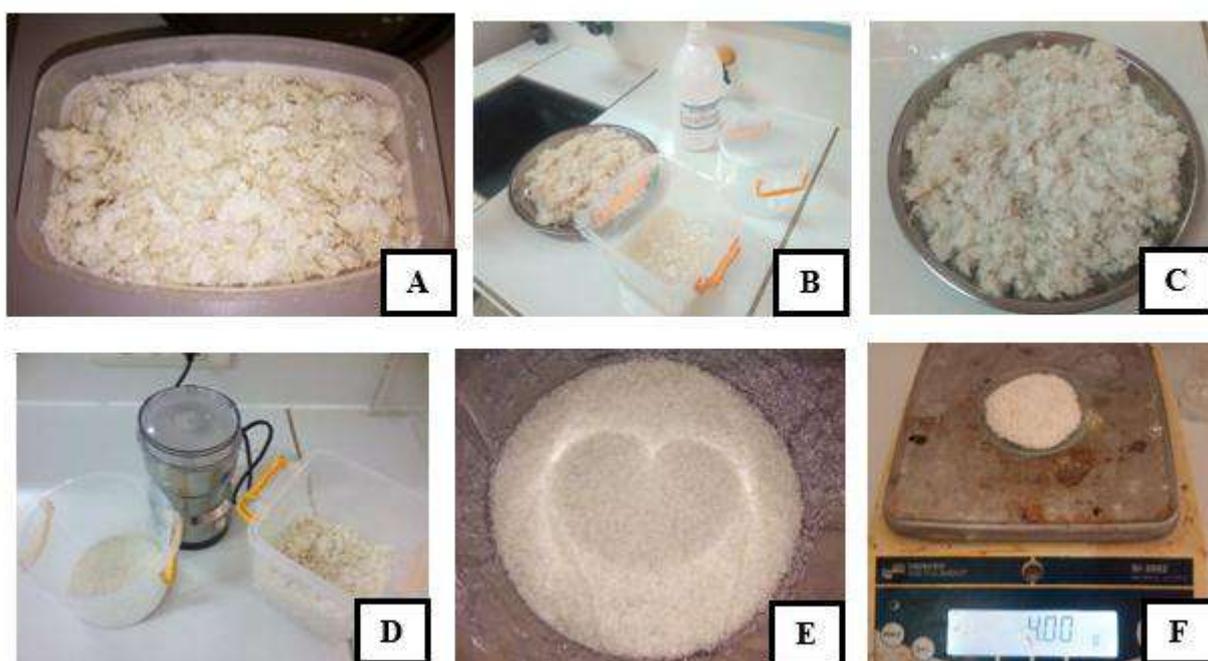


Figure V. 1: Les étapes de préparation du chitosane.

➤ Les propriétés du chitosane utilisée:

Le chitosane utilisée dans ces biomatériaux adsorbant extrait de carapace de crevette (*Penaeus kiraturus*) ; sa propriétés mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau V. 3 : Les propriétés du chitosane utilisée dans les biomatériaux adsorbant.

Les propriétés du chitosane	Les données
Degré d'acétylation	80%
Masse molaire	293000 g /mole

V. MATERIEL ET METHODES

V.3.2. Le déchet de palmier dattierDPD

Les pétioles de palmiers (*Phoenix dactylophera L.*) (Figure V.2) ont été collectés à Ouargla, en Algérie ; ensuite ils ont subi un broyage, puis lavées avec de l'eau distillée pour enlever le sable et les poussières. Le matériau a été séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 h pour éliminer l'humidité. La masse séchée a été broyée avec broyeur à disque pulverisette 13 dont la fraction à 0.5mm et 1mm de diamètre a été conservé pour les essais d'adsorption.

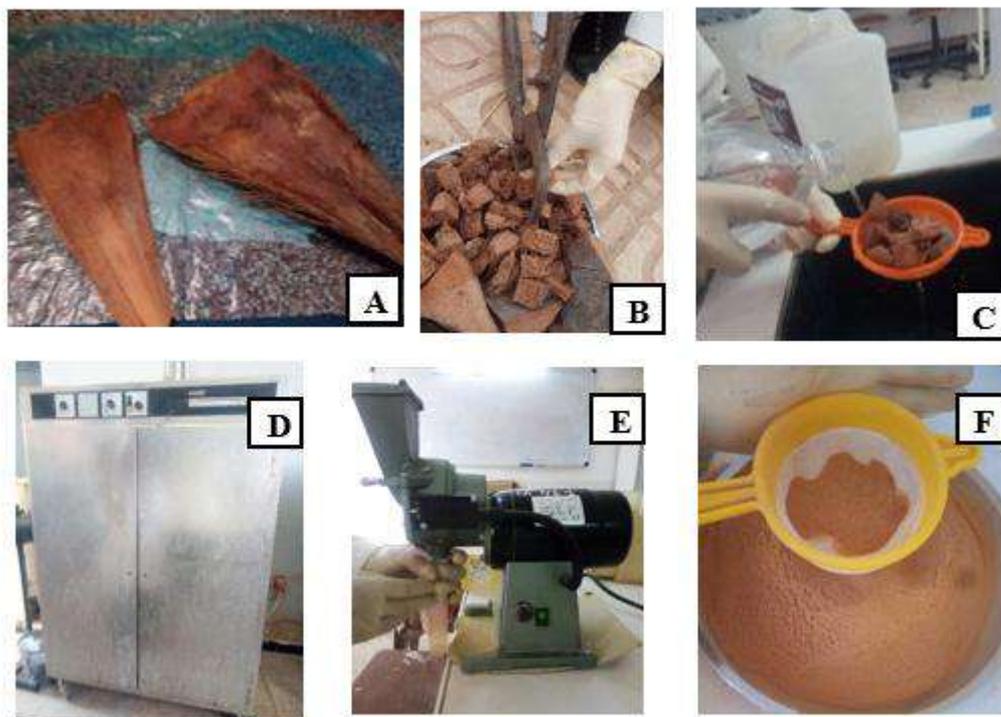


Figure V. 2 : Les étapes de préparation de DPD à partir de la pétiole de palmier dattier (*Phoenix dactylophera L.*) avant et après le broyage.

Tableau V. 4 : les réactifs utilisés pour la préparation des biomatériaux adsorbants.

Réactif	Chitosane	Déchet de palmier dattier	Acide acétique(CH ₃ COOH)	Hydroxyde de sodium (NaOH)	Eau distillée
Photo					
Forme	Poudre	Poudre	Liquide	Microperles 99%	Liquide 99%

V. MATERIEL ET METHODES

V.4. Protocole expérimentale

V.4.1. Préparation des biomatériaux

Pour préparer le biocomposite (CS/DPD), une quantité de 4 g du DPD a été dispersée dans 80 mL d'eau distillée, 8g dans 80 mL, 20 g dans 200 mL et 40 g dans 200 mL. Quatre solutions de CS ont été préparées en dissolvant 4 g de poudre de CS dans une solution aqueuse d'acide acétique (Aldrich, pureté >99%) à 5% (v/v) pour chaque solution. la suspension du DPD a été ajoutée lentement à la solution de CS sous une agitation modérée pendant 24 h. Le mélange CS /DPD obtenu est précipité dans 500 mL d'une solution de NaOH (Aldrich, pureté >99%) à 1 mol/L sous agitation modérée et continue pendant 4 h. Les composites CS /DPD ainsi obtenus sont filtrés et lavés à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de surnageant soit neutre, et enfin les composites sont séchés à 80 °C, broyés par un mixeur ensuite tamisés.

Tableau V.5 : les rapports utilisés pour la préparation des biomatériaux adsorbant.

Les rapports	1/1	1/2	1/5	1/10
Les suspension du DPD	4g/80mL	8g/80mL	20g/200mL	40g/200mL
Les solutions de CS	4g/200ml	4g/200ml	4g/200ml	4g/200ml

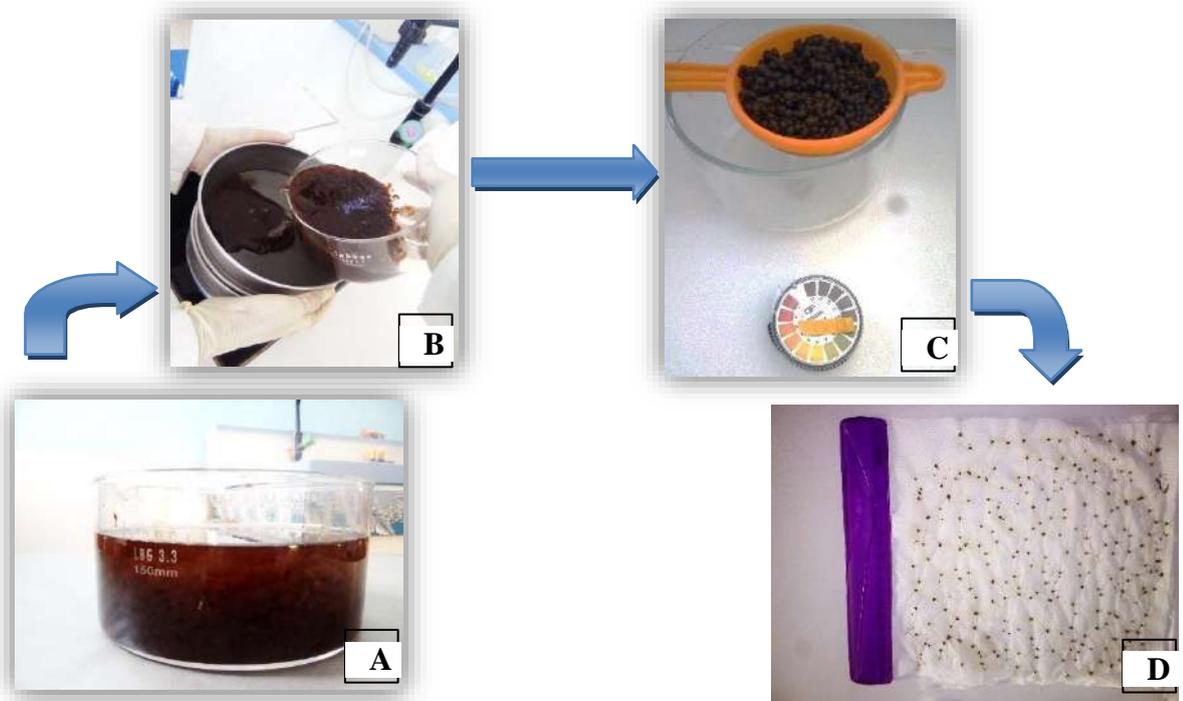


Figure V. 3 : les différentes étapes de rinçage et de séchage des biomatériaux.

Chapitre VI

RESULTATS

VI.RESULTATS

VI.Les résultats

Après la préparation de 4 rapports de biocomposites, un seul rapport qui a formés des billes c'est le rapport de 1/1 (4g CS / 4g DPD), (**Figure VI.1**).

Nous n'avons pas pu terminer cette étude complètement, nous n'avons donc pas pu déterminer l'efficacité de ces biocomposites ni les tester dans le traitement des effluents piscicoles.

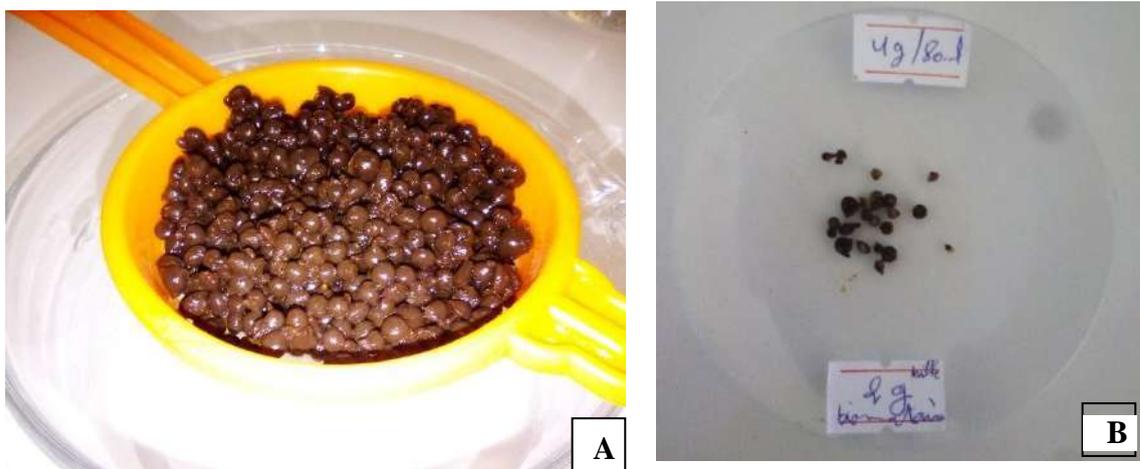


Figure VI. 1: le composite chitosane / DPD, le rapport de 4g de chitosane avec 4g de DPD, (A : les biomatériaux avant le séchage, B : les biomatériaux après le séchage).

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des biomatériaux à partir du chitosane, biopolymère extrait à partir des carapaces des organismes aquatiques en particulier les crevettes et de déchets de palmier dattier qui sont d'une abondance importante en Sahara Algérien.

Ces biomatériaux préparés peuvent trouver une application dans le domaine d'aquaculture, comme des biofiltres pour éliminer la pollution dissoute causée par les poissons ainsi que le refus alimentaire.

La particularité de ces biofiltres préparés à partir de ces deux matériaux initiaux (chitosane ; déchet de palmier dattier) c'est leur biodégradabilité, et leur richesse en composés azotés et phosphatés, ce qui ouvre une autre piste pour leur utilisation dans le domaine agricole comme biofertilisants après leur saturation.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. **A.BENALI**, (2013). Préparation des composites argiles chitosane, Application a la retention des colorants, Mémoire de Master, Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen.
2. **Adam O., Badot P.M. Degiorgi F., Crini G.**, (2009). Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammaruspulex* (L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72,441-449.
3. **Akin, D. E.**, (2010). Chemistry of plant fibres. *Industrial Applications of Natural Fibres, Structure, Properties and Technical Application*,13-22.
4. **Amirou, S., Zerizer, A., Pizzi, A., Haddadou, I., & Zhou, X.**, (2013). Particleboards production from date palm biomass. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71, 717–723.
5. **Arib H.**, (1998). Isolement et caractérisation des *Fusarium Oxysporum f spalbedinis* de la Région de Beni Abbes, Mémoire pour l’obtention du D.I.E, Institut d’Agronomie Centre Universitaire de Mascara, p07-08
6. **Azwa, Z., B. Yousif, A. Manalo and W. Karunasena**, (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 47, 424-442.
7. **Bardonnet, A., Bolliet, V., Dumas, J., Héland, M., Jarry, M., Barrière, L., Glise, S., Vigne, J.-C., Bassenave, J.-G., Saco-Solanas, I.**, (2004). Éléments sur l’impact des piscicultures sur les populations de Truite commune (*Salmo trutta* L.). In: Boujard, T. (Ed.), *Les dossiers de l’Environnement de l’INRA*, Paris, p. 47 - 64.
8. **Belaid Ouahiba**, 2017. Utilisation d’un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes (locales dans l’épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah –Ouargla.
9. **Berth H .Dautzenberg et M.G. Peter**, (1998). Physico-chemical characterization of chitosan varringin degree of acétylation. *Carbohydrate polymeres*,36.208-218.
10. **Breton, B.**, (2005). La truite et son élevage. Collection aquaculture pisciculture. Eds TEC et DOC.Lavoisier.

11. **Brugnerotto J. Lizardi. Goycoolea F M, Argu W. Desbrières J. et Rianudo M.,** (2001) .An afread investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. 42.3569-3580.
12. **Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Argaelles-Monal W., Desbriares J. and Rinaudo M.,** (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. (42)3569-3580.
13. **C. CARDOT,** (1999). "Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques (Cours et problèmes) ."EditionEllipses.
14. **C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D.J. Smith,** (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids, *J.Chem.Soc*, 3973-3993.
15. **Chatelet C, O Damour, et A Domard.,** (2001).influence of the degree acetylation on some biological properties of chitosan films.*Biomater.*,22.261-268.
16. **Chen C H, F Y Wang et Z P OU.,** (2004). Deacetylation of β -chitin. I. Influence of the deacetylation conditions. *J.Appl. Polym. Sci.*, 93,2416-2422.
17. **Chen R H et M L Tsaih.,** (1998). Effet of temperatures on the Intrinsic viscosity and conformation of chitosan in dilute HCl solution. *Int.J.Biol.Macromol.*, 23 (1998) 135-141.
18. **Chen Y, Wang J.,** (2012). Removal of radionuclide Sr^{2+} ions from aqueous solution using synthesized magnetic chitosan beads. *Nucl Eng Des*242:445–451
19. **Chitour C.E.,** (2004). Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires.p87-100.
20. **Crini et al.,** (2009). Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application. Presses universitaires de Franche-Comté. Université de Franche-Comté, 2009,P22.
21. **Crini G.,** (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. (97)1061-1085.
22. **D. Mall, V. Ch. Srivastava, N.K. Agarwal, and I. M. Mishra,** (2005). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264.17–28.
23. **Dash M., Chiellini F., Ottenbrite RM., Chiellini E.,** (2011). Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Prog Polym Sci*.36:981–1014.

24. **Dash M., Chiellini F., Ottenbrite RM., Chiellini E.,** (2011). Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Prog Polym Sci* ;36:981–1014.
25. Degrémonts Memoto-Technique de l'eau Lavoisier et documentation (1989). (**Auteur : CAERELS (Colette); DIEBOLT (Geneviève); DUPOUY (Alain); etal.**)
26. **Dufresne A.; Dupeyre D. & Paillet M.,** (2003). Lignocellulosic flour-reinforced poly (hydroxybutyrate-co-valerate) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1302-1315.
27. **E. L. Cochran, S. Lu, S.W. Gibb, I. Villaescusa,** (2006). « A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media », *Journal of hazardous materials* 137.198-206.
28. **E. L. Slejko and M Dekker,** (1985). *Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application.*
29. **E.GUECHI,** (2013). Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Diplôme de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.
30. **FAO,** (2014). La pisciculture assurera près des deux tiers de la production mondiale de poisson d'ici 2030, Un nouveau rapport conjoint Banque mondiale-FAO-IFPRI analyse les perspectives des pêches et de l'aquaculture, **5 février 2014, Washington/Rome.**
31. **FAO,** (2016). La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture 2016. Contribuer à la sécurité alimentaire et à la nutrition de tous, p22.
32. **FAO,** (2020). Base de données FAOLEX, Algérie, Loi n°5-12 relative à l'eau. <http://www.fao.org/faolex/results/details/fr/c/LEX-FAOC054287/>
33. **Fivelstad, S., Olsen, A., Åsgård, T., Bæverfjord, G., Rasmussen, T., Vindheim, T., Stefansson, S.O.,** (2003). Long-term sub-lethal effects of carbon dioxide on Atlantic salmon smolts: ion regulation, haematology, element composition, nephrocalcinosis and growth parameters. *Aquaculture*, 215:301-319.
34. **Franck, R. R.,** (2005). *Bast and other plant fibres*, CrcPress.
35. **Freundlich H.,** (1906). *An adsorption in solutions*; Physic-Chem.
36. **Grabovac V., Guggi D. and Bernkop-Schnurch A.,** (2005). Comparison of the mucoadhesive properties of various polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*. (57) 1713-1723.

37. **Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot**, (2007). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption processes using batch, Prog. Polym.Sci.
38. **Guignard J et al., 2001**. Botanique systématique moléculaire, 2^{ème} édition, Paris, p 122.
39. **Haddadou I.**, (2015) Etude des propriétés des membranes cellulose issues de différentes espèces de bois algériens, thèse de doctorat de l'Université m'hamedbougaraBoumerdes, Algérie,p45.
40. **Hammami S.**, (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre,p2.
41. **Haury, J., Daniel, H., Adam, B.**, (2004). Impact des piscicultures sur les peuplements macrophytiques en rivières à salmonidés: comparaison éco-régionales et évolution temporelles sur la période 1981-2002. In: Boujard, T. (Ed.), Les Dossiers de l'Environnement de l'INRA, N°26, Paris, p. 87 - 100.
42. **Heux L., Brugnerotto J., Desbriares J., Versali M.F. and Rinaudo M.**, (2000). Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. Biomacromolecules. (1) 746-751.
43. **J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain**, (2001). Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series Vol. 2, No. 2, p. 1-7 Institut National des Sciences Appliquées France.
44. **J.Febrianto,A.Kosasih,J.Sunarsob,Y.Ju,N.Indraswati,S.Ismadji**,(2009). «Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent », Journal of Hazardous Materials 162 . 616–645.
45. **Jana S.et al.**, (2019). Functional Chitosan. Drug Delivery and Biomedical.Applications. India,P5.
46. **Jaouen, D.**, (1994). Chitine, Chitosane et Dérivés. PhD Thèse en pharmacie, Université d'Angers, Angers(France).
47. **Jaworska M, Sakurai K, Gaudon P, Guibal E.**, (2003). Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. Polym Int; 52:198–205.

48. **Jimenez del Rio, M., Ramazanov, Z., Garcia-Reina, G.,** (1996). Ulvarigida (Ulvales, Chlorophyta) tank culture as biofilters for dissolved inorganic nitrogen from fishpond effluents. *Hydrobiologia*, 326:61-66.
49. **Kasaai M.R., Arul J., Chin S.L. and Charlet G.,** (1999). The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. (120)201-205.
50. **Kasaai MR.,** (2007). Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydr Polym*;68:477–88.
52. **Kaushik, S.J., Cowey, C.B.,** (1991). *Ammoniogenesis and dietary factors affecting nitrogen excretion. In: Nutritional Strategies & Aquaculture Waste, (C.B. Cowey & C.Y. Cho, eds), Univ. Guelph, Guelph, Canada.: 3-19.*
53. **KM. Krupka,** (1999). Understanding variation in partition coefficient, kd, Values. Environmental protection Agency.
54. **Kornprobst J. M.,** (2005). Invertébrés protosomiens. Substances naturelles d'origine marine et Chimiodiversité, pharmacodiversité, biotechnologies.
55. **Kubota N, Tatsumoto N, Sano T, Toya K.,** (2000). A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. *Carbohydr Res*; 324:268–74.
56. **Kumar R, M.N.V.,** (2000). A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Pol.* 46 (1):1-27
57. **Kurita K.,** (2006) Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Mar Biotechnol*; 8:203–26.
58. **Kyzas GZ, Bikiaris DN,** (2015). Recent modifications of chitosan for adsorption applications: a critical and systematic review. *Mar Drugs*13(1):312–337
59. **L. Yang,** (2003). «The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle», *Water Research*37.1535–1544.
60. **Langmuir,** (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society*, 38,2221.
61. **Lemarié, G., Martin, J. L. M, Dutto G., Garidou, C.,** (1998). Nitrogenous and phosphorous waste production in a flow-through land-based farm of European seabass (*Dicentrarchus labrax*). *Aquatic Living Resources*, 11:247-254.
62. **Li Q, Su H, Tan T.,** (2008). Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO₂ adsorbent and its multifunctional performances. *Biochem Eng J*38(2):212–218

63. **Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO**, (2016). Adsorption : Aspects théoriques, Technique de l'ingénieur, référence internet J2730v2-3,p15.
64. **M. Olivier Pignolet**, (2008). "Optimisation de la durabilité de bois d'œuvre (classe d'emploi 4) à l'aide d'anhydrides alkényle succiniques d'origine végétale," université deToulouse.
65. **M. ZAMOUCHE**, (2010). Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses, diplôme de Magister, Université BadjiMokhtar-Annaba,
66. **M.Bagane**, (2000). « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», Annal de Chimie Paris.
67. **MacMillan, J.R., Huddleston, T., Woolley, M., Fothergill, K.**, (2003). Best management practice development to minimize environmental impact from large flow-through trout farms. *Aquaculture*, 226:91-99.
68. **Mohanty, A. K., M. Misra and L. T. Drzal**, (2005). Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, CRCpress.
69. **Munier P.**, (1973). Le palmier dattier, Maison neuve et larose, Paris. p25-28-31-32-40-48-141-142-217-221-367p.
70. **Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Tarsi R., Miliani M., Gabbanelli F. and Cartolari M.**, (2001). Fungistatic activity of modified chitosans against *Saprolegnia parasitica*. *Biomacromolecules*. (2)165-169.
71. **Muzzarelli, R.A.A.**, (1977). Chitin; Pergamon:Oxford.
72. **N.BARKA**, (2014). Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, d'Etudes Supérieures Approfondies, Université Ibnzohr.
73. **N.Yahiaoui**, (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou.
74. **Peter, M.G.**,(2002). Chitin and chitosan from animal sources. *Biopolym.*, **6**, 481-574.
75. **Petit J.**, (1991). L'aquaculture : un problème pour l'environnement ?. INRA Productions Animales, Paris : INRA, p.67. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00895926>

76. **Peyron G., (2000).** Cultiver le palmier dattier, G.R.I.D.A.O., Montpellier, p 109-129.
77. **Peyron G., (2000).** "Cultiver le palmier-dattier," E. Quae, Ed., 2000, pp.112.
78. **Piedrahita, R.H., Fitzsimmons, K., Zachritz, W.H.II., Brockway, C., (1996).** Evaluation and improvements of solids removal systems for a quaculture. Aquaculture Engineering Society. Proceedings II: Successes and failures in commercial recirculating aquaculture conf., Roanoke, VA (USA), 19-21 Jul., 1: 141-150.
79. **R. Desjardins, (1990).** Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal.
80. **R.E.Treybal, (1980).** « Masse transfert opération », 3^{ème} édition, McGraw-Hill BOOK Company.
81. **Ramade F., (2000).** Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Editions Ediscience International, Paris, 110.
82. **Rao S B et Sharma C P., (1997).** "Use of the chitosane as a biomaterial: studies on its safety and hemostatic potential." Journal of Biomedical Materials Research 34: 21-28.
83. **Reddy, N. and Y. Yang, (2005).** Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. TRENDS in Biotechnology, 23(1), 22-27.
84. **Renault F., (2010).** Développement et évaluation environnementale d'un procédé innovant de décontamination chimique des eaux papetières. Thèse de doctorat de l'université de Franche-Comté.
85. **Riaz, A. Asma, K and Niaz, H.N., (2002).** Relationship of study habits with Educational achievements. International Journal of Agriculture and Biology 4(3) Pp 369-371
86. **Rinaudo M, M Milas et P Le Dung., (1993).** "Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion", International J. of Biol. Macromolecules.15: 281 – 285.
87. **Rinaudo M., (2006).** Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science (Oxford). (31)603-632.
88. **Rinaudo M., (2006).** Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science (Oxford). (31)603-632.

89. **Rinova B.**, (1996). Biocompatibility of biomaterials: hemocompatibility, immunocompatibility and biocompatibility of solid polymeric materials and soluble targetable polymeric carriers." *Advanced drug delivery reviews* 21:157-176.
90. **Roberts G.A.F.**, (1992). *Chitin chemistry*. London : MacmillanPress.
91. **Roger M. Rowell**, (2005). "Handbook of: Wood Chemistry and Wood Composites", by CRC Press.
92. **Roque d'Orbcastel, E.**, (2008). Optimisation de deux systèmes de production piscicole biotransformation des nutriments et gestion des rejets, thèse, p14.
93. **Roque O. E.**, (2008). Optimisation des deux systèmes de production piscicoles = biotransformation des nutriments et gestion des rejets. Thèse de Doctorat en sciences agronomiques et écosystèmes, France, p26.
94. **Rowell, R. M., Jacobson R., O'dell, J. L.** (1995). Proceeding of 3rd. Use of Natural Fibers in Resine Transfer molding. International Conference on Wood fiber – plastic Composites. Madison, USA, 137-140p.
95. **S.BENDOU**, (2009). Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, diplôme de magistère, Université M'hamed Bougara-Boumerdes.
96. **S.Compe**, (2004). « Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité étude de l'hydrophile de surface de solide, divisés et des limites de la technique », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
97. **Sancey B.**, (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental. *Ecologie, Environnement*. Université de Franche-Comté, Français. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01062560>
98. **Sedra M.**, (2005). Le Palmier Dattier base de la mise en valeur des oasis au Maroc. *Techniques phoénicoles et Création d'oasis*. p22-23
99. **Shimahara K, Takiguchi Y.**, (1988). Preparation of crustacean chitin in: *Methods in enzymology*. Wood WA, Kellogg ST, eds. San Diego CA: Academic Press Inc. 161, 417
100. **Thanou M. and Junginger H.**, (2005). Pharmaceutical applications of chitosan and derivatives in: *Polysaccharide, Structural diversity and functional versatility* New York : Marcel Dekker 2ed. 661-670.
101. **Tolaimate A, Desbrieres J, Rhazi M, Alagui A.**, (2003). *Polimer* 44, 7939.

102. **Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A.,** (2003). Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polym*, 44:7939-7952.
103. **Ueno H, Mori T et Fujinaga T.,** (2001). "Topical formulations and wound healing applications of chitosan." *Advanced drug delivery reviews* 52:105-115.
104. **V.Chatin,** (2004). « Caractérisation de la modélisation potentiel de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon.
105. **Van Duijn A.P., Schneider O., Poelman M., van der Veen H., Beukers R.,** (2010). *Visteelt in Nederland: analyse en aanzettactie*. Den Haag, LEI, Wageningen, 56p.
106. **Vignon, M.R.; Dupeyre, D. & Garcia-Jaldon, C.,** (1996). Morphological characterization of steam exploded hemp fibres and their utilisation in polypropylene-based composites. *Bioresource Technology*, 58,203-215.
107. **Wang W. et D Xe.,** (1994). viscosity and flow properties of concentrated solution of chitosane with different degree of désacétylation, *Int.J.Biol.Macromol.* 16(3) 149-152.
108. **Weng X, Lin S, Zhong Y, Chen Z.,** (2013). Chitosan stabilized bimetallic Fe/Ni nanoparticles used to remove mixed contaminants-amoxicillin and Cd (II) from aqueous solutions. *Chem Eng J* 229:27–34
109. **Xu Y, Du Y.,** (2003). Effect of molecular structure of chitosan on protein delivery properties of chitosan nanoparticles. *Int J Pharm*;250:215–26.
110. **Y. Al-Degs, M. Khraisheh, SJ Allen, M. Ahmad,** (1999). Adsorption of remazol reactive black b on different types of activated carbon: Adsorption on H and I carbon, *Advances in Environmental Research*, 3.132–138
111. **Yun Yang B. and Montgomery R.,** (1999). Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydrate Research.* (323)156-162.
112. **Zhao L., Qin Z.,** (2019). *Oligosaccharides of Chitin and Chitosan. Bio-manufacture and Applications*. East China University of Science and Technology. Shanghai, China.P1-4.

Références électroniques

1. **Agro Campus**, le traitement des effluents en salmoniculture,
https://tice.agrocampus-ouest.fr/pluginfile.php/8922/mod_resource/content/0/EAU-1%2C3.pdf

Préparation des biomatériaux à base de chitosane et des déchets de palmiers dattiers : Application à la dépollution des effluents piscicoles

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'utilisation de chitosane, un des biopolymères les plus disponibles dans la nature, et les déchets de palmiers dattiers précisément le pétiole de l'espèce *Phoenix dactylifera L.*, (l'espèce la plus disponible dans notre région la wilaya de Ouargla), Pour préparer des biocomposites qui pourraient être utilisés plus tard pour le traitement des effluents piscicoles (épurer les eaux piscicoles de toute qui est pollution azotique dissout). Les biocomposés utilisés dans le traitement de l'eau piscicole peuvent être réutilisés plus tard pour la biofertilisation dans le domaine agricole, en raison, de leur richesse en composés azotés.

Mots clés : chitosane, déchets de palmiers dattiers, biocomposite, les effluents piscicoles, traitement.

تحضير مواد حيوية باستعمال الكيتوزان ومخلفات نخيل التمر : تطبيق لإزالة التلوث من النفايات السائلة لتربية الأسماك

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو استخدام مادة الكيتوزان، وهي واحدة من أكثر البوليمرات الحيوية المتوفرة في الطبيعة، وإهدار نخيل التمر على وجه التحديد سويقات النوع *Phoenix dactylifera L.*، (أكثر الأنواع المتوفرة في منطقتنا، ولاية ورقلة)، لتحضير المركبات الحيوية التي يمكن استخدامها لاحقاً لمعالجة مخلفات الأسماك المذابة في الماء (تنقية مياه الأسماك من أي تلوث بالنيتروجين الذائب). يمكن إعادة استخدام المركبات الحيوية المستخدمة في معالجة مياه الأسماك لاحقاً للتسميد الحيوي في الزراعة، نظراً لغناها بمركبات النيتروجين.

الكلمات المفتاحية : الكيتوزان، مخلفات نخيل، مركب حيوي، نفايات الأسماك المنحلة في الماء، معالجة

Preparation of biomaterials based on chitosan and waste of date palms: Application to the decontamination of fish-farming effluents

Abstract:

The objective of this work is the use of chitosan, one of the most available biopolymers in nature, and the waste of date palms precisely the petiole of the species *Phoenix dactylifera L.*, (the most available species in our region of the wilaya of Ouargla), To prepare biocomposites that could be used later for the treatment of fish effluents (purify fish waters of any dissolved nitrogen pollution). The biocompounds used in the treatment of fish water can be reused later for biofertilization in agriculture, due to their richness in nitrogen compounds.

Key words: chitosan, date palm waste, Biocompounds, fish effluents, treatment.