

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE & BIOCHIMIE

N°:



DOMAINE : SCINCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

FILIERE : SCIENCE BIOLOGIQUE

OPTION : BIOCHIMIE APPLIQUEE

**Mémoire présenté pour l'obtention**

**Du diplôme de Master Académique**

Par : BELGACEM Akram

DEFFAF Elarabi

**Intitulé**

**Effet adsorbant et activité antimicrobienne des  
coquilles d'escargot *Hélix aspersa***

Soutenu devant le jury composé de :

|                   |     |                                   |              |
|-------------------|-----|-----------------------------------|--------------|
| Abdenassar HARRAR | MAA | Université Mohamed Boudiaf M'sila | Président    |
| Samia BOUAZIZ     | MAA | Université Mohamed Boudiaf M'sila | Examineur    |
| Ghania BENAICHE   | MCA | Université Mohamed Boudiaf M'sila | Rapporteur   |
| Mounira AREICHE   | MCA | Université Mohamed Boudiaf M'sila | Co-Encadrant |

Année universitaire : 2021/2022

# Dédicace

Il m'est agréable de profiter de cette occasion, pour rendre un hommage particulièrement sincère à travers ce modeste ouvrage, à tous ceux qui me sont chers, à tous ceux qui m'ont soutenu moralement et matériellement, je profite pour exprimer tous mes gratitudees envers ma.

A mes chers parents

A mes amis

# Remerciement

Tout d'abord, Nous remercions DIEU, de nous avoir aidé et donné la Volonté pour arriver à ce stade et réaliser ce modeste travail. Nous vifs remerciements sont adressés à notre encadreur **Dr GHANIA BENQICHE**. De vous, nous avons appris que le succès a une valeur et un sens, et à quel point le dévouement et la sincérité dans le travail peuvent être... et avec vous nous croyons qu'il n'y a pas d'impossible sur la voie de la créativité et du progrès ... nous avons donc été obliges de vous honorer et remercier pour vos conseils et vos orientations.

Nous aimerions également remercier notre superviseur, le **Dr. MOUNIRA ARICHE** qui à son tour nous a aidés et conseillés en fournissant des grands-parents, du travail et la croyance en notre capacité à réussir et atteindre.

Nous remercions tous les enseignants qui ont contribué à notre formation, grand merci pour **Mr. HARRAR ABDENASSAR**, vous êtes digne de remerciements et d'appréciation nous devons donc vous apprécier, donc nous avons tous les éloges et l'appréciation.

**MMe. SAMIA BOUAZIZ** nous tenions à vous remercier pour votre engagement à nos côtés, pour votre enseignement et votre soutien au cours des dernières années, et

Remercie **KAMEL SGHIRT**, ainsi que tous les employés et les membres de l'équipe des laboratoires du Département de Biochimie.

## Sommaire

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| Résumés               |       |
| Liste des Abréviation |       |
| Liste des figures     |       |
| Liste des tableaux    |       |
| Introduction.....     | 01-02 |

## Synthèse bibliographique

### Partie I

#### Pollution de l'eau

|   |    |
|---|----|
| I-Pollution de l'eau .....                                    | 03 |
| I-1-Généralité .....  | 03 |
| I-2-Sources de pollution de l'eau .....                       | 03 |
| I-2-1-Pollueurs physique .....                                | 03 |
| I-2-2-Polluants chimique .....                                | 03 |
| I-2-3-Polluants biologiques .....                             | 03 |
| I-3-Les colorants .....                                       | 03 |
| I-3-1-Historique .....  | 03 |
| I-3-2-Définition et structure du colorant .....               | 04 |
| I-3-3-Classification des colorants .....                      | 05 |
| I-3-3-1Classification des colorants selon leurs natures ..... | 05 |
| • Colorants naturels .....                                    | 05 |
| • Colorants synthétiques .....                                | 05 |
| I-3-3-2-Classification chimique .....                         | 05 |
| I-3-3-3 classification des tinctoriale .....                  | 07 |
| a. de colorants directs .....                                 | 07 |
| b. Colorants réactifs .....                                   | 08 |
| c. Les colorants sont dispersés ... ..                        | 08 |
| d. Colorants basiques ou cationiques .....                    | 08 |
| e. Colorants acides ou anioniques .....                       | 08 |
| f. Colorants pour mordants .....                              | 08 |

|  |    |
|--|----|
| I-3-4-Applications des colorants .....   | 08 |
| I-3-5-La toxicité des colorants .....  | 08 |
| I-3-5-1-Toxicité pour la santé humaine .....                                   | 09 |
| I-3-5-2-Les dangers à long terme .....   | 09 |
| a. Persistance .....   | 09 |
| b. Bioaccumulation .....   | 09 |
| c. Le cancer .....   | 09 |
| I-3-6-Elimination des colorants .....  | 09 |
| I-3-6-1-Méthodes physiques .....   | 09 |
| I-3-6-2-Méthodes biologiques .....   | 10 |
| I-4-Les germes pathogènes .....  | 10 |
| I-4-1-Bactéries .....  | 10 |
| A. Bactéries qui sont des indicateurs spécifiques de la pollution fécale ..... | 10 |
| B. Coliformes totaux .....   | 11 |
| C. fécaux coliformes (coliformes thermo-tolérants) .....                       | 11 |
| D. Streptocoques fécaux .....  | 11 |
| E. Bactéries indicatives mais non spécifiques de la pollution fécale .....     | 11 |
| E. 1 Clostridium sulfito-réducteurs .....                                      | 11 |
| E. 2 Bactéries aérobies revivifiables (germes totaux) .....                    | 12 |
| I-4-2-Virus .....  | 12 |
| I-4-3-Parasite .....   | 12 |

## **Phénomène d'adsorption**

|   |    |
|---|----|
| II-Phénomène d'adsorption .....                       | 13 |
| II-1-Généralités .....                                | 13 |
| II-2-Définition .....                                 | 13 |
| II-3-Types d'adsorption .....                         | 13 |
| II-3-1-Adsorption chimique ou chimisorption .....     | 13 |
| II-3-2-L'adsorption physique .....                    | 14 |
| II-4-Le mécanisme d'adsorption .....                  | 14 |
| II-5-Cinétique d'adsorption .....                     | 15 |
| II-5-1-Modèle du pseudo-premier ordre .....           | 15 |
| II-6-Classification des isothermes d'adsorption ..... | 15 |

|  |    |
|--|----|
| II-7-Biosorbant .....                                  | 17 |
| II-7-1-Définition et origine des biosorbants .....     | 17 |
| II-7-2-Classification des biosorbants .....            | 17 |
| II-7-2-1-Biosorbants d'origine agro-industrielle ..... | 17 |
| II-7-2-2-Biosorbants d'origine aquatique .....         | 17 |
| II-7-3-Propriétés .....                                | 18 |
| II-7-3-1-Propriétés physiques des biosorbants .....    | 18 |
| a. La surface spécifique .....                         | 18 |
| b. La structure poreuse .....                          | 18 |
| II-7-3-2-Propriétés chimiques .....                    | 18 |
| a. Fraction pariétal des biosorbants .....             | 18 |
| b. point de charge zéro (pHpznpc) .....                | 20 |
| c. Chimie de surface .....                             | 20 |
| d. Composition élémentaire .....                       | 20 |
| II-7-3-3-Modification des biosorbants .....            | 20 |
| II-7-3-3-1-Production de charbon actif .....           | 20 |
| a. Carbonisation .....                                 | 20 |
| b. L'activation .....                                  | 21 |
| II-7-3-3-2-Procédés physico-chimiques .....            | 21 |
| II-7-3-3-3-Procédés biologiques .....                  | 21 |
| II-7-4-Coquille d'escargot .....                       | 21 |
| II-7-4-1-Généralités .....                             | 21 |
| II-7-4-2-Description morphologique .....               | 22 |
| II-7-4-3-Description morphologique .....               | 22 |
| II-7-4-4-Anatomie d' <i>Helix aspersa</i> .....        | 22 |
| II-7-4-5-Région d' <i>Helix aspersa</i> .....          | 23 |
| II-7-4-6-Races géographiques .....                     | 23 |

## **Partie II : Expérimentale**

### **Matériel et méthodes**

|  |    |
|--|----|
| I-1- Matériels et produits .....                       | 25 |
| I-2- Méthodes .....                                    | 26 |
| I-2-1-Collection et identification des coquilles ..... | 26 |

|   |    |
|---|----|
| I-2-2-Préparation de l'adsorbant .....  | 26 |
| a. Le lavage .....  | 26 |
| b. Le séchage .....   | 26 |
| c. Broyage .....  | 26 |
| b. Tamisage .....   | 26 |
| I-2-3-Activation des fractions .....  | 26 |
| I-2-3-1-Mode d'activation .....   | 26 |
| I-2-4-Caractérisation .....   | 29 |
| I-2-4-1-Caractérisation physicochimique .....                                       | 29 |
| a. Détermination du pH de point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) des adsorbants ..... | 29 |
| b. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....  | 29 |
| c. Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF) .....                                 | 29 |
| I-2-4-2-Caractérisation de porosité .....   | 29 |
| a. Indice d'iode .....  | 29 |
| b. Indice du Bleu de Méthylène .....  | 30 |
| c. Courbes d'étalonnage des colorants utilisés .....                                | 30 |
| I-2-5-Application .....   | 30 |
| I-2-5-1-Adsorption du vert de malachite sur les coquilles d'escargot .....          | 30 |
| a. Comparaison entre les trois fractions .....                                      | 30 |
| b. Effet de masse de l'adsorbant.....   | 30 |
| I-2-5-2-Evaluation de l'activité antimicrobienne .....                              | 31 |
| a. Activité antibactérienne .....   | 31 |
| b. Activité antifongique.....   | 32 |

## **Résultats et discussions**

|  |    |
|--|----|
| II-1-Rendements de préparation et perte de masse « burn-off » .....                | 33 |
| II-2-Caractérisation physicochimique .....   | 33 |
| a. Détermination du pH de point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) des adsorbants..... | 33 |
| b. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....   | 35 |
| c. Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF).....                                 | 36 |
| II-3-Caractérisation de porosité.....  | 38 |
| a. Indice d'iode .....   | 38 |
| b. Indice du bleu de méthylène .....   | 39 |

|  |    |
|--|----|
| II-4-Application .....   | 41 |
| II-4-1-Adsorption du vert de malachite sur les coquilles d'escargot..... | 41 |
| a. Vert de malachite .....   | 41 |
| b. Comparaison entre les trois fractions .....                           | 42 |
| c. Effet de masse de l'adsorbant .....                                   | 43 |
| II-4-2-Evaluation de l'activité antimicrobienne.....                     | 44 |
| a. Activité antibactérienne .....  | 44 |
| b. Activité antifongique .....   | 46 |

## ملخص

يهدف هذا العمل من جهةً؛ إلى دراسة الفعل الماز و من جهة أخرى إلى تقييم الفعالية المضادة للميكروبات لقواقع الحلزون *Hélix aspersa*.

تم تحضير ثلاث عينات: قواقع الحلزون الخام برمز CE؛ قواقع الحلزون المنشطة بحمض النيتريك AN و قواقع الحلزون المنشطة ب  $CaCl_2$ ، CC. مردود تحضير العينات تراوح بين 72% بالنسبة للعينة AN و 98.6 % بالنسبة للعينة CC .

قيم  $pH_{PZC}$  للعينات الثلاثة كانت متقاربة جدا في حدود الرقم 8؛ ما يعني شحنة قاعدية. اما بالنسبة للتحليل الحراري الوزني فلم يعطينا معلومات كبيرة نظرا لمجال درجة الحرارة المنخفض نسبيا (أقل من  $800^{\circ}C$ )؛ في حين أظهرت مطيافية تحت الحمراء أن المجموعات الوظيفية مشابهة لتلك الخاصة بكربونات الكالسيوم.

قياسات مؤشر اليود و مؤشر أزرق الميثيلان تبين المسامية العالية لهذه القواقع و خاصة عينة AN حيث بلغت ( $1 \pm 985$ ) بالنسبة لمؤشر اليود و ( $0.05 \pm 299.5$ ) لمؤشر أزرق الميثيلان. و بتطبيق هذه النتائج على ملون نموذج مثل أخضر المالاشيت وجدنا نتائج جيدة خاصة للعينة AN.

تقييم الفعالية المضادة للميكروبات أظهرت تثبيطا كبيرا للسلاطات السالبة و الموجبة وصل إلى قاتل بالنسبة للبكتيريا *Staphylococcus aureus* و شبه قاتل للبكتيريا *Echerichia coli*. اختبار الفعالية المضادة للفطريات أظهر تثبيطا بنسبة 80% للنوع *Fusarium clomorum* و تثبيطا جيدا لثلاثة أنواع من فطر *Aspergillus*.

**الكلمات المفتاحية:** قواقع الحلزون *Hélix aspersa* ، ادمصاص، الملونات؛ الفعالية المضادة للفطريات

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'un coté, l'étude de l'effet adsorbant et de l'autre coté, l'évaluation de l'activité antimicrobienne des coquilles d'escargot *Helix aspersa*. Trois différents échantillons ont été élaborés : la biomasse brute (CE), la biomasse activée par l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (AN) et la biomasse activée par CaCl<sub>2</sub> (CC). Les rendements de préparation allant de 72% pour l'échantillon AN et 98.6% pour CC.

Les valeurs de pH<sub>PZC</sub> pour les différents échantillons sont très similaires et ont un chiffre environ 8 qui signifie un milieu basique. Les analyses thermogravimétriques n'ont pas donné beaucoup d'informations à cause de l'intervalle basse de température (< 800°C) tandis que l'analyse par la spectroscopie infrarouge montre des groupes fonctionnels similaires du carbonate de calcium.

Les valeurs de l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène montre la grande porosité de ces coquilles, en particulier, l'échantillon AN qui atteint (985 ± 1) pour l'indice d'iode et (299,5 ± 0,05) pour l'indice du bleu de méthylène.

En appliquant ces résultats sur un colorant modèle comme le vert de malachite, on a trouvé des bons résultats spécialement pour l'échantillon AN.

L'évaluation de l'activité antimicrobienne montre une grande inhibition contre les souches de gramme négative et de gramme positive, un effet bactéricide contre *Staphylococcus aureus* et presque bactéricide contre *Escherichia coli*.

L'évaluation de l'activité antifongique contre le *Fusarium clomorum* et trois souches fongiques de genre *Aspergillus* montre que ces coquilles ont une activité fongicide contre le *Fusarium clomorum* et une inhibition importante pour les souches *Aspergillus*.

**Mots clés :** Les coquilles d'escargot *Helix aspersa*, adsorption, les colorants, l'activité antimicrobienne.

## Abstract

The aim of this work is, in side to study the adsorbent effect and in the other side the evaluation of antimicrobial activity of the snail shells *Hélix aspersa*. Three different samples are prepared : the crude biomasse CE, the biomasse activated by nitric acid AN and the biomasse activated by CaCl<sub>2</sub> :CC. The preparation yields ranging from 72% for the AN sample and 98.6% for CC.

The pH<sub>PZC</sub> values for the different samples are very similar and have a number around 8 which signifies a basic medium. The thermogravimetric analyzes did not give much information because of the low temperature range (< 800°C) while the analysis by infrared spectroscopy shows similar functional groups of calcium carbonate.

The values of the iodine index and the methylene blue index show the great porosity of these shells, in particular, the AN sample which reaches (985 ± 1) for the iodine index and (299, 5 ± 0.05) for the methylene blue index.

Applying these results to a model dye like malachite green, we found good results especially for the AN sample.

The evaluation of the antimicrobial activity shows a great inhibition against the strain of gram negative and gram positive, a bactericidal effect against *Staphylococcus aureus* and almost bactericidal against *Echerichia coli*.

The evaluation of antifungal activity against *Fusarium clomorum* and three fungal strains of the *Aspergillus* genus show that these shells have fungicidal activity against *Fusarium clomorum* and significant inhibition for *Aspergillus* strains.

**Key words:** the snail shells *Hélix aspersa* , adsorption, colorants, antimicrobial activity.

## Liste des Abréviation

**ATG** :analyse thermogravimétrique

**BM** : bleu de méthylène

**CE** : Bio masse brute

**CC** : échantillons activés par calcium

**CN** : échantillons activés par Acide nitric

**DO** : densité optique

**E. coli** : escherichia coli

**IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**UV** : ultra visible

**IBM** : indice de bleu de méthylène

**MH** : Muller Hinton

**pH<sub>pcz</sub>** :du point de charge nulle (pH<sub>pcz</sub>)

**P. aerugin** : pseudo

**PDA** : gélose dextrosée à la pomme de terre

**pH** : potentiel d'hydrogène

**S. aureus** : staphylococcus

**VM** : verre de la malachite

## Liste des figures

### PARTIE I

|   |    |
|---|----|
| Figure II-1 : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur.....        | 13 |
| Figure II-2 : Schéma de l'adsorption physique.....  | 14 |
| Figure II-3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.....         | 15 |
| Figure II-4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....                     | 16 |
| Figure II-5 : Illustration schématique des unités formant la lignine.....                     | 18 |
| Figure II-6 : la structure de la cellulose.....   | 19 |
| Figure II-7 : Illustration schématique.....   | 19 |
| Figure II-8 : <i>Helix aspersa</i> (Photo originale) .....                                    | 23 |
| Figure II-9 : Observation en place des organes après dissection d' <i>Helix aspersa</i> ..... | 24 |

### PARTIE II

|  |    |
|--|----|
| Figures I-1 : Schéma du protocole expérimental .....   | 28 |
| Figures I-2 : Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation des deux colorants sur la coquille d'escargot ..... | 31 |
| Figure II-1 : Courbe de $pH_{PZC}$ de l'échantillon CE .....   | 34 |
| Figure II-2 : Courbe de $pH_{PZC}$ de l'échantillon AN .....   | 34 |
| Figure II-3 : Courbe de $pH_{PZC}$ de l'échantillon CC .....   | 34 |
| Figure II-4 : Analyses thermogravimétriques de CE .....  | 35 |
| Figure II-5 : Analyses thermogravimétriques de AN .....  | 35 |
| Figure II-6 : Analyses thermogravimétriques de CC .....  | 36 |
| Figure II-7 : Spectre infrarouge de la fraction CE .....   | 36 |
| Figure II-8 : Spectre infrarouge de la fraction AN .....   | 37 |
| Figure II-9 : Spectre infrarouge de la fraction CC .....   | 37 |
| Figure II-10 : Spectre infrarouge de carbonate de calcium $CaCO_3$ .....   | 38 |
| Figure II-11 : Valeurs de l'indice d'iode de coquilles d'escargots .....   | 39 |
| Figure II-12 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène .....  | 40 |
| Figure II-13 : Valeurs de l'indice du bleu de méthylène .....  | 41 |
| Figure II-14 : Courbe d'étalonnage de vert de malachite .....  | 42 |
| Figure II-15 : Adsorption des coquilles d'escargot <i>Helix aspersa</i> (AN, CC et CE) sur le colorant vert de malachite .....   | 43 |

|   |    |
|---|----|
| Figure II-16 : Effet de masse des coquilles d'escargot <i>Hélix aspersa</i> sur le colorant vert de malachite .....   | 44 |
| Figure II-17 : Inhibition de la souche <i>Staphylococcus aureus</i> par (Haut gauche : CE, droite : CC ; bas : Témoin) .....                                  | 45 |
| Figure II-18 : Inhibition de la souche <i>Escherichia coli</i> par (Haut gauche : CE, droite : AN ; bas : gauche : CC, droite : Témoin) .....                 | 45 |
| Figure II-19 : Inhibition de la souche <i>Fusarium culmorum</i> (par les coquilles d'escargot (à gauche le témoin, à droite CC, AN, CE, de haut en bas) ..... | 46 |
| Figure II-20 : Inhibition de la souche <i>Aspergillus Niger</i> (par les coquilles d'escargot (à Base le témoin, à droite CC, AN, CE, gouche) .....           | 47 |
| Figure II-21 : Inhibition de la souche <i>Fusarium carbonarisa</i> (par les coquilles d'escargot (à Base le témoin, à droite CC, AN, CE, gouche) .....        | 48 |
| Figure II-22 : Inhibition de la souche <i>Aspergillus flavus</i> par les coquilles d'escargot (à gauche le témoin, à droite AN, CE, CC, de haut en bas) ..... | 48 |

## Liste des tableaux

### PARTIE I

|  |       |
|--|-------|
| Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante..... | 05    |
| Tableau I-2 Classification chimique des colorants .....  | 06-07 |

### PARTIE II

|   |    |
|---|----|
| Tableau I-1: produit et matériels .....   | 25 |
| Tableau II-1 : Rendements de préparation et perte de masse « burn-off » .....         | 33 |
| Tableau II-2 : Valeurs de pH de point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) .....            | 33 |
| Tableau II-3 : Valeurs de l'indice d'iode de coquilles d'escargots .....              | 38 |
| Tableau II-4 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant bleu de méthylène. .... | 39 |
| Tableau II-5: Valeurs de l'indice du bleu de méthylène .....                          | 40 |
| II-6 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant vert de malachite .....         | 41 |

# Introduction

# Introduction

Les principales causes conduisant à la pollution de l'eau principalement par les humains. Certaines des principales causes de pollution de l'eau connue comme : les eaux usées industrielles, les ressources des déchets domestiques et des déchets médicaux, l'agriculture, etc. Les conséquences de la pollution des milieux aquatiques sont multiples. Elles conduisent à des mortalités massives d'espèces, mais elles ont aussi des effets moins visibles : une eutrophisation des milieux, des effets toxiques à plus ou moins long terme, des maladies ou des perturbations endocriniennes.

Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales.

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t•an<sup>-1</sup> et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique, chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels (Hedi et al., 2011)

L'objectif du traitement des eaux usées permet de préserver l'environnement et la ressource en eau. L'eau rejetée dans la nature ne comporte plus de dangers pour la biodiversité et pour l'homme.

Le processus d'adsorption est l'une des technologies les plus disponibles et les plus utilisées pour éliminer les contaminants organiques dans le traitement des eaux usées. L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

Les adsorbants à base de polysaccharides (amidon, chitine, chitosane, alginates) sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la préparation des complexes et de la fixation de

molécules organiques ou d'ions métalliques. Cependant, le carbone activé (charbon actif) reste le matériau le plus utilisé et le plus efficace pour l'élimination des polluants aromatiques du fait de sa grande surface spécifique et de sa distribution de taille de pore qui permet de piéger un très large spectre de molécules de différentes tailles (Allen, 1996)

Ce travail est constitué de deux parties :, une partie théorique et une partie pratique. La partie théorique est constituée de deux chapitres englobent les définitions et les notions générales sur la pollution, les colorants, les différentes techniques de dépollution et la méthodologie d'adsorption ainsi que des explications concernant la coquille d'escargot( Hedi et al., 2011)

La partie pratique comprend aussi deux chapitres, le premier décrit les la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation, la caractérisation et l'application des coquilles d'escargot comme matière biosorbante et antimicrobienne. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus avec discussion et commentaires.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

**PARTIE I**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

# **Chapitre N° 1**

## **Pollution de l'eau**

## **I-Pollution de l'eau:**

### **I-1-Généralité:**

L'eau est le vecteur privilégié de l'homme pour éliminer la majorité de ses déchets. Les nombreuses utilisations de l'eau par l'homme entraînent le développement d'eaux usées, présentes en quantités diverses. D'autre part (Gupta et al., 2012) la quasi-totalité des processus industriels et artisanaux consomment de l'eau et rejettent des eaux usées.

Après l'air, l'eau est la deuxième ressource la plus importante pour la vie humaine sur Terre. La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut affecter aussi bien les eaux de surface (rivières et cours d'eau) que les eaux souterraines (Sarah, 2007)

### **I-2-Sources de pollution de l'eau:**

Il existe des sources naturelles de pollution de l'eau, telles que les eaux usées, les déversements d'hydrocarbures, l'évaporation et la sédimentation ; cependant, la majorité des discussions sur la pollution de l'eau se concentre sur les changements d'origine humaine qui affectent la qualité de l'eau ou son utilisation (Thaim, 2011) la pollution liée à la production peut être classée dans l'un des quatre grands secteurs d'activité humaine : l'industrie, l'énergie, les transports et l'agriculture.

Principaux de polluant d'eau :

#### **I-2-1-Pollueurs physiques :**

C'est une pollution qui se manifeste par la présence de particules importantes et diverses dans l'eau, lui donnant un caractère gênant. On distingue également les matières décantées (plus lourdes que l'eau), les matières flottables (plus légères que l'eau), et les matières non séparables (de même densité que l'eau) (Hicham, 2006)

#### **I-2-2-Polluants chimiques :**

La pollution chimique de l'eau est causée par le rejet de minéraux toxiques dans les cours d'eau, tels que les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que les ions métalliques. Ces substances ont un effet toxique sur les matières organiques, ce qui les rend plus dangereuses. Les polluants chimiques sont actuellement classés en cinq catégories (Tan, 2009) : substances chimiques indésirables, pesticides, produits visibles, détergents et colorants, et autres éléments toxiques.

#### **I-2-3-Polluants biologiques :**

L'homme est le pollueur biologique le plus important de la planète : les contaminants des eaux usées sont parmi les pollueurs biologiques des sources d'eau potable (Bestani et al., 2012) ; en conséquence, les humains et les animaux domestiques sont fréquemment contaminés par des microbes pathogènes.

### **I-3-Les colorants :**

#### **I-3-1-Historique :**

Les colorants jouent un rôle important dans notre vie ; ils sont connus depuis la préhistoire et proviennent naturellement d'animaux ou de plantes, ainsi que d'extraits minéraux, jusqu'à l'Égypte ancienne, où les Égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minéraux (Christie, 2007).

Le développement de l'industrie des colorants a été étroitement lié à la découverte de la mauvéine (aniline, un colorant de base) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par

Verguin en 1858. Les colorants ont été utilisés quotidiennement pour peindre et colorer le papier et les vêtements. Les colorants synthétiques ont presque complètement remplacé par les colorants naturels au début du vingtième siècle (Welham, 2000).

### **I-3-2-Définition et structure du colorant :**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques (Rafatuhalla et al., 2010)

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées

L'auxochromes est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support, peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux. (Shour, 1990)

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm)

Dans l'ultraviolet, on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons  $\pi$  et / ou des doublets libres d'électrons dits non liés situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par la particularité de la structure comme la conjugaison ou les liaisons multiples qui simultanément déplacent le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmentent l'intensité d'absorption. (Clarke et Anliker, 1980)

**Tableau I-1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Auta et Hammed, 2014)

| Groupements chromophores                                  | Groupements auxochromes                                  |
|---|--|
| Azo (-N=N-)   | Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> ) Amine secondaire     |
| Azométhine (-CH=N-) Azoxy (-N=N=O)                        | (-NHR) Amine primaire (-NH <sub>2</sub> ) Hydroxyl (-OH) |
| Nitro(-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH) Nitroso (-N=O ou -N-OH) | Métoxy (-OCH <sub>3</sub> )                              |
| Carbonyl (=C=O)   | Iode (-I)  |
| Thio (>C=S)   | Brome (-Br)  |
| Ethényle (-C=C-)  | Chlore (-Cl)   |

### I-3-3-Classification des colorants

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou Synthétique.

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application (Kushwaha et al., 2011)

#### I-3-3-1 Classification des colorants selon leurs natures

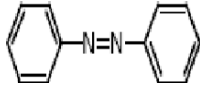
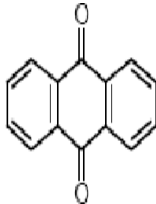
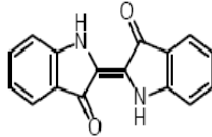
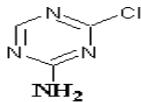
Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique.

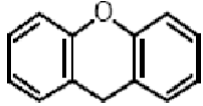
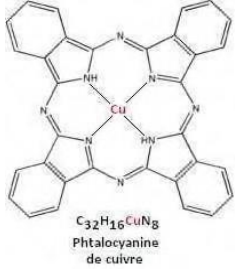
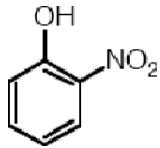
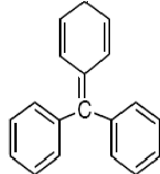
- **Colorants naturels** : Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage.
- **Colorants synthétiques** : Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final (Zawlotzki, 2004)

#### I-3-3-2-Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule.

**Tableau I-2 :** Classification chimique des colorants (Solozhenko et al., 1995 et ;Kushwaha et al, 2011)

| Colorants                | Caractéristiques et propriétés<br>Générales   | Utilisations   | Structures  |
|--------------------------|---|--|---|
| <b>Azoïques</b>          | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les mono-azoïque, diazoïque, tri-azoïques,...ect</li> <li>-Toxiques, cancérogènes et récalcitrant au traitement biologique.</li> <li>-Constituent 50% de la production mondiale des colorants.</li> <li>-Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés....ect.</li> </ul> | -Teinture des fibrescellulosiques  |                              |
| <b>Anthraquinoniques</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Les plus importants après les colorants azoïques.</li> <li>-Forme générale dérive de l'anthracène.</li> <li>-Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino.</li> <li>-Couvre toute la gamme de nuance jaune-orange-rouge.</li> <li>-Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li> </ul>   | - Teinture de textile  |                            |
| <b>Indigoïdes</b>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Forme générale dérivée de l'indigo.</li> <li>-Résistance remarquable aux traitements de lavage.</li> <li>-Faible solidité à la lumière.</li> </ul>  | - Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve   |                            |
| <b>Thiazines</b>         | -Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Textile</li> <li>- médecine</li> <li>- pharmacie</li> <li>- peinture</li> </ul> |  <p>Monochlorotriazine</p> |

|                           |  |   |  |
|---------------------------|--|---|--|
| <b>Xanthènes</b>          | -Intense fluorescence.<br>-Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines  | - Teinture de textile<br>- Fongicide      |   |
| <b>Phtalocyanines</b>     | -Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.<br>-Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.   | - Colorants<br>- Pigments                 |   |
| <b>Nitrés et nitrosés</b> | -Présence d'un groupe nitro (NO <sub>2</sub> ) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).<br>-Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.                    | - Coloration de papier                    |   |
| <b>Polyméthinique</b>     | -Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique.<br>-Faible résistance à la lumière<br>bonne sensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines). | - Colorants textile<br>- Indicateur de pH |  |

### **I-3-3 Classification des tinctoriales :**

Si la classification chimique est utile aux fabricants de colorants, le teinturier préfère la classification par domaines d'application. Ainsi, il se base sur la solubilité du colorant dans les bains de teinture, son affinité pour les différentes fibres et la nature de la fixation. Cette force varie selon que la liaison colorant/substrat est ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente. Il existe différentes catégories définies cette fois par les auxochromes (solozhenko et al., 1995)

#### **b. de colorants directs :**

Les colorants directs ont la capacité de former des charges positives ou négatives qui sont attirées électrostatiquement par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans l'utilisation d'un mordant, qui est due à la structure plane de leurs molécules

#### **c. Colorants réactifs :**

Les colorants réactifs se distinguent par la présence de chromophores issus principalement des familles azoïque, anthraquinone et phtalocyanine, ainsi que par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazine ou vinylsulfone, qui assure la formation d'une forte liaison covalente avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau (Venkataraman.,1998)

**d. Les colorants sont dispersés :**

. Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous la forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de coloration. Ils ont la capacité de diffuser dans les fibres synthétiques puis de les fixer lors d'un processus de teinture à haute température

**e. Colorants basiques ou cationiques :**

Les colorants basiques sont des sels de composés avec des groupes amino -NH<sub>2</sub> ou imino = NH qui ont été salifiés par un acide pour former un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. Par conséquent, la dissociation donne un organique avec une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique attribué à cette classe. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes, comme les azoïques, les dérivés du triphénylméthane. Les soies teintes avec de telles substances présentent une large gamme de couleurs mais ne sont pas très solides. Ces colorants, qui ont toujours été utilisés pour le cuir et le papier, ont permis des percées importantes dans le domaine de la coloration des fibres acryliques. À titre d'exemple, un colorant basique qui produit des teintes très foncées

**g. Colorants acides ou anioniques :**

Les colorants acides sont des molécules organiques comportant des groupes sulfonâtes NaSO<sub>3</sub> ou carboxylates NaCOO. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide sert d'élément solubilisant en facilitant l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent également aux deux plus grandes classes de colorants chimiques : les azoïques et les anthraquinoniques. Ils colorent la laine et la soie à 100°C à l'aide de solutions acides, ce qui donne des couleurs vives et solides. Ces colorants ont une grande affinité avec certains textiles synthétiques, comme les polyamides. On peut citer le rouge Congo comme élément représentatif de cette famille Colorants pour cuves (solozhenko et al., 1995)

**h. Colorants pour mordants :**

Les colorants pour mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour produire divers complexes colorés avec le textile (Chawki, 2014)

**I-3-4-Applications des colorants :**

Les colorants ont toujours joué un rôle important dans notre vie quotidienne, que ce soit dans l'alimentation ou l'habillement. Industrie, chimie, biologie, etc. > Dans le monde des affaires - Dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramiques... - Dans l'industrie des matières plastiques. - Dans l'industrie cosmétique. - Dans l'industrie alimentaire comme colorant et conservateur. En chimie Les indicateurs colorés sont utilisés pour suivre l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage, soit à l'œil, soit à l'aide d'un spectrophotomètre. Il existe des indicateurs de pH, des indicateurs d'oxydoréduction et des indicateurs de complexométrie. En biologie Les colorants sont utilisés dans les observations microscopiques pour révéler les constituants spécifiques d'une cellule. Les colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie pour suivre l'activité électrique des neurones Toxicité

**I-3-5-La toxicité des colorants :**

Provient de l'ignorance par les chercheurs ou les utilisateurs de leurs structures chimiques, qui diffèrent d'un type à l'autre. Ainsi que de leur mode de fonctionnement lors de l'utilisation

### **I-3-5-1-Toxicité pour la santé humaine :**

Plusieurs projets de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. Des réactions allergiques, asthmatiques et eczémateuses de la peau ont été observées avec divers colorants azoïques et anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants synthétisés à partir d'amines présentent des risques cancérigènes, ainsi que des cancers urologiques et, en particulier, vésiculaires. D'autres études ont montré que la tartrazine provoque divers effets secondaires négatifs chez certaines personnes (Gulkaya et al., 2006)

### **I-3-5-2-Les dangers à long terme :**

#### **d. Persistance :**

Les colorants synthétisés à partir de composés organiques sont impossibles à purifier par dégradation biologique naturelle Cette persistance est étroitement liée à leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les composés saturés.
- Les alcanes ont une persistance plus courte que les aromatiques.
- La persistance des arômes augmente avec le nombre de substituants.
- Les substituants halogénés augmentent davantage la persistance des colorants que les groupements alkylés.

#### **e. Bioaccumulation :**

Si un organisme manque de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher l'absorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle a été absorbée, la substance s'accumule. Les espèces se trouvant à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris les humains, sont exposées à des concentrations de substances toxiques qui peuvent être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau

#### **f. Le cancer :**

Est une maladie bien que la majorité des colorants ne soient pas directement toxiques, une partie importante de leurs métabolites est leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : Cancérigène amine pour azoïques. Leuco-dérivé pour triphénylméthane (Gulkaya et al., 2006)

### **I-3-6-Elimination des colorants :**

Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore et dans la faune pour éliminer les colorants méthode physique et chimique et biologique (Bizani et al., 2006)

#### **I-3-6-1-Méthodes physiques**

L'adsorption : est une méthode de traitement qui convient bien à l'élimination d'un large éventail de composés toxiques de notre environnement. Elle est principalement employée dans le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat adhèrent à la surface d'un solide. (Cheremisinoff, 2002)

L'adsorbant est un solide. Cette méthode définit la capacité de certains matériaux à fixer des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) à leur surface de manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, la matière va être transférée de la phase liquide ou gazeuse à la surface du solide. Le solide acquiert alors des propriétés de surface (hydrophobie ou hydrophilie) capables de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, frottement, etc.).(El Azzouzi, 1999)

### **I-3-6-2-Méthodes biologiques**

Les procédés de purification biologique reposent sur la transformation microbologique des colorants. De plus (Gupta et al., 2012) la majorité des colorants sont extrêmement stables et non biodégradables. Néanmoins, de nombreuses études ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par des voies biologiques

## **I-4-Les germes pathogènes :**

### **I-4-1-Bactéries :**

Le contrôle bactérien effectué dans ce contexte se concentre sur la quantification des germes indicateurs de contamination fécale : coliformes et streptocoques fécaux. D'autres indicateurs non spécifiques ont été utilisés en complément, notamment les germes totaux et les sulfite réducteurs de Clostridium. Elle nécessite également la recherche de bactéries pathogènes : E. coli, Salmonella, Shigella, Vibrio, Pseudomonas aeruginosa, et Staphylocoques. (L'aborde, 2000)

#### **A. Bactéries qui sont des indicateurs spécifiques de la pollution fécale :**

Les bactéries du groupe des coliformes ont été choisies comme bactéries de référence comme indicateurs de la contamination fécale. Escherichia coli est le membre le plus connu de ce groupe bactérien. Les facteurs suivants ont contribué à la sélection de ce groupe bactérien comme indicateur de la contamination de l'eau (oudahmane et Hamdi, 2003)

- a. On les trouve dans les excréments des animaux à sang chaud, y compris les humains ;
- b. Ils sont facilement détectables et quantifiables à l'aide de techniques simples et rentables sur tout type d'eau ;
- c. Sa concentration dans l'eau contaminée a une relation directe avec le degré de contamination fécale de cette eau.
- d. Elle a la plus longue durée de survie parmi les bactéries pathogènes intestinales parce qu'elle est moins exigeante sur le plan nutritionnel et ne peut pas ou ne veut pas se multiplier autant que les bactéries gastro-intestinales.
- e. Elle est plus résistante aux désinfectants et aux agents tensioactifs que les bactéries pathogènes.

Il existe trois indicateurs à connaître : les Coliformes totaux, les Coliformes fécaux et les Streptocoques fécaux. (oudahmane et Hamdi, 2003)

## **B. Coliformes totaux :**

Le terme coliformes désigne un groupe d'espèces bactériennes appartenant à la famille des Enterobacteriaceae et correspondant à des bactéries Gram-négatives, non sporulantes, aéro-anaérobies facultatives, ayant une structure et des propriétés de culture à 35-37 °C et sensibles à la chlorophylle. Elles sont divisées en deux groupes

. Les germes de la thermophilie ;

. Les germes psychrophiles (aquatiques ou terrestres). Ils ont tout intérêt à éliminer la contamination fécale.

## **C. fécaux coliformes (coliformes thermo-tolérants) :**

Les coliformes fécaux sont un sous-groupe des coliformes totaux ; la présence de ces germes peut indiquer la présence de micro-organismes pathogènes tels que les salmonelles. Un autre test qui peut donner les mêmes résultats que le test des coliformes fécaux est l'identification présumée d'E. coli, qui correspond aux coliformes thermotolérants qui produisent de l'indole à partir du tryptophane à 44 °C

. **E. coli** : le coliforme le plus fréquemment associé aux fécaux est E. coli, qui représente 80 à 90% des coliformes thermotolérants détectés. La présence d'E. coli dans l'OMS constitue une preuve indubitable d'une pollution fécale récente.

### **• Intérêt de la recherche et de dénombrement d'E.coli:**

Selon l'OMS, l'indicateur

Le plus précis pour estimer la pollution fécale est en fait E. coli, en raison de son abondance

Dans les fèces humaines (jusqu'à 1 million de bactéries par gramme de matière fraîche) et sa persistance pour la détection (le temps de détection dans l'eau à 20 °C varie d'une semaine à un mois) (Rodier, 2009)

## **D. Streptocoques fécaux :**

Ce sont les streptocoques du groupe D. Ce sont des bactéries sphériques regroupées en paires ou en chaînes, Gram positif, catalase négative, et anaérobies facultatifs. Ce groupe est divisé en deux sous-groupes : Enterococcus et Streptococcus. Les entérocoques ont un avantage sur les coliformes en raison de leur plus grande résistance dans les eaux naturelles. Leur présence indiquerait donc une contamination fécale des eaux anciennes.

F. Indicateurs bactériens qui ne sont pas réellement spécifiques de la pollution fécale (oudahmane et Hamdi, 2003)

## **E. Bactéries indicatives mais non spécifiques de la pollution fécale**

### **E. 1 Clostridium sulfito-réducteurs :**

Ce sont des bactéries à Gram positif qui mesurent de 4 à 6 micromètres de long et de 1 à 2 micromètres de large et produisent des spores, dont la plus notable est Clostridium perfringens. Elles font partie de la flore et de la faune naturelles, ainsi que du matériel reproductif humain et animal.

Par conséquent, leur application comme indicateurs de la contamination fécale de l'eau n'est pas très spécifique. La découverte de ces indicateurs est motivée par leur capacité à sporuler, ce qui les rend particulièrement résistants aux traitements anti-infectieux (servais et passerait,2009).

## **E.2 Bactéries aérobies revivifiables (germes totaux) :**

La recherche vise à identifier non seulement les microorganismes les plus nombreux, mais aussi les bactéries aérobies revivifiables à 22 °C et 37 °C dans du gélose glucosé à l'extrait de levure ou au PCA. La charge mésophile totale n'est pas un critère de qualité bactérienne, mais elle peut fournir des informations sur la potabilité de l'eau et des produits alimentaires (Auckenthaler et Huggenberge, 2003)

### **I-4-2-Virus :**

Parmi les virus présents dans l'eau, on compte le virus de l'hépatite A ; le virus de l'hépatite E plutôt confiné dans les milieux tropicaux, le virus commun des gastroentérites, les Adénovirus, les Réovirus. Le plus souvent les virus sont adsorbés aux matières en suspension et décantent avec elles, aussi bien la désinfection au rayon UV est efficace pour les détruire (oudahmane et Hamdi, 2003)

### **I-4-3-Parasite :**

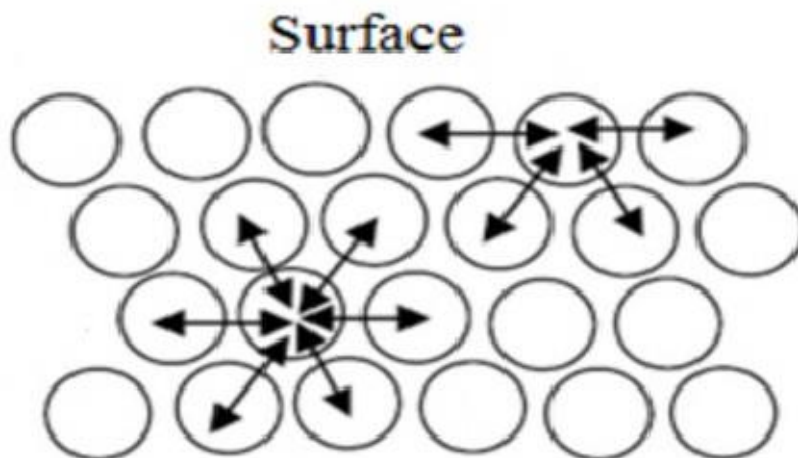
Les protozoaires constituent un groupe extrêmement diversifié de micro-organismes. Pour la plupart, ce sont des organismes libres qui peuvent vivre dans les eaux de surface et les eaux usées. Ils ne présentent aucun danger pour la santé humaine. Cependant, certains protozoaires entériques, comme *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia* et *Cryptosporidium parvum*, sont pathogènes et ont été liés à des épidémies de maladies liées à l'eau. Ils peuvent se retrouver dans cette eau à la suite d'une contamination par des matières fécales humaines ou animales. Ils survivent dans l'environnement sous différentes formes : kyste, oocyste, et une fois ingérés, ils entrent en phase de germination, se reproduisent, et provoquent diverses maladies telles que la giardiase, l'amibiase, les gastro-entérites.... L'OMS a estimé en 1996 l'incidence mondiale de la Giardiase à 200 millions de cas par an (oudahmane et Hamdi, 2003).

**Chapitre N° II :**  
**Phénomène**  
**d'adsorption**

## II-Phénomène d'adsorption :

### II-1-Généralités:

L'adsorption est un terme inventé par KAYZER en 1881 pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition à l'absorption, qui désigne une molécule de gaz qui réside dans le solide sans interférer, alors que tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction (Mekaoui, 2001) qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène est connu sous le nom d'"adsorption", le solide qui s'adsorbe étant appelé "adsorbant" et la substance qui s'adsorbe étant appelée "adsorbat"(Chitour, 2004)



**Figures II-1 :**Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur (Mekaoui, 2001).

### II-2-Définition :

L'adsorption est une méthode de traitement bien adaptée à l'élimination d'une large gamme de composés toxiques de notre environnement. Elle est principalement utilisée dans le traitement de l'eau et de l'air. L'adsorption est un phénomène qui met en jeu les affinités des surfaces d'un solide adsorbant sur lesquelles se trouve un adsorbat, tel que des ions, des molécules de gaz(Hhafoui,2012) des polymères, des micro-organismes, etc. présents dans un liquide.. Plusieurs définitions ont été données par différents auteurs, que nous allons résumer dans les sections suivantes : L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par un changement de concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide / solide) ou (gaz / sol). On parlera donc de couples (adsorbat / adsorbant) : L'adsorption peut également être définie (Mekaoui, 2001)

### II-3-Types d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption basés sur le type et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou des forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide : la physisorption et la chimisorption

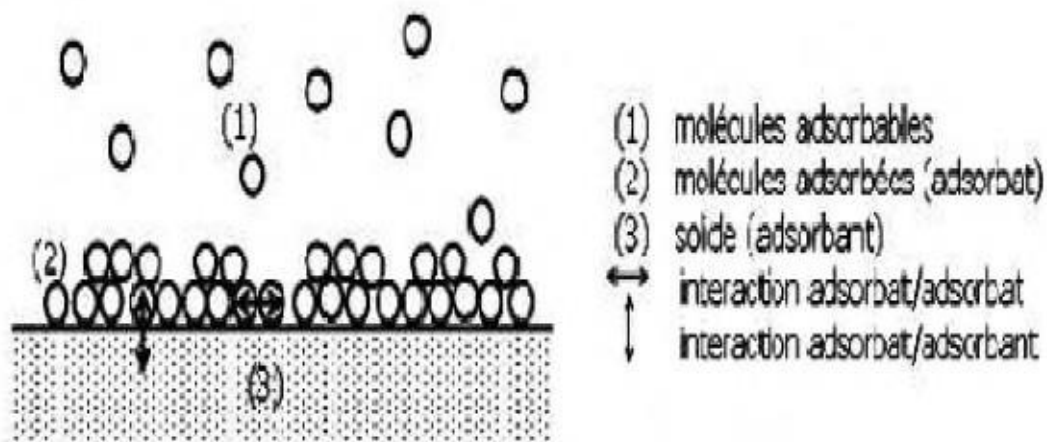
#### II-3-1-Adsorption chimique ou chimisorption :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui implique une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbé. Elle est généralement irréversible, entraînant une modification des molécules adsorbantes. Ces dernières ne peuvent

pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Dans ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. L'énergie d'adsorption est élevée, dépassant 50 kJ/mole (Bouaziz, 2009)

### II-3-2-L'adsorption physique :

Se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se présenter sous forme monocouche ou multicouche. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non spécifiques (forces de Van der Waals, forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et forces d'orientation de Keesom) ainsi que d'interactions spécifiques telles que les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou ayant des groupements de surface (charbons). En raison des forces intermoléculaires de faible énergie (moins de 50 kJ.mol<sup>-1</sup>), elle est réversible et généralement non spécifique, les molécules adsorbantes étant capables de couvrir toute la surface de l'adsorbant (Kaustubha et al., 2005)

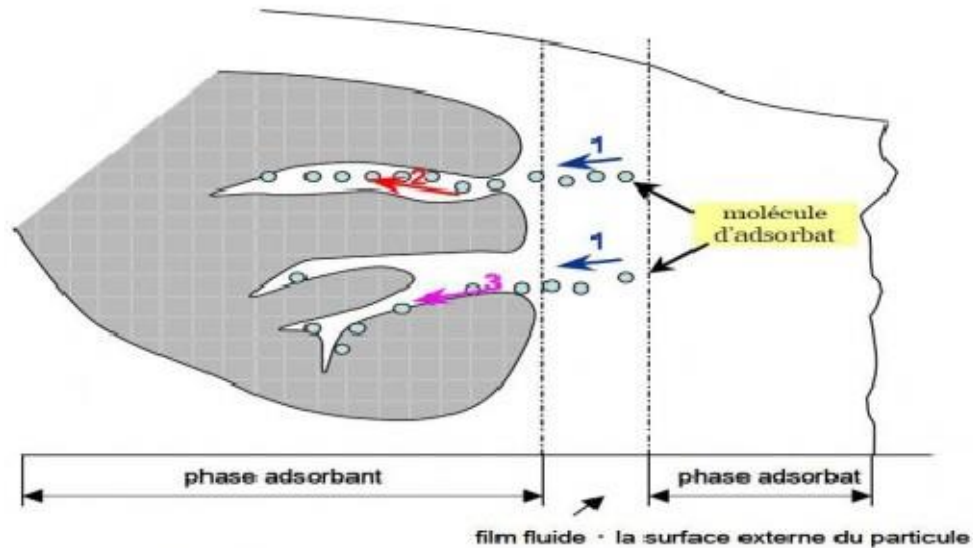


**Figures II-2 :** Schéma de l'adsorption physique (Kaustubha et al., 2005)

### II-4-Le mécanisme d'adsorption :

Peut être décomposé en plusieurs étapes en utilisant des processus de diffusion, en particulier 4 phases peuvent être distinguées:

- Transfert de matière de la solution à la couche limite entourant la particule;
- Transfert de la couche limite à la surface adsorbante (diffusion externe);
- Transfert de surface vers des sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans les solides et dans les micropores et les macropores);
- Réaction d'adsorption aux sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (Gode et Phelivan, 2003)



**Figures II-3:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain (Gode et Phelivan, 2003).

### II-5-Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques. Nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides.

#### II-5-1-Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$dq/dt = k_1 (q_e - q_t)$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.

$k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{mn}^{-1}$ ) ;

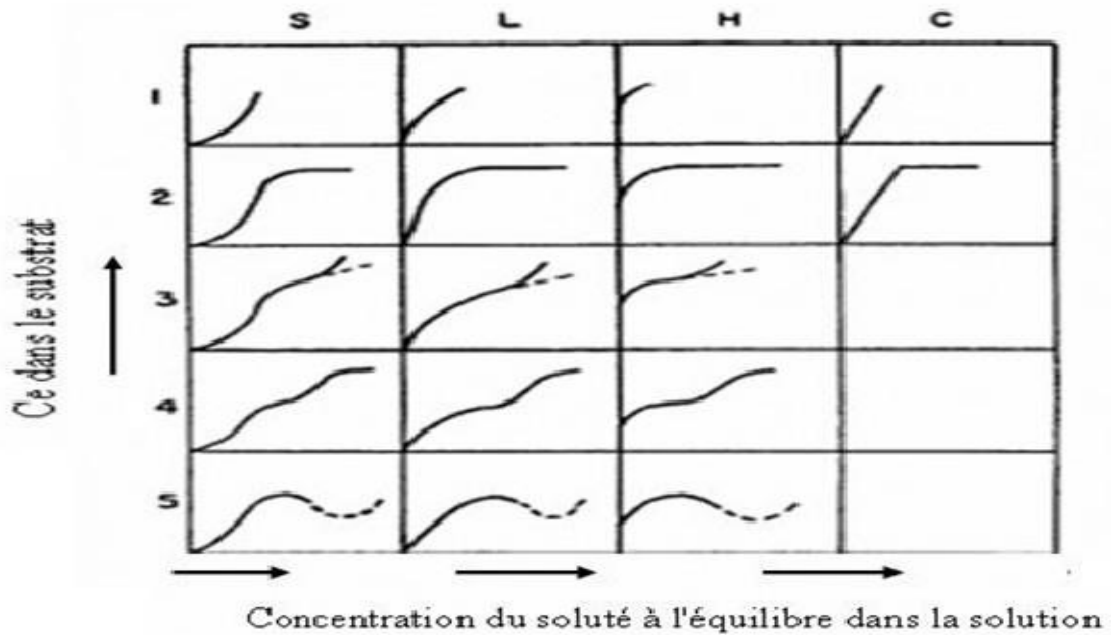
Après intégration de l'équation () et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_t - k_1.t$$

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la constante de vitesse  $k_1$  peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine (Gupta et al., 2012)

### II-6-Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées (Limousin et al., 2007)



**Figures II-4 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles (Limousin et al., 2007).

**Classe S:** À faible concentration, les isothermes de cette classe présentent une concavité orientée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû au fait que les molécules sont attirées par les forces de Van der Waals et se rassemblent en filots dans lesquels elles s'accrochent les unes aux autres. Ce comportement est favorisé, en partie, lorsque les molécules de la solution sont adsorbées verticalement, comme c'est le cas pour les molécules à un seul groupe.

**Class L:** The isotherms of class L exhibit, at low concentrations of the solution, a downward concavity which reflects a decrease of the free sites as the progression of the adsorption. This occurs when the forces of attraction between the adsorbed molecules are low. It is often observed when the molecules are adsorbed flat, which minimizes their lateral attraction. It can also occur when molecules are vertically adsorbed and when there is little adsorption competition between solvent and solute. In this case, the adsorption of isolated molecules is strong enough to make lateral interactions negligible

**Classe C:** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant 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 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.

**Classe H:** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, et la quantité adsorbée semble être importante à une concentration presque nulle de la solution dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbantes et la surface du solide sont extrêmement fortes. L'isotherme de classe H est également observé lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir de molécules de solution (Belmouden, 2000)

## **II-7-Biosorbant :**

### **II-7-1-Définition et origine des biosorbants :**

Les biosorbants sont des tessons organiques, dont la majorité sont des polysaccharides de formule générale  $C_x (H_2O)_y$ . Ces derniers termes désignent une large gamme de polymères, initialement connus sous le nom d'hydrates de carbone, dont les plus importants sont, par ordre d'abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont généralement disponibles dans les exploitations agricoles et industrielles, en particulier dans les industries alimentaires, du bois et du papier (AbdEl\_Rahman et al., 2006)

L'utilisation de ces sous-produits comme matériau vise à accroître leur valeur et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux à haute teneur en tannin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Ces dernières décennies ont vu la publication de nombreux ouvrages sur l'utilisation de sous-produits industriels et de déchets agricoles comme milieu d'adsorption, tels que les coquilles vertes de noix de coco, aiguilles de pin, écorce de pin, pomme de pin, feuilles de chêne, coquilles de noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchets de thé vert pour le traitement des effluents contenant des métaux lourds. poudre de farine de soja pour l'adsorption de colorants et la fixation d'ions métalliques de grenade pelés : thé usé, cendres d'enveloppe de riz; pour l'élimination des colorants de base, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec des capacités et des vitesses d'adsorption comparables à celles des charbons actifs commercialement. (Farhan et al., 2006)

Les principaux avantages de la biosorption par rapport aux autres méthodes de filtration

Les traitements classiques se distinguent par leur faible coût, leur rendement élevé, la réduction des déchets chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, le manque d'additifs nutritifs, etc (Benefield et al., 1982)

### **II-7-2-Classification des biosorbants :**

#### **II-7-2-1-Biosorbants d'origine agro-industrielle :**

Cette catégorie de biosorbants comprend les matières végétales provenant des secteurs agricole ou industriel. Ce sont des matériaux riches en tannins qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, ont une haute efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas de distinction claire entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle (Secrano, 1997)

#### **II-7-2-2-Biosorbants d'origine aquatique :**

La biomasse, qui est composée d'espèces animales et végétales, est appelée biosorbants aquatiques. Il a été démontré que la biomasse (vivante ou morte) a des capacités d'adsorption extrêmement élevées en raison de ses propriétés physicochimiques. ses caractéristiques (Munthali et al., 2015)

**II-7-3-Propriétés :****II-7-3-1-Propriétés physiques des biosorbants :****a. La surface spécifique :**

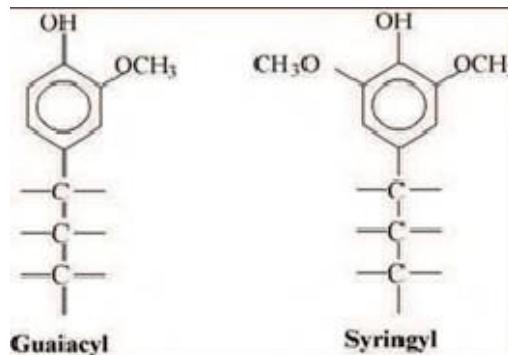
La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote (N<sub>2</sub>) à 77K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption de l'azote à 77K. (Saint, 2015)

**c. La structure poreuse :**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimé en m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> et cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, respectivement, les données montrent un faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui a des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles que celles des charbons actifs commerciaux. La distribution du volume total poreux des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes (Munthali et al., 2015)

**II-7-3-2-Propriétés chimiques :****b. Fraction pariétal des biosorbants :**

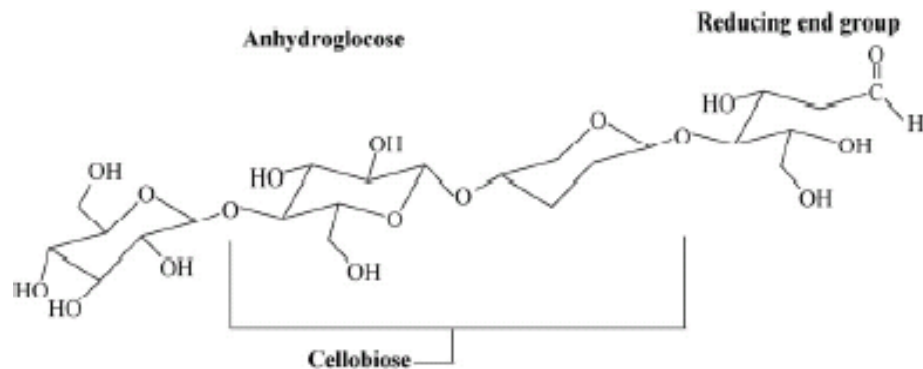
**La lignine** est constituée d'un groupe de substances chimiques connues sous le nom de composés phénoliques. Elle est le deuxième biopolymère synthétisé par les plantes après la cellulose. En raison de ses groupements fonctionnels (aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important dans les mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est également isolée et extraite de certains biosorbants pour être utilisée dans la rétention des polluants.



**Figures II-5 :** Illustration schématique des unités formant la lignine. (Munthali et al., 2015).

**Le tanin** est une substance organique dérivant de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique et les acides polyphénoliques. Soluble dans l'eau, il donne après hydrolyse soit de l'acide gallique ou de l'acide ellagique. (Saint, 2015)

**La cellulose** est un glucide. Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule n et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire.

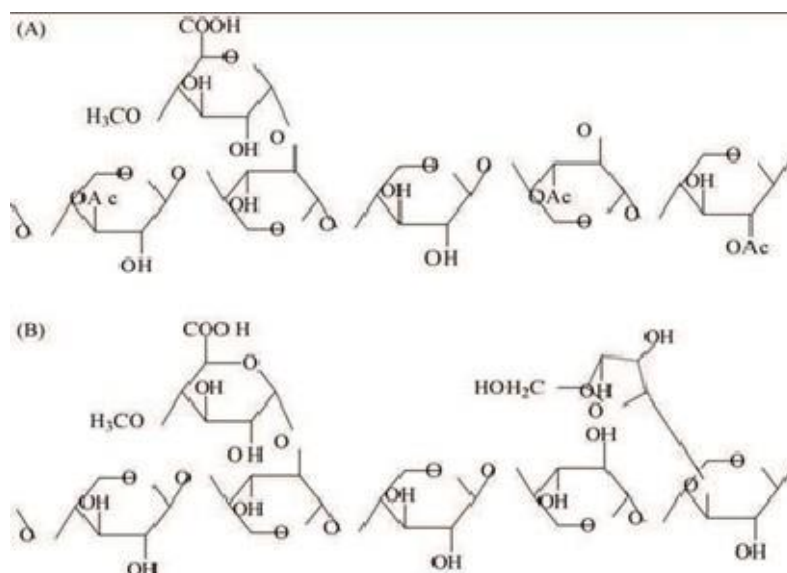


**Figures II-6 :** La structure de la cellulose ( Munthali et al., 2015).

**La chitine/chitosane** est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le constituant du squelette des arthropodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignon.

**Hémicelluloses** sont des polyhétérosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.

Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes.



**Figures II-7 :** Illustration schématique des (Saint, 2015).

**e. point de charge zéro (pHpznpc) :**

La charge de surface d'un adsorbant, qui résulte de l'équilibre acide-base, est affectée par le pH et la force ionique de la solution avec laquelle il entre en contact. Selon les circonstances, cette charge peut être positive, négative ou nulle. Le point de charge nulle est une caractéristique importante de la surface.  $pH_{znpc}$  (point de charge nette nulle des protons). Il spécifie le pH auquel la charge de surface, qui est liée à l'échange de protons, est annulée. Le  $pH_{znpc}$  caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. La charge de surface est généralement positive (acidité) à un pH inférieur au  $pH_{znpc}$  et négative (alcalinité) à un pH supérieur au  $pH_{znpc}$ .

**f. Chimie de surface :**

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir un impact significatif sur ses propriétés d'adsorption. La nature basique ou acide de la surface d'un adsorbant influence sa capacité à retenir les polluants. En outre, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels sur sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, la présence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, donne un caractère acide, tandis que la présence de fonctions pyroniques, de chromène ou de carbonyle a un caractère fondamental (Ashlee et al., 2015).

**g. Composition élémentaire :**

La composition chimique d'un adsorbant a une forte influence sur la chimie de sa surface. Les principaux éléments qui composent certains biosorbants sont résumés dans le tableau II.1. Ces résultats mettent en évidence la similitude structurelle entre les charbons commercialement actifs et les biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux ont des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, les charbons commerciaux ayant environ deux fois la teneur en carbone et les biosorbants ayant des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées. Ces différences significatives dans la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées à une variété de facteurs, dont la carbonisation (Saint, 2015).

**II-7-3-3-Modification des biosorbants :**

Plusieurs études ont été menées pour étudier la possibilité de modifier les propriétés des supports d'adsorption naturels. Dans la majorité des cas, les traitements utilisés ont permis une amélioration de la résistance mécanique à la traction, ainsi qu'une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des supports naturels implique une modification significative de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus courantes sont.

**II-7-3-3-1-Production de charbon actif**

Les biosorbants modifiés subissent deux étapes majeures de modification afin de produire des charbons actifs : la carbonisation et l'activation (Dahri et Koohr, 2016).

**c. Carbonisation**

La carbonisation est une dégradation thermique qui se produit dans une atmosphère inerte à des températures allant de 800 à 1000°C. Au cours de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, ce qui entraîne la formation d'une surface poreuse limitée. La porosité du matériau final se développera pendant l'activation en raison de la surface créée pendant la carbonisation. (Kim et al., 2016)

**d. L'activation :**

Est réalisée au moyen d'un gaz oxydant, le plus souvent de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à une température comprise entre 800 et 1200 °C. Cette gazéification partielle et sélective de la surface des fibres permet le développement d'un volume poreux uniforme et l'obtention de surfaces spécifiques élevées(Dahri et Koohr 2016)

**II-7-3-3-2-Procédés physico-chimiques :**

L'utilisation de procédés physico-chimiques vise à améliorer les propriétés physico-chimiques du matériau tout en renforçant sa structure. Ils correspondent à une activation à haute température avec l'ajout d'une solution chimique. Après avoir subi les étapes classiques de préparation (broyage, tamisage, etc.), le matériau est imprégné d'une concentration connue d'une solution chimique avant d'être séché à haute température et lavé jusqu'à ce que le pH soit sensiblement neutre. Lors de la modification chimique.(Ferhan et al., 2012)

**II-7-3-3-3-Procédés biologiques :**

Les propriétés d'adsorption des biosorbants peuvent également être modifiées par des procédés biologiques afin d'augmenter leur capacité d'adsorption. La dégradation du substrat est effectuée par la biomasse microbiologique. L'une des méthodes

La modification biologique utilisée consiste en la dégradation anaérobie du biosorbant sur une période de 60 jour(Suhas et al., 2007)

**II-7-4-Coquille d'escargot :**

**II-7-4-1-Généralités :**

La coquille présente un extérieur globulaire et spiralé, entouré d'une spirale autour d'un axe le plus souvent dextre. Cependant, les tours les plus anciens forment le sommet du cône, après quoi les tours se rejoignent pour former un sillon appelé suture, et le dernier tour mène à une ouverture limitée par le pédistome de la flèche (ensemble de tous les autres tours )(Belhouari, 2012)

Elle se distingue par des stries parallèles à l'axe appelées stries de croissance, qui correspondent aux positions successives du bord du manteau au cours de sa croissance. Elle possède également des bandes colorées qui sont soit parallèles à la flèche et donc perpendiculaires aux stries de croissance (Bandes spirales ou longitudinales), soit perpendiculaires à la flèche (Bandes verticales). Elle est composée de 80 à 99 % de calcium et de 1 à 2 % de matière organique chez l'adulte, le carbonate de calcium se présentant sous trois formes, à savoir la calcite et le carbonate de calcium amorphe.(Barker, 2001)

Alors que les jeunes coquilles d'*Helix aspersa* sont riches en phosphate de calcium Le corps de l'escargot est complètement enveloppé dans la coquille. Cette rétraction est accomplie grâce à l'utilisation de plusieurs muscles, ce qui rend l'escargot vulnérable aux animaux, aux collisions, à la chaleur, au froid, au vent et à la lumière (Daguzan, 1983).

Ce gastéropode étant extrêmement sensible à l'état d'hydratation du milieu, l'encapsulation est un excellent facteur temporaire de protection, car son taux d'hydratation optimal est proche de 86%. En conséquence, si la différence entre le pourcentage d'hydratation et les conditions favorables à la vie active de l'animal est trop importante, les mouvements et les oxydations de l'animal sont altérés, et l'animal peut mourir dans les cas extrêmes.la coquille est constitué trois couche principales (Barker, 2001)

**Le périostracum ou cuticule (A)** : cette couche externe est faite de conchyoline, une substance azotée avec une consistance de maïs qui protège les couches profondes. Les colorants pour la couleur de la coquille se trouvent généralement dans cette couche

**La couche lamellaire ou nacre (D)** : elle résulte de l'empilage régulier des lames de conchyoline et des lames calcaires formées par des flocons d'aragonite cristallisés. Toutes les couches sont parallèles les unes aux autres et à la surface de la coquille, imbriquées comme des tuiles de toit. Entre la couche prismatique et la couche perlée, il y a une couche intermédiaire où les fibres conchyoliniques passent progressivement de l'antichinal (couche prismatique) au périclin (couche perlée). De plus, la couche perlée est protégée sur sa face interne par une couche hyaline d'apparence lamellaire : l'hypostracum.

Les coquilles d'escargots vides abandonnées dans la nature peuvent être récupérées dans le traitement des eaux usées par floculation en tant qu'agent de floculation et aussi par adsorption

L'ostracum, également connu sous le nom de divan du prisme, est une couche de densité moyenne composée de prismes de calcite hexagonaux disposés en colonnes, perpendiculaires à la surface de la coquille, et enfermés dans des alvéoles constituées de fibres de conchyoline. (Larba, 2014)

**L'ostracum ou couche des prismes (BC)**: cette couche moyenne, plus ou moins épaisse, comme son nom l'indique, constituée de prismes hexagonaux de calcite empilés en colonnes, disposés perpendiculairement à la surface de la coquille et enchâssés dans des alvéoles constituées par des fibres de conchyoline. (Barker., 2001)

#### **II-7-4-2-classification**

**Règne** : Animalia (Linnaeus, 1758)

**Embranchement** : Mollusca (Cuvier, 1795)

**Classe** : Gasteropoda (Cuvier, 1795)

**Order** : Stylommatophora (Schmidr, 1856)

**Famille** : Helicidae (Rafinesque, 1815)

**Genre** : *Helix* (Linnaeus, 1758)

**Espèce** : *Helix aspersa* (Muller, 1774)

#### **II-7-4-3-Description morphologique :**

La petite escargot grise, *Helix aspersa*, est un mollusque aigre et presque aveugle qui possède deux puissants épithéliums olfactifs dans ses tentacules. L'escargot peut détecter une cible à des centaines de mètres de distance simplement en équilibrant ses tentacules pour détecter les odeurs qui l'entourent. Il porte une coquille de calcaire brune rayée de noir. La spirale tourne dans le sens des aiguilles d'une montre. La masse viscérale est entièrement protégée par la coquille. Le pied se développe en une semelle à fronton. Yeux aux extrémités des tentacules précédents. L'orifice génital hermaphrodite est situé sur le côté droit de la tête, derrière les tentacules. Le bourrelet palléal s'étend le long du bord de l'ouverture de la coquille. Le pneumostome est situé sur le côté droit, près du bourrelet palléal (l'anus et l'orifice urinaire sont débouchés). (Zafoour, 2014)

#### **II-7-4-4-Anatomie d'*Helix aspersa* :**

Le poumon est formé par le manteau richement vascularisé et sa cavité palléale, autrefois appelée bourrelet palléal. Au fond, le cœur est dans sa péricarde, avec un aspect transparent (cavité clomique). A droite, près du centre, l'organe de Bojanus (rouge), de couleur

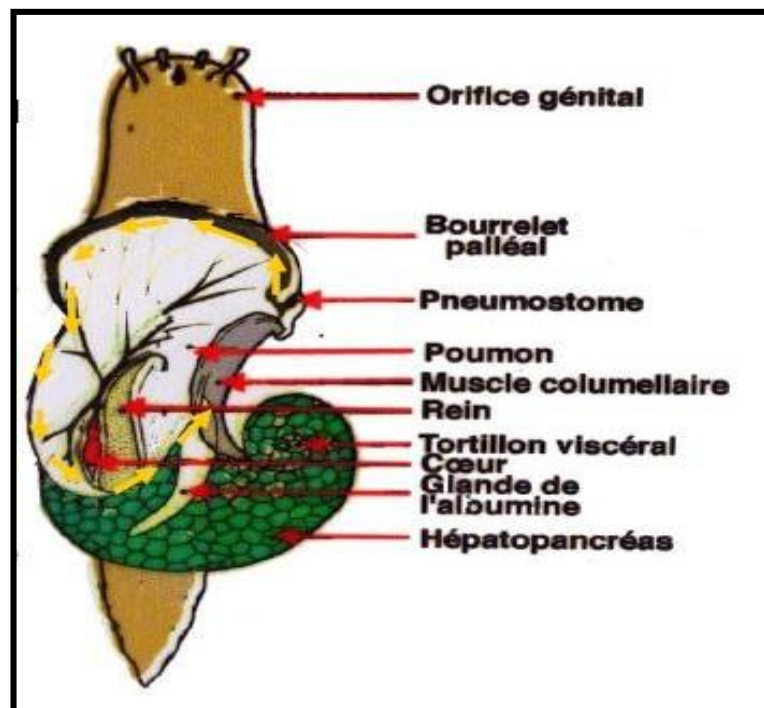
claire et dense. Les anses brunâtres du tube digestif, le tortillon viscéral, dont l'essentiel est constitué par l'hépatopancréas (Meziane, 2013).

La glande à albumine est une glande large et blanche. Éventuellement, essayez de distinguer les parties visibles de la glande hermaphrodite et du canal hermaphrodite, qui sont tous deux blancs.

#### II-7-4-5-Région d'*Helix aspersa* :

Bulimiforme coquille ( $H > 1,08 D$ ). Jusqu'à présent, cette variante n'a été trouvée qu'en Algérie et en Tunisie. GERMAIN (1908) prétend qu'on la trouve aussi en Provence, mais cela doit être confirmé. Il est possible que ces coquilles elata de France correspondent à la rare couderti "monstrueuse" que je décrirai plus bas (Meziane, 2013).

Comme l'a souligné GERMAIN, cette elata ressemble à l'*Helix subaperta* Ancey de Kabylie et à l'*Helix mazzullii* Jan de Sicile, qui sont presque certainement des synonymes.



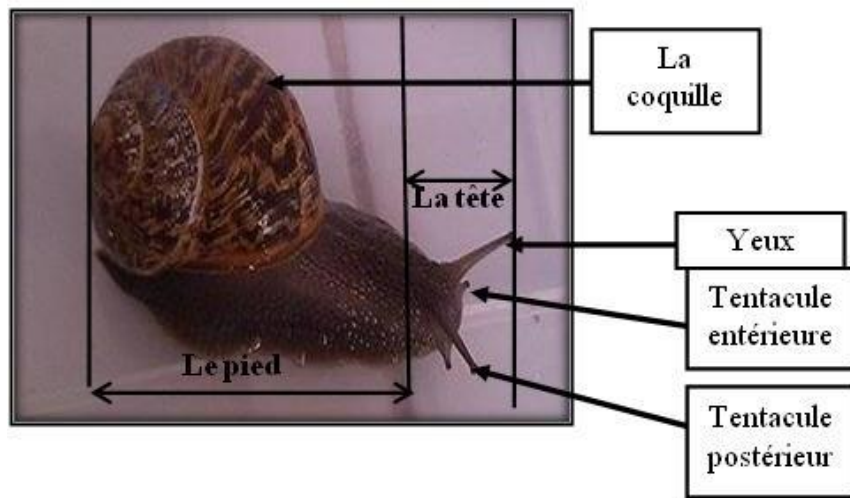
Figures II-8 : *Hélix aspersa* (Photo originale).

Cependant, sur la base de mes observations dans GERMAIN, je pense que *H. subaperta* est une espèce distincte de *H. aspersa*. De plus, la forme elata semble être une variation de l'*aspersa* : j'ai obtenu un croisement fécond entre un individu de cette forme (sans origine) et un *H. aspersa* de forme mineure *depressa*. Il est possible qu'il s'agisse d'une sous-espèce maghrébine de *H. aspersa*. J'ai représenté les dimensions de cinq individus provenant de la collection Constantine du Muséum dans la section (Belhouari, 2012).

#### II-7-4-6-Races géographiques :

*Helix aspersa* est-il une espèce polytypique avec des races géographiquement distinctes (sous-espèces) ? Les variétés *maxima* (et *major* cf. *maxima*), *luteola*, *rugulosa*, *solida*, *megalostoma*, et *elata* se trouvent principalement, voire exclusivement, dans la région méditerranéenne. Sans doute les cartes de répartition établies à la suite de nombreuses récoltes pourraient-elles apporter une solution. Cependant, l'Escargot Petit-Gris étant une espèce facilement acclimatable, de telles sous-espèces, si elles existent, risquent d'être difficiles à

identifier et géographiquement limitées, étant donné leur capacité à métisser sur place avec des animaux introduits ou à s'acclimater en dehors de leur habitat nature (Mate, 2010)



**Figures II-9-:** Observation en place des organes après dissection d'*Hélix aspersa* (Mate, 2010).

**PARTIE II**  
**EXPERIMENTALE**

# **Chapitre I :**

## **Matériels et méthodes**

## I-Matériels et méthodes

Ce chapitre est consacré au description des différentes méthodes utilisées concernant la collection du biomasse étudiée dans notre étude, ainsi que le lavage, broyage, tamisage, la préparation des échantillons, les différentes méthodes de caractérisation et l'application des coquilles d'escargot comme matière adsorbante et la mise en évidence de l'activité antimicrobienne contre plusieurs souche bactériennes et fongiques.

Pour des raisons purement techniques, nous avons considéré les coquilles d'escargot comme du charbon actif et nous avons fait les techniques d'identifications pareilles.

### I-1- Matériels et produits :

**Tableau I-1:** produit et matériels

| Matériels  | Produits  |
|--|---|
| Spectrophotomètre UV-Visible<br>pH-mètre<br>IRTF de type Shimadzu 8300<br>Balance analytique (KERN)<br>Four (Nabertherm)<br>Vortex (MS2 minishaker)<br>Tamis (Desco)<br>Agitateur (IKA Werke)<br>Etuve<br>Incubateur | <b>Générale :</b><br>Les coquilles d'escargots<br>Acide nitrique (HNO <sub>3</sub> )<br>Acide chlorhydrique (HCl)<br>La soude (NaOH)<br>Le chlorure de sodium (NaCl)<br>Potassium iodide (KI)<br>Iode (I <sub>2</sub> )<br>Solution d'amidon<br>Sodium thiosulfate (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )<br>Chlorure de calcium (CaCl <sub>2</sub> )<br>Phénolphtaléine<br>Boîtes de pétrie.<br><b>Les colorants :</b><br>vert de malachite (VM) et bleu de méthylène (BM).<br><b>Les souches bactériennes :</b><br>- E. coli ATCC 25922<br>- S. aureus ATCC 25923<br>- P. aeruginosa ATCC 27853<br><b>Les souches fongiques :</b><br>- Fc: Fusarium culmorum (Fc1),<br>- An: Aspergillus niger (NRRL 567),<br>- Ac: Aspergillus carbonarius (NRRL 369),<br>- Af: Aspergillus flavus (NRRL 3251),<br><b>Les milieux de cultures :</b><br>Muller Hinton (MH)<br>PDA |

## **I-2- Méthodes :**

### **I-2-1-Collection et identification des coquilles:**

Les coquilles d'escargots sont collectées au niveau de la commune de Belaiba, sud est de la wilaya de M'sila, l'escargot a été identifié en collaboration avec professeur Nouerddine SOLTANI, université Badji Mokhtar, Annaba

### **I-2-2-Préparation de l'adsorbant :**

Des quantités des coquilles d'escargots ont été préparées en vue des expériences d'adsorption et du test de l'activité antimicrobienne, comme suit :

#### **d. Le lavage**

Le lavage des coquilles de l'escargot a pour but de débarrasser le substrat de toutes les impuretés. On utilise tout d'abord de l'eau bouillante, environ de 80°C jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore. Pour assurer totalement le nettoyage, on rince les échantillons avec de l'eau distillée plusieurs fois.

#### **e. Le séchage**

Les coquilles ont été égouttées puis séchées dans une étuve à une température de 90 °C pendant 24 heures. Pour éviter les changements potentiels des propriétés physico-chimiques des matériaux, plusieurs chercheurs ont utilisé le séchage contrôlé des biosorbants, y compris l'énergie solaire.

#### **f. Broyage**

Le broyage a été effectué afin d'obtenir des matériaux homogènes pour les études de laboratoire. Cette opération s'est déroulée en deux étapes consécutives. La première a consisté à réduire les fibres en grains de taille inférieure à 4 mm. Ceux-ci ont été rebroyés afin d'obtenir des particules d'une taille inférieure à 1 mm.

#### **g. Tamisage**

Les tailles des particules utilisées dans les expériences d'adsorption ont été isolées mécaniquement à l'aide d'un tamiseur, les dimensions des mailles correspondant aux diamètres suivants : 0,5 ; et 0,2mm et 90um Les échantillons sont conservés dans des flacons pour des tests futurs loin de tout le monde.

### **I-2-3-Activation des fractions:**

Les coquilles de l'escargot lavées, séchées, broyées et tamisées sont divisées en trois fractions :

**Biomasse brute (coquilles de l'escargot)**, sans aucun activation thermique ou chimique on la donne le symbole **CE**.

Biomasse activée chimiquement avec 5% de l'acide nitrique puis carbonisée à 500°C pendant 03h on la donne le symbole **AN**.

Biomasse activée thermiquement à 500°C puis chimiquement avec 25% de CaCl<sub>2</sub> on la donne le symbole **CC**.

#### **I-2-3-1-Mode d'activation :**

Pour la préparation de l'échantillon **AN**, 50g de biomasse a été imprégné pendant 24 h dans une solution de 5% de l'acide nitrique. Le mélange est filtré pour récupérer le filtrat, et le matériau obtenu est porté dans un creuset en porcelaine fermé par leur couvercle et placé

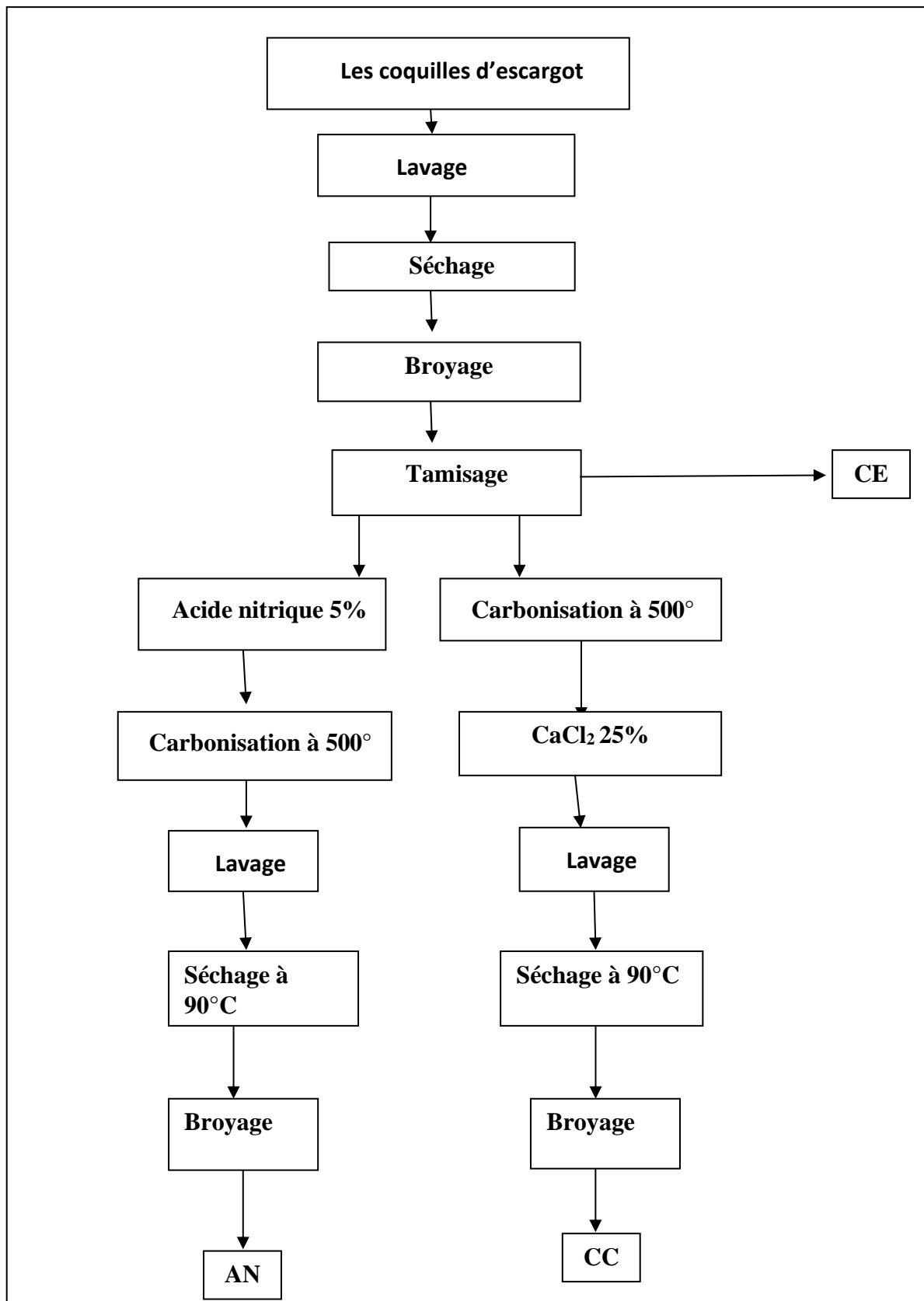
un four à 500°C avec une vitesse d'augmentation de température 10 °C.min<sup>-1</sup> pendant 3 heures.

L'échantillon carbonisé a été lavé avec de l'eau distillée chauffée à 80°C, jusqu'à l'obtention de  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7 \pm 0,5$ . Après, a été séché dans une étuve à 90 °C pendant 24 h et prés pour le broyage(Diao et al., 2012)

L'échantillon **CC** est préparé comme suite : 50g de biomasse a été tout d'abord carbonisé dans un four à 500°C pendant 1,5 heure. Le matériau carbonisé a été imprégné pendant 24 h dans une solution de 25% de solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ ( Rhoda HaborGumus and Ideyonbe ; 2015).

Le matériau imprégné sera lavé abondamment par de l'eau distillée jusqu'à le test négatif par  $\text{AgNO}_3$ .

La coquille d'escargot a été lavée et séchée dans un étuve jusqu'à la stabilisation du poids avant d'être parée et tamisée à une taille finale de 90µm (Gomez, 2005).



Figures I-1 : Schéma du protocole expérimental (Chan, 2008)

**I-2-4- Caractérisation :****I-2-4-1- Caractérisation physicochimique :****a. Détermination du pH de point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) des adsorbants :**

Le pH de point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) de chacun des adsorbants (CE, AN et CC) a été déterminé selon la méthode suivante : Des solutions 0,01 M de NaCl (50 mL) placées dans des erlenmeyers distincts ont été ajustées respectivement aux pH de (Frank, 2012). 2, 4, 6, 8, 10 et 12, par ajout de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M (Mbaye, 2014) . Ensuite 0,15 g d'adsorbant a été ajouté à chaque solution et agité pendant 48 h à 25 °C( Le pH final de chaque solution a ensuite été déterminé. Par détermination graphique, le pH<sub>PZC</sub> est le point où la courbe pH<sub>final</sub> en fonction de pH<sub>initial</sub> intercepte la ligne droite pH<sub>final</sub> = pH<sub>initial</sub>. (Lopez et al., 1999)

**b. Analyse thermogravimétrique (ATG) :**

Pour prendre une idée sur la stabilité thermique de nos échantillons, un analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectué en utilisant un thermogravimètre, de marque SETARAM. 15 mg d'échantillon ont été chauffés jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C·min<sup>-1</sup> sous l'air libre (Batra et al., 2010)

**c- Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF) :**

La spectroscopie infrarouge a souvent été utilisée dans l'étude des surfaces, surtout dans l'objectif de déterminer les groupements fonctionnels ou l'acido-basicité de différents matériaux. Les spectres d'absorption d'infrarouge des différents échantillons ont été saisis entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>, sur un spectrophotomètre IRTF de type Shimadzu 8300.

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 3 mg d'échantillon sont mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa.

La pression choisie est la pression minimale pour obtenir une pastille ou des fragments de pastille (Minkova et al., 2000)

**I-2-4-2- Caractérisation de porosité :****a. Indice d'iode :**

Nous avons utilisé le protocole suivant pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants : Pincer 0,2 gramme de charbon en poudre et le placer dans un erlenmeyer de 250mL. Ajoutez 10mL d'acide chlorhydrique et remuez jusqu'à ce que le charbon soit humidifié. Ensuite, placez l'erlenmeyer sur une plaque chauffante et faites bouillir pendant 30 secondes. Laissez refroidir à température ambiante avant d'ajouter 100 mL de solution d'iode à 0,1%, en fermant immédiatement le flacon et en agitant vigoureusement pendant 30 secondes. Filtrer à travers du papier Whatman N° 2 Mélanger le filtrat et prélever 50 mL pour les transférer dans un autre tube Erlenmeyer de 250 mL rempli de solution de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2mL d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode} = ((V_2 - V_1) \times N \times 126,93) / m$$

Où **m**: La masse de l'adsorbant(g).

**V<sub>2</sub>**: Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

**V<sub>1</sub>**: Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

**N**: La normalité de la solution de thiosulfate utilisée (Ousmaila, 2016)

**b. Indice du Bleu de Méthylène :**

L'indice du Bleu de Méthylène a été calculé selon la méthode TM-11 de Chemviron-Carbon Company, qui détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle de Bleu de Méthylène après 30 minutes de contact avec le charbon actif. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité d'adsorption en mg/g par le charbon actif testé.

- Peser 0,100 g d'échantillon séché et le placer dans un bécher de 100 ml.

- Ajouter 25 ml de solution de bleu de méthylène à 1200 mg et mélanger pendant 30 minutes avec un agitateur mécanique

- Filtrer le mélange à travers un filtre en papier Wattman 44 ou No 3, en réservant les 5 premiers ml du filtrat.

- Mesurer l'absorbance du filtre à 668nm (ce qui donne R, la concentration résiduelle de bleu méthylène de la courbe d'étalement (Urbain et al., 2015)

L'adsorption au bleu de méthylène (mg/g) de l'adsorbant  $= (300-R/4)$

**R**: Concentration résiduelle du Bleu de Méthylène (mg.L<sup>-1</sup>).

**c. Courbes d'étalonnage des colorants utilisés :**

Pour tous les deux colorants utilisés nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage que les concentrations des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudié en fonction de la concentration (C).

## **I-2-5-Application :**

### **I-2-5-1-Adsorption du vert de malachite sur les coquilles d'escargot :**

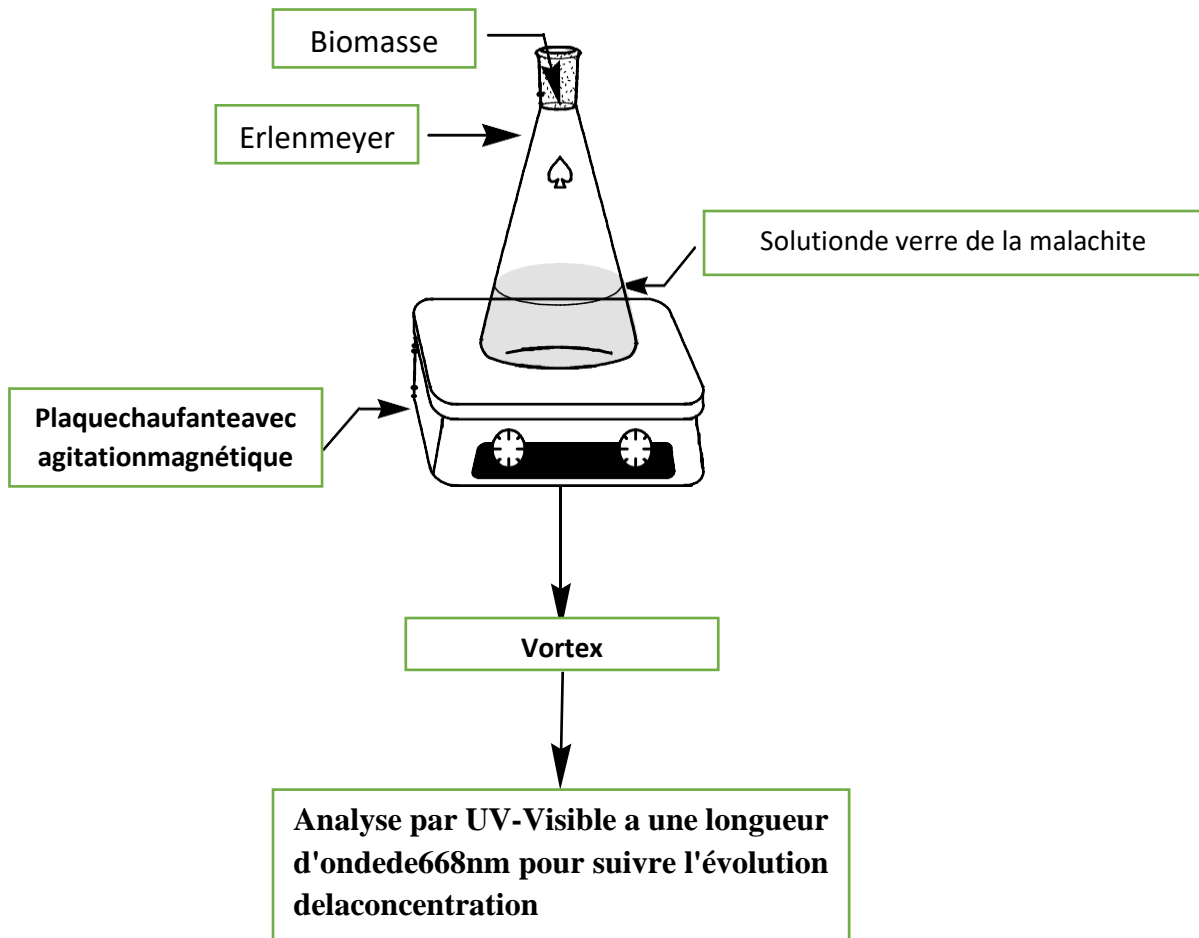
**a. Comparaison entre les trois fractions :**

Pour évaluer l'effet de l'activation thermo-chimique sur le pouvoir adsorbant des coquilles d'escargot *Helix aspersa*, on suit le protocole expérimental suivant : Mettre en contact une solution du colorant de vert de malachite de concentration 10mg/l avec 1g de chaque échantillon (CE, CC et CN) 100 ml agité divisé en 3 solutions de 20 ml. Introduire le biosorbant de 0.2g (CE, CC et CN) un agitateur magnétique 100 tr/mn. Le mélange a agité constamment pendant 1 heure à l'aide d'un barreau aimanté à température ambiante. Après agitation à l'aide un vortex. Enfin les solutions obtenues sont analysées par spectrophotométrie UV/Visible à longueur d'onde 617 nm le but de mesurer l'absorbance et déterminer le taux d'adsorption de la vert de la malachite (Bestani, 2008)

**b. Effet de masse de l'adsorbant :**

Le protocole expérimental consiste à mettre en contact 1 mg du dépolluant VM et une solution de 100 ml agité divisé en 5 solutions de 20 ml. Introduire le biosorbant de Bio masse (0.2, 0.4, 1, 2 et 3) g un agitateur magnétique 100 tr/mn. Le mélange a agité

constamment pendant 3 heures à l'aide d'un barreau aimanté à température ambiante. Après agitation prélevé des volumes de (1, 2, 3,4) ml à l'aide un vortex. Enfin les solutions obtenues sont analysées par spectrophotométrie UV/Visible à longueur d'onde 617 nm le but de mesurer l'absorbance et déterminer le taux d'adsorption de la verre de la malachite (Ferhan et al., 2012).



**Figures I-2:** Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation des deux colorants sur la coquille d'escargot (Bestani, 2008)

### I-2-5-2-Evaluation de l'activité antimicrobienne :

#### a. Activité antibactérienne :

Trois souches bactériennes de la collection de culture de type américain (ATCC) Gram+ et Gram<sup>-</sup> ont été utilisées pour évaluer l'activité antibactérienne de (CE, CC et AN). Toutes les souches (*Pseudomonas aerogenosa* ATCC 27853, *Escherichia coli* ATCC25292 et *Staphylococcus aureus* 25923), nous ont été fournies par l'institut de Pasteur Algérie, annexe de M'sila.

Les souches bactériennes ont été réactivées afin d'obtenir des cultures jeunes en phase de croissance exponentielle. Elles ont été repiquées sur gélose nutritive et incubées à 37 °C pendant 18 à 24 h. Une colonies de chaque bactérie a été prélevée et introduite dans 9 ml d'eau physiologique contenue dans un tube stérile. Après agitation, l'inoculum a été ajusté à une densité optique de 0.08-0.13 à une longueur d'onde de 620 nm. Puis différentes dilutions ont été faites (jusqu'à 10<sup>-4</sup>). Un millilitre de la dilution 10<sup>-4</sup> (pour chaque bactérie) a été

étalée sur milieu de culture Muller Hinton (MH) contenant (CE, CC et AN) en raison de 2g/100ml de MH, dans le but de réaliser une numération. Après une pré-incubation de 1 heure à 4°C pour que ces substances puissent diffuser, une incubation à l'incubateur à 37°C pendant 24 heures a été faite. La même procédure a été appliquée pour le témoin (MH sans substance) incubé dans les mêmes conditions (Jis, 2000).

La comparaison du nombre de colonies sur les boîtes témoins et d'essais permet d'évaluer l'efficacité antibactérienne. Si aucune bactérie n'est dénombrée sur l'échantillon test, la substance testée est considérée comme bactéricide. Par contre, si le nombre de colonies sur l'échantillon témoin est similaire à l'échantillon à tester, la substance est considérée comme inactive (Halдар et al., 2007)

Après dénombrement, les résultats sont exploités en appliquant suivante : l'équation

**Activité relative :  $R_{rel} = [\log (A/B)]/[\log (A)] * 100$**

Avec :

**A** : nombre de bactéries viables après 18 à 24 h d'incubation sur la surface non traitée (témoin),

**B** : nombre de bactéries

**b. Activité antifongique :**

L'activité antifongique des différents échantillons (CE, CC et AN) sur la croissance de 04 souches fongiques phyto pathogènes a été évaluée par la méthode de dilution en gélose. Deux grammes de ces trois fractions en poudre sont ajoutés à 100 ml du milieu de culture PDA fondus à 40°C. La suspension résultante est agitée pendant 10 minutes, passée à l'autoclave pendant 20 minutes à 120°C et ensuite distribuée dans des boîtes de pétri de 9 cm de diamètre (15 ml/boîte)(Ameziane et al., 2007). Les champignons cultivés sur PDA sans poudre des trois, sont utilisés comme témoins. Les boîtes préparées sont aseptiquement inoculées, avec des disques de 6 mm de diamètre des champignons testés, pris à partir des bords actifs des cultures âgées de 7 jours, et sont incubées 25°C pendant 07 Jours (Askarne et al., 2012)

Les quatre champignons phytopathogènes sont:

1. Fc: Fusarium culmorum (**Fc1**),
2. An: Aspergillus niger (**NRRL 567**),
3. Ac: Aspergillus carbonarius (**NRRL369**),
4. Af: Aspergillus flavus (**NRRL 3251**),

L'activité antifongique est exprimée en pourcentage d'inhibition de la croissance mycélienne (%ICM) et est calculée selon la formule suivante (Ameziane et al., 2007)

**%ICM = [(diamètre du témoin - diamètre du test) / diamètre du témoin] × 100**

# **Chapitre II :**

## **Résultats et discussions**

## II-Résultats et discussions

L'objectif de cette étude consiste à l'évaluation, d'une part l'effet adsorbant, et de l'autre part l'activité antimicrobienne des coquilles d'escargot *Hélix aspersa* à l'état brute et dans les deux cas : activation thermique à 500°C pendant 1.5heure puis chimique par 25% de CaCl<sub>2</sub>(Ioannidou et al., 2007)l'activation chimique par 5% de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> puis thermique à 500°C pendant 03heures(Gokce,2014). Il est très important de caractériser les fractions obtenues par les différents traitements avant leurs applications pour l'élimination de polluants ainsi que, l'obtention d'un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des effluents industriels et les germes pathogènes.

### II-1-Rendements de préparation et perte de masse « burn-off » :

Une gamme située entre 72 et 98.6% représente le rendement de préparation et la perte de masse « burn-off » (Tableau II-1) pour les deux méthodes d'activation. Ces chiffres indiquent que pour la fraction activée thermiquement à 500°C pendant 1.5heure et puis imprégné dans 25% de solution de chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub> la perte de masse est peut importante. La diminution du rendement de 72 % (28 % par « burn-off »(Ernicin et al., 2005)est attribuée au dissolution du matière première dans l'acide nitrique qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores. La surface des matériaux déterminée par adsorption de BM ( $S_{BM}$ ) augmente avec l'augmentation du «burn-off » ( $S_{BM}$  est une fonction croissante de la perte de masse) (Alténor 2008)

**Tableau II-1** : Rendements de préparation et perte de masse « burn-off ».

| Echantillon | Masse initiale | Masse finale | Burn-off |
|-------------|----------------|--------------|----------|
| CC          | 50g            | 49.3g        | 1.4%     |
| CN          | 50g            | 36g          | 28%      |

### II-2-Caractérisation physicochimique :

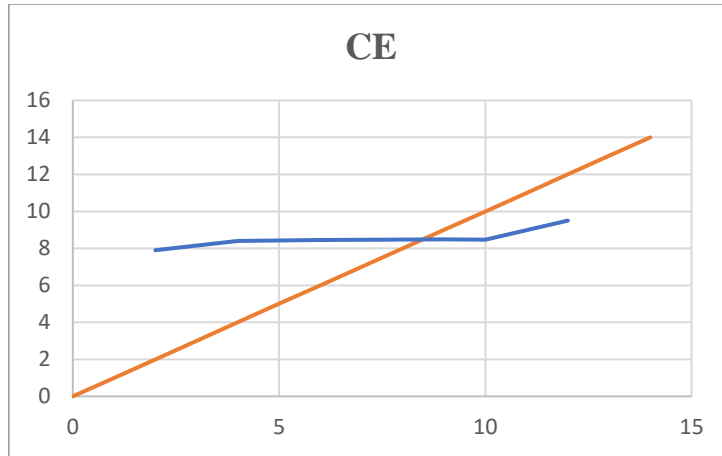
#### a. Détermination du pH de point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) des adsorbants :

Les résultats du pH de point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) des adsorbants CE, AN et CC sont regroupés dans le tableau II-2 et les figures II-1, II-2 et II-3.

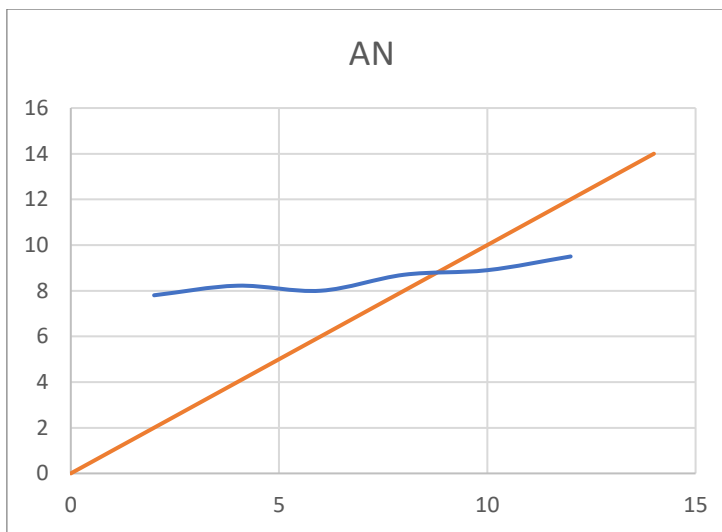
**Tableau II-2** : Valeurs de pH de point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>)

| Echantillon       | CE  | AN  | CC  |
|-------------------|-----|-----|-----|
| pH <sub>PZC</sub> | 8.3 | 8.4 | 8.1 |

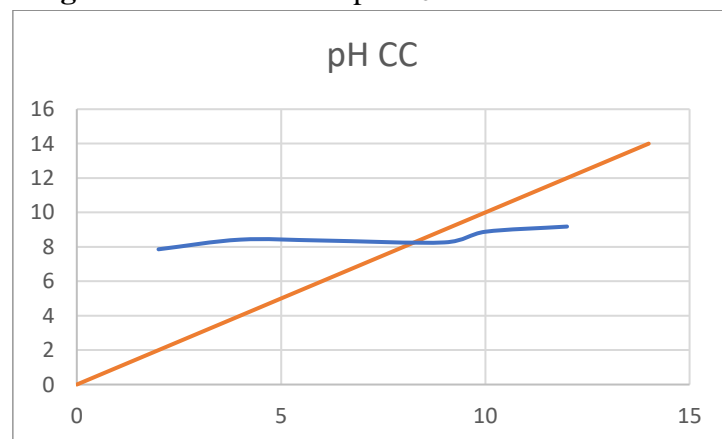
Ces valeurs montres que le pH<sub>PZC</sub> pour les différents échantillons sont tés similaires et un chiffre environ 8 qui signifie un milieu basique. Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH<sub>PCZ</sub> correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH<sub>PCZ</sub> inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Tout cela interprète le choix de l'adsorbat(Lopez, 1999)



**Figures II-1 :** Courbe de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de l'échantillon CE.



**Figures II-2:** Courbe de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de l'échantillon AN.



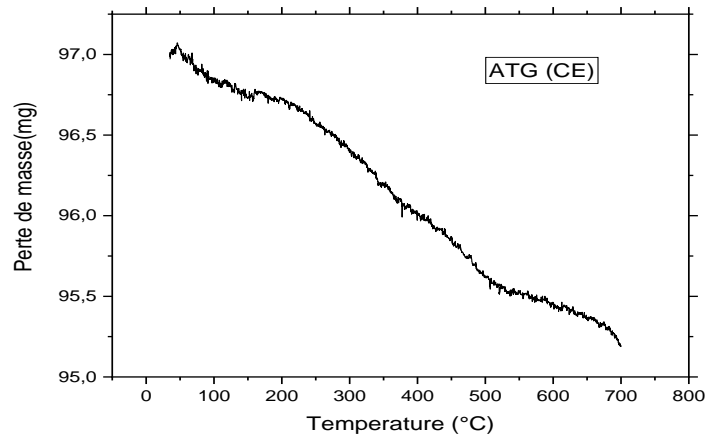
**Figures II-3 :** Courbe de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de l'échantillon CC

L'adsorption des cations sur tous les adsorbants sera favorable aux valeurs de pH supérieures au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , alors que l'adsorption des anions sera favorisée aux valeurs de pH inférieures au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . (NOMANBHAY, 2005). Ceci s'explique par le fait qu'à un pH de milieu

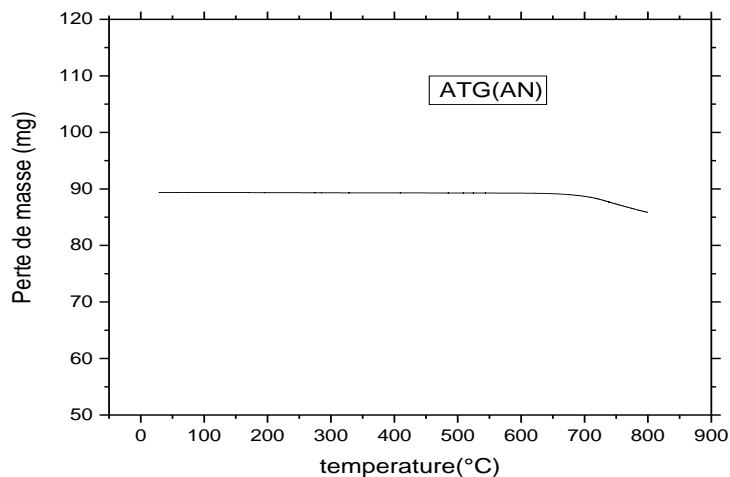
inférieur au  $pH_{PZC}$ , la surface du carbone activé est protonée (acide), elle est chargée positivement. En revanche, à un pH de milieu supérieur au  $pH_{PZC}$ , la surface de carbone activé est déprotonée (basique) : elle est chargée négativement.

**b. Analyse thermogravimétrique (ATG) :**

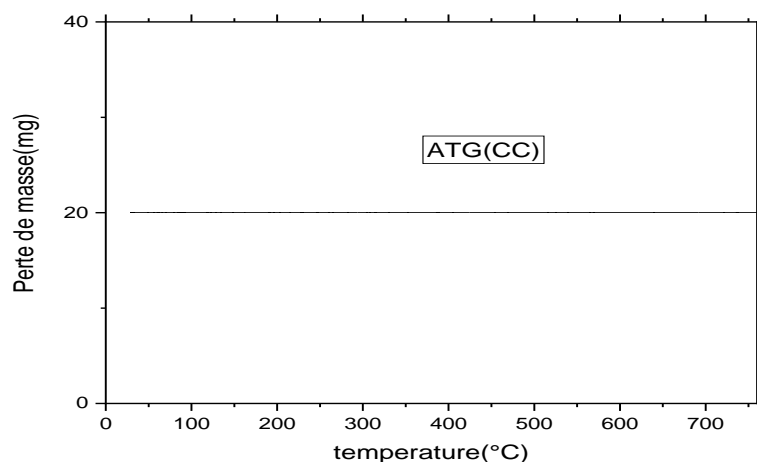
Les courbes d'ATG des échantillons CC, AN et CC sont montrés dans les figures II-4, II-5 et II-6. L'analyse thermogravimétrique est fréquent utilisés pour estimer la stabilité thermique des matériaux.



**Figure II.4 :** Analyses thermogravimétriques de CE.



**Figure II-5 :** Analyses thermogravimétriques de AN.



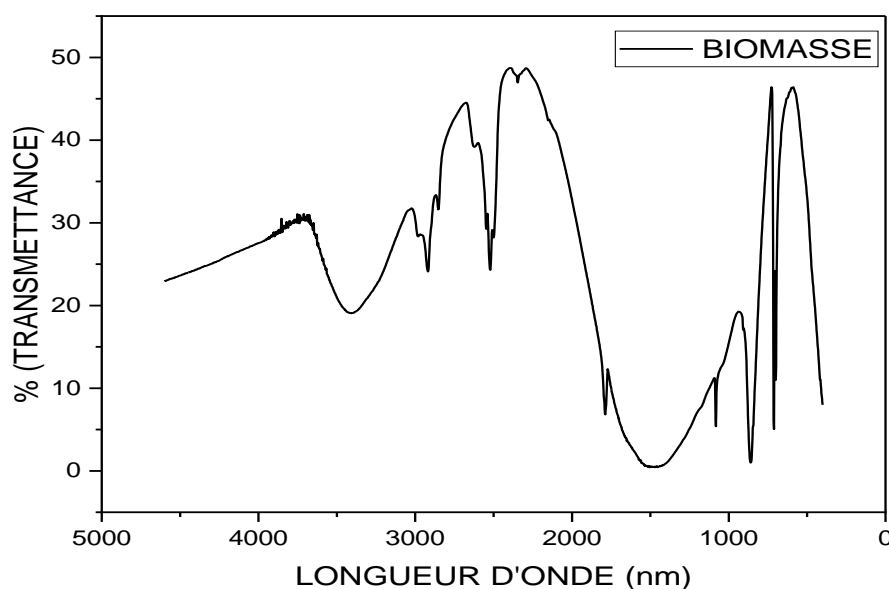
**Figure II-6 :** Analyses thermogravimétriques de CC.

Dans la gamme de température (jusqu'à 800°C) de travail, les changements de masse de nos matériaux ne sont pas aussi claires.

**c. Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF) :**

Pour comprendre bien les phénomènes d'adsorption, on doit bien caractériser nos matériaux. Dans ce contexte, la spectroscopie infrarouge a souvent été utilisée dans l'étude des surfaces. Surtout dans l'objectif de déterminer les groupements superficiels ou l'acidobasicité de différents matériaux.

Les spectres d'absorption d'infrarouge de nos échantillons ont été saisis entre (400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), sur un spectrophotomètre SHIMADZU-8300 E et ont été présentées dans les figures : II-7, II-8 et II-9



**Figure II-7 :** Spectre infrarouge de la fraction CE.

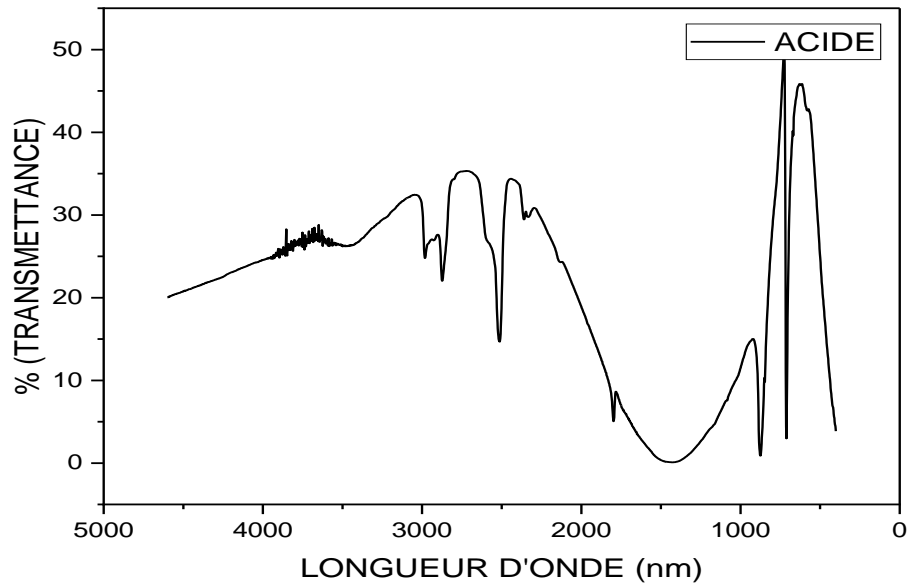


Figure II-8 : Spectre infrarouge de la fraction AN.

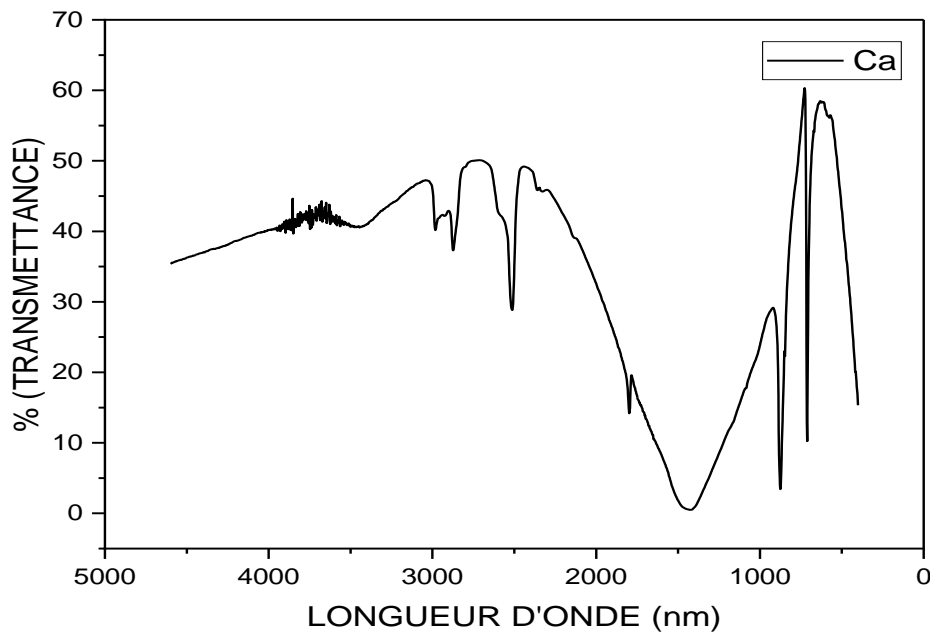


Figure II-9 : Spectre infrarouge de la fraction CC.

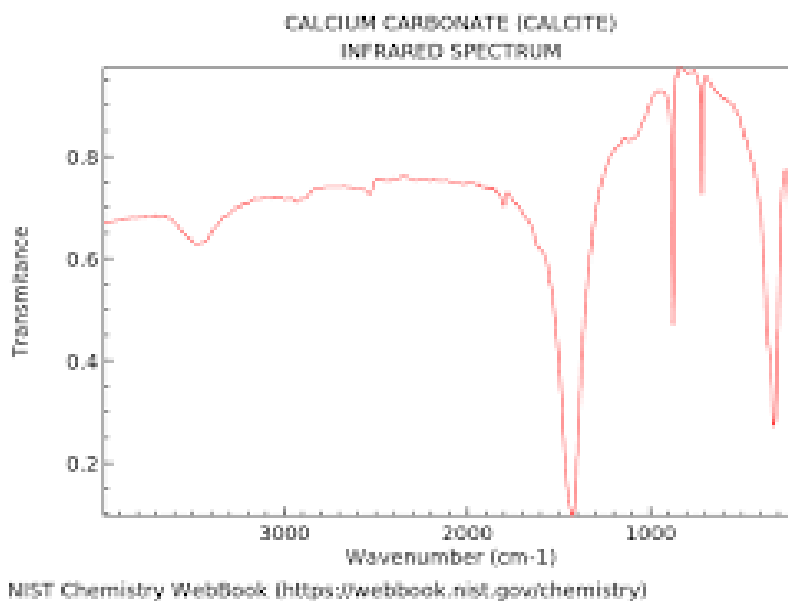
L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des adsorbants préparés. Parmi lesquels, trois bandes caractéristiques du radical  $\text{CO}_3^{2-}$  qui sont  $1473 \text{ cm}^{-1}$ ,  $861 \text{ cm}^{-1}$  et  $712 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. L'apparition d'une bande à

environ de  $1789\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement carbonyle ( $\text{-C=O}$ ) du carbonate de calcium. La bande aux alentours de  $3400\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la molécule d'eau que renferme ce matériau ou à un composé organique qui contient des groupements  $\text{OH}^-$ . Le pic environ  $2400\text{ cm}^{-1}$  attribué au bande d'élongation O-H de  $\text{H}_2\text{O}$  ou phénol. (Coates, 2000).

Les pics  $670\text{ cm}^{-1}$  et  $802,8\text{ cm}^{-1}$  suggèrent l'existence des groupes halogènes (C-X avec  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) et le pic à  $2888,9\text{ cm}^{-1}$  correspondants à la liaison de valence C-H.

La bande large environ  $3350\text{ cm}^{-1}$  est attribuée probablement au molécule d'eau qui renferme les coquilles.

L'interprétation de bande d'absorption dans intervalle  $1490\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$  indique une apparition  $\text{CO}_3^{2-}$ .  $910\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  indique une apparition C-O-C. (DERRICK et al, 2000).



**Figure II-10** : Spectre infrarouge de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ .

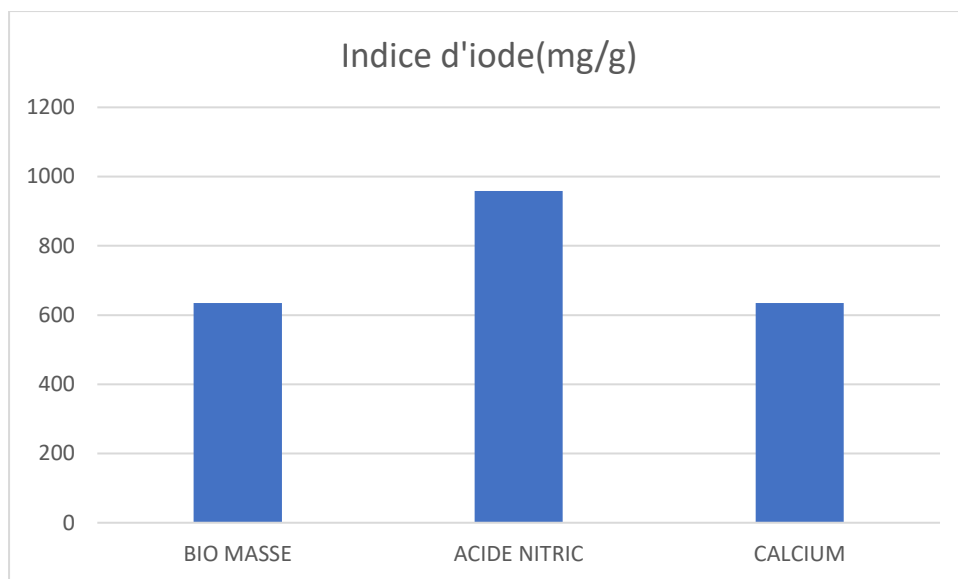
### II-3- Caractérisation de porosité :

#### a. Indice d'iode :

L'indice d'iode donne des informations sur les surfaces des micropores (surfaces internes) accessibles pour les molécules de petite taille et les métaux.

**Tableau II-3** : Valeurs de l'indice d'iode de coquilles d'escargots.

| Echantillon          | CE    | AN    | CC    |
|----------------------|-------|-------|-------|
| Indice d iode (mg/g) | 634.5 | 958.3 | 634.5 |



**Figure II-11 :** Valeurs de l'indice d'iode de coquilles d'escargots.

D'après le tableau et l'histogramme, il est évident que les coquilles d'escargots activées chimiquement avec 5% de l'acide nitrique puis carbonisées à 500°C pendant 03h ont un bon indice d'iode, cela démontre l'importance de l'activation des substrats par les acides( QADEER,2005)

#### b. Indice du bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthioninium, est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés rédox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune( Iqbal, 2008)

**Tableau II-4 :** Caractéristiques physico-chimiques du colorant bleu de méthylène (kannan et Sundaram, 2000)

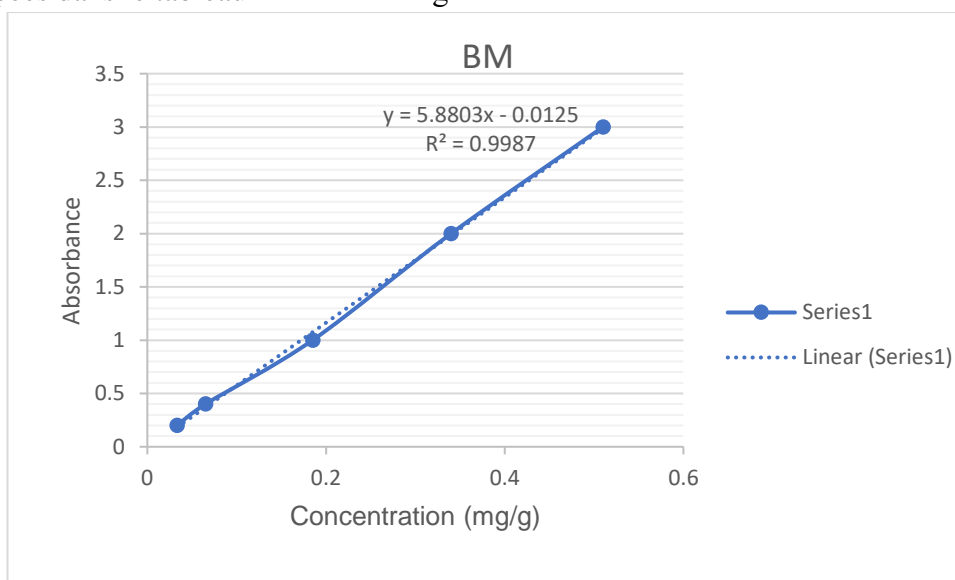
| Nom de colorant       | Bleu de méthylène                                  |
|-----------------------|--|
| Masse molaire         | 319,85 g/mol                                       |
| Formule chimique      | C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S |
| $\lambda_{\max}$      | 668 nm   |
| La structure chimique |  |

En raison de sa taille ( $1,43 \times 0,1 \times 0,40 \text{ nm}^3$ ), le célèbre colorant cationique bleu de méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume mésoporeux des adsorbants. (Pelekani et Snoeyink, 2000). Une solution mère de concentration de  $1200 \text{ mg.L}^{-1}$  de bleu de méthylène a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée sur les différents échantillons (CE, CC et AN).

L'indice du bleu de méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par la coquille d'escargot. Dans notre étude, la norme Chemviron-Carbon company method TM-11a été établie. L'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du bleu de méthylène pendant une durée de 30 minutes avec les adsorbants. (Bestani et al., 2008)

Tout d'abord, une courbe d'étalonnage d'une solution mère du colorant bleu de méthylène a été établie.

Les valeurs de l'indice du bleu de méthylène des coquilles d'escargot *Helix aspersa* sont regroupées dans le tableau II-4 et l'histogramme.



**Figure II-12 :** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

**Tableau II-5:** Valeurs de l'indice du bleu de méthylène.

| Fraction                           | CE    | AN      | CC    |
|------------------------------------|-------|---------|-------|
| Indice du Bleu de méthylène (mg/g) | 299.5 | 299. 57 | 299.5 |

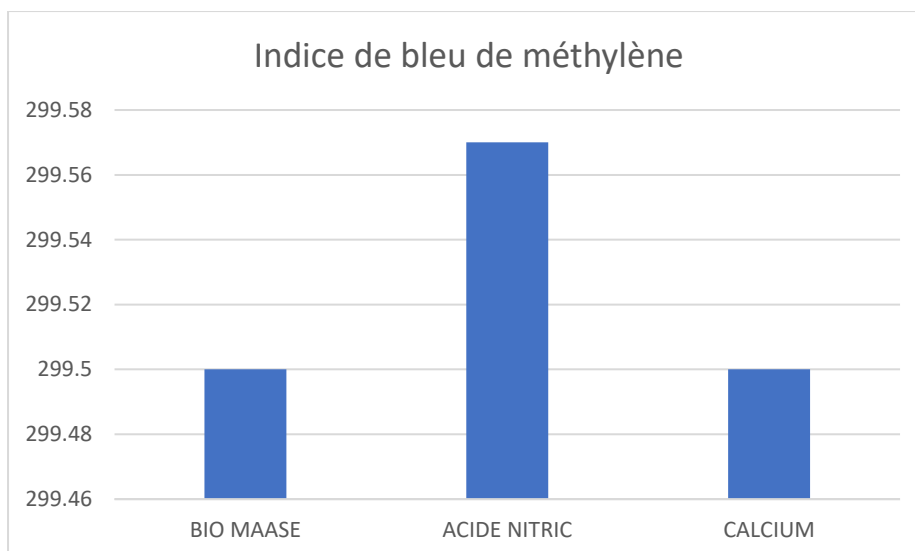


Figure II-13 : Valeurs de l'indice du bleu de méthylène.

## II-4-Application :

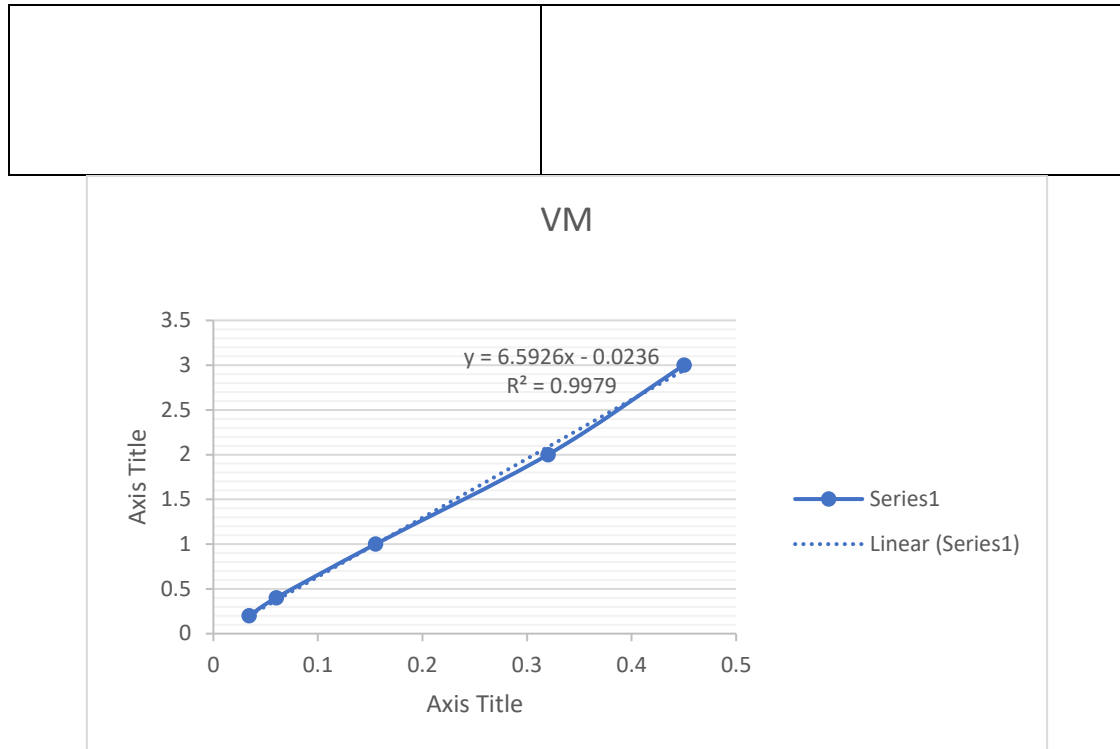
### II-4-1-Adsorption du vert de malachite sur les coquilles d'escargot :

#### h. Vert de malachite :

Le vert de malachite est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la malachite. La toxine chimique vert de malachite (également connue sous le nom de vert d'aniline ou vert de diamant B). Ce colorant est largement utilisé dans l'industrie du papier et du textile pour colorer le nylon, le lin, la soie et le coton. Il est également utilisé largement dans les manipulations chimiques comme indicateur coloré (Suhas, 2007).

II-6 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant vert de malachite (Peters et Freeman, 1991)

| Nom de colorant       | Vert de malachite                                |
|-----------------------|--|
| Masse molaire         | 364,91 g/mol                                     |
| Formule chimique      | C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> |
| $\lambda_{\max}$      | 617 nm   |
| La structure chimique |  |



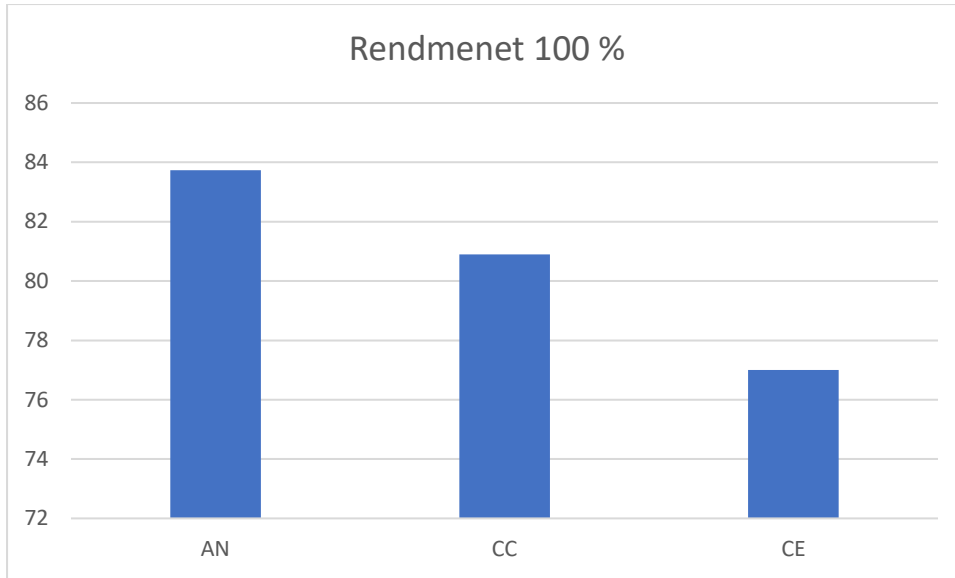
**Figure II-14 :** Courbe d'étalonnage de vert de malachite.

**b. Comparaison entre les trois fractions :**

Pour prendre une idée sur l'effet de l'activation thermo-chimique sur le pouvoir d'adsorption des différents échantillons des coquilles d'escargot *Helix aspersa*, et on basant sur les résultats du pH de point charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) on a choisi un colorant de nature basique qui est le vert de malachite.

L'adsorption a été étudiée en batch (cuve agitée) dans des erlenmeyers agités à 300 tour/min, à température ambiante et au pH du milieu réactionnel. Des filtres en microfibrilles de verre (pores de 1  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisés pour la séparation de la phase liquide et de l'adsorbant par filtration.

Les résultats de cette partie est présentés dans l'histogramme (figure II-15) Il est clair que la fraction activée par 05% de l'acide nitrique donne un bon résultat d'adsorption contre le vert de malachite, suivie par la fraction activée par  $\text{CaCl}_2$  et la biomasse brute des coquilles d'escargot *Helix aspersa*, respectivement.



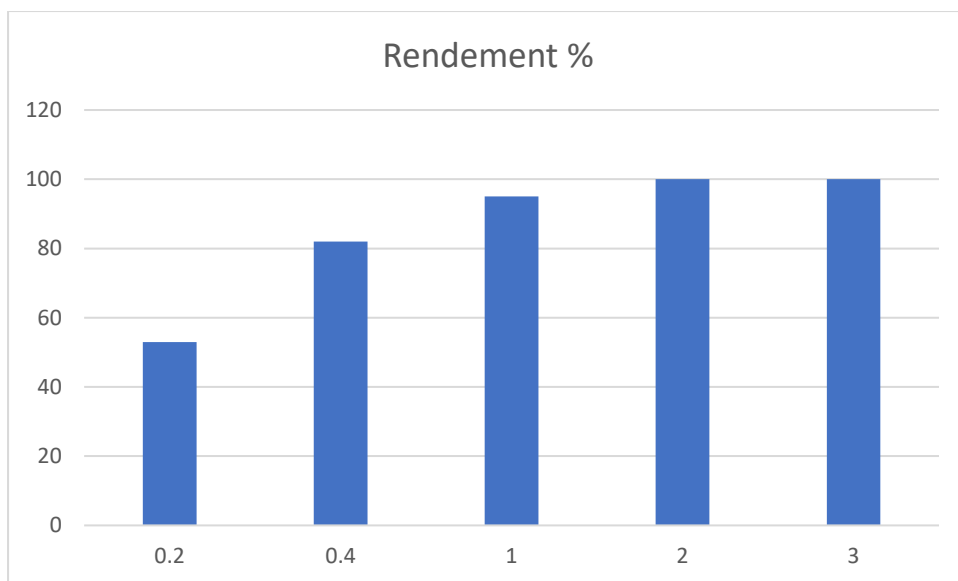
**Figure II-15 :** Adsorption des coquilles d'escargot *Hélix aspersa* (AN, CC et CE) sur le colorant vert de malachite.

**c. Effet de masse de l'adsorbant :**

Cette expérience a pour but d'estimer la masse nécessaire pour éliminer une concentration connue du colorant. Pour aboutir cet objectif, on a préparé 05 solutions du colorant de vert de malachite de même concentration (10mg/l), alors on fixe la concentration de l'adsorbat, le pH et la température du milieu réactionnel et on change la masse ajoutée de l'adsorbant, dans ce cas on a choisi la biomasse des coquilles d'escargot *Hélix aspersa* (CE) juste pour la disponibilité.

Des masses (0.2, 0.4, 1, 2 et 3g) de CE sont ajoutées, respectivement, aux solutions de vert de malachite (volume 20ml, concentration 10mg/l) avec agitation par un barreau magnétique pendant 3h qui permet une bonne mise contact de l'adsorbant avec la solution analysé par spectrophotomètre. Les résultats de cette section sont présentés dans la figure II-16

L'histogramme montre que toutes les masses choisie donnent bon adsorption, mais les résultats idéales sont avec 2 et 03 grammes, respectivement.



**Figure II-16 :** Effet de masse des coquilles d'escargot *Hélix aspersa* sur le colorant vert de malachite.

#### II-4-2-évaluation de l'activité antimicrobienne :

##### a. Activité antibactérienne :

L'évaluation de l'activité antibactérienne a été effectuée contre deux souches de gramme négative qui sont *Escherichia coli* et *Pseudomonas aerogenosa* et une souche de gramme positive qui est *Staphylococcus aureus*.

Nos échantillons montrent une grande efficacité antibactérienne qui atteint pour la souche *Escherichia coli* une inhibition de 95% et 99% pour *Staphylococcus aureus*. L'inhibition contre la souche *Pseudomonas aerogenosa* n'est pas assez évidente à cause probablement pour la résistance de cette bactérie.

Plusieurs travaux ont mis en évidence la grande sensibilité des bactéries Gram + par rapport aux Gram –vis-à-vis des extraits des plantes (Falleh et al., 2008 ; Hayouni et al., 2007) . Ceci peut être attribué à la différence entre les couches externes des bactéries Gram (-) et Gram (+). Les bactéries Gram (-), indépendamment de la membrane des cellules, possèdent une couche additionnelle à la membrane externe, qui se compose des phospholipides et des protéines, cette membrane est imperméable à la plupart des molécules. (Georgantelis et al., 2007). L'hypersensibilité de la souche *Staphylococcus aureus* peut s'expliquer probablement par la sensibilité des bactéries Gram (+) aux changements environnementaux externes, tels que la température et les extraits naturels dus à l'absence de la membrane externe (Balentine et al., 2006).

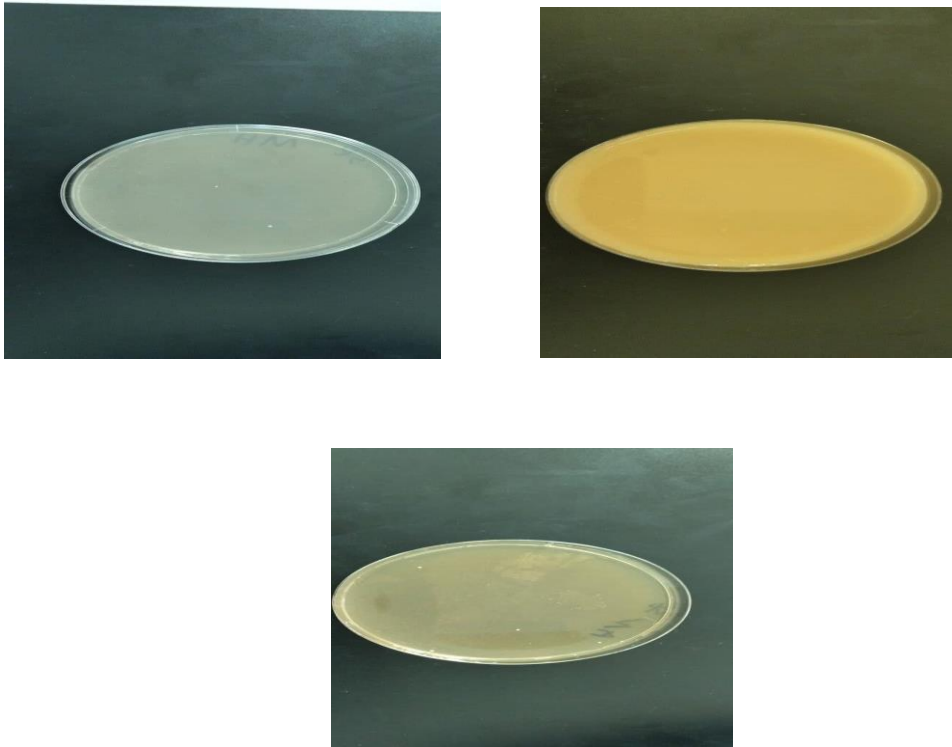


Figure II-17: Inhibition de la souche *Staphylococcus aureus* par (Haut gauche : CE, droite : CC ; bas : Témoin)

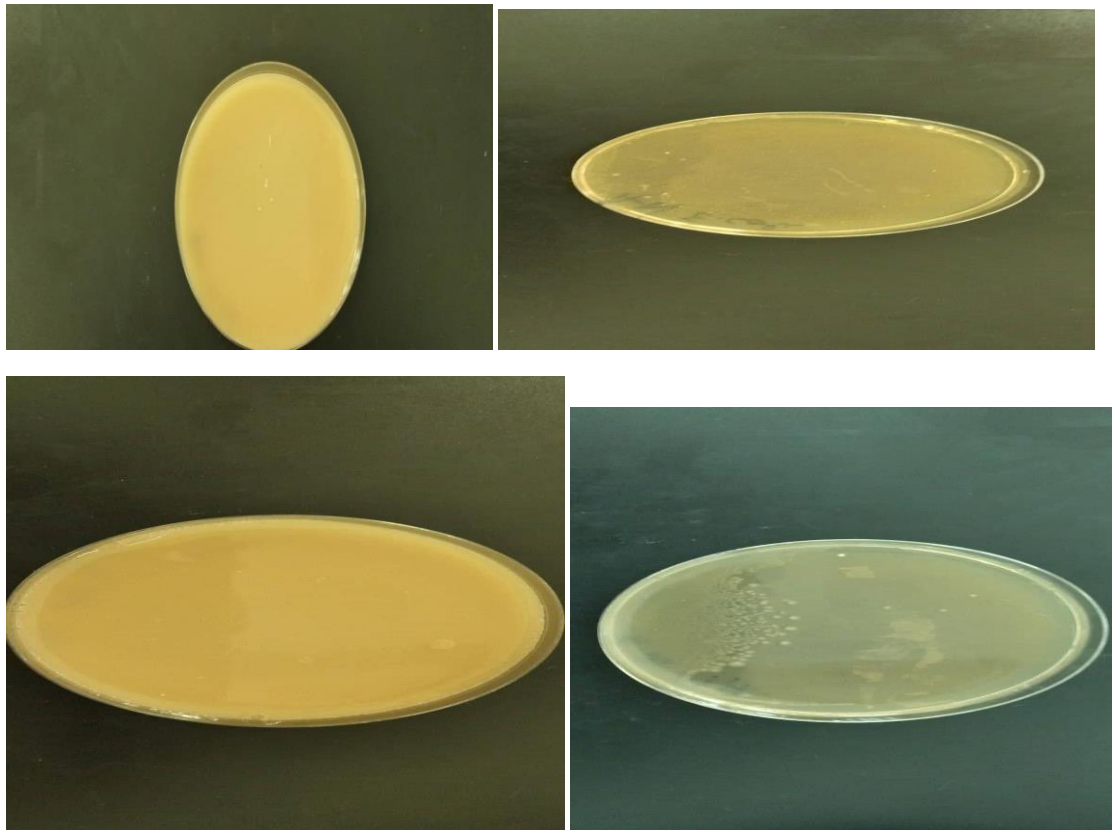


Figure II-18: Inhibition de la souche *Escherichia coli* par (Haut gauche : CE, droite : AN ; bas : gauche : CC, droite : Témoin)

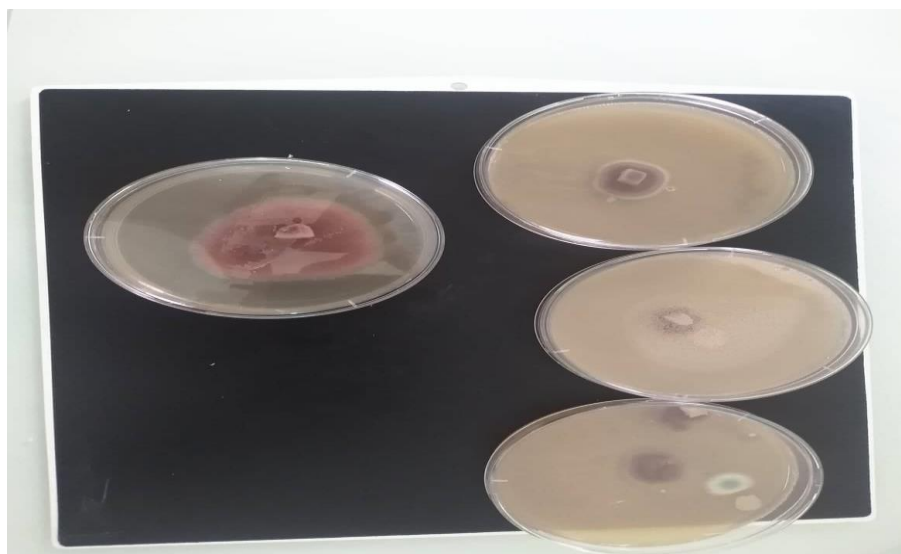
**b. Activité antifongique :**

L'évaluation de l'activité antifongique a été effectuée contre la souche phytopathogène *Fusarium culmorum* et 03 souche du genre *Aspergillus*, les résultats de ce test sont mentionnés dans le tableau II-6 et les figure II-19, II-II-22.

**Tableau II-6:** Diamètre des zones d'inhibition des souches fongiques

| Souche                         | Diamètre de témoin | % d'inhibition<br>CE | % d'inhibition<br>CC | % d'inhibition<br>AN |
|--------------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <i>Fusarium culmorum</i>       | 5.06               | 80.2                 | 60                   | 80.2                 |
| <i>Aspergillus niger</i>       | 7.2                | 37                   | 59                   | 55                   |
| <i>Aspergillus carbonarius</i> | 6.73               | 42                   | 34                   | 20                   |
| <i>Aspergillus flavus</i>      | 6.93               | 14                   | 14                   | 14                   |

Les zones d'inhibition sont maximales contre le *Fusarium culmorum*, des bon résultats sont enregistrés contre *Aspergillus niger* et *Aspergillus carbonarius* et une activité modérée contre la souche *Aspergillus flavus*.



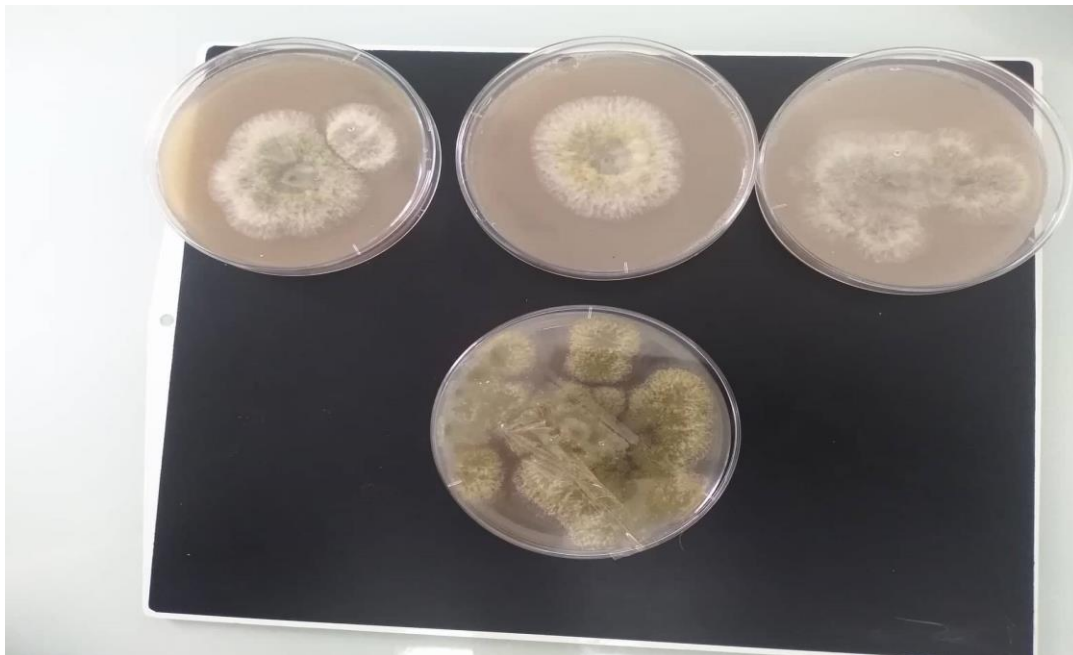
**Figure II-19:** Inhibition de la souche *Fusarium culmorum* (par les coquilles d'escargot (à gauche le témoin, à droite CC, AN, CE, de haut en bas).

Le *Fusarium culmorum* est un champignon présent dans toutes les régions de cultures céréalières du monde et provoque une maladie destructrice qui entraîne non seulement une réduction significative du rendement et une mauvaise qualité des grains, mais également une

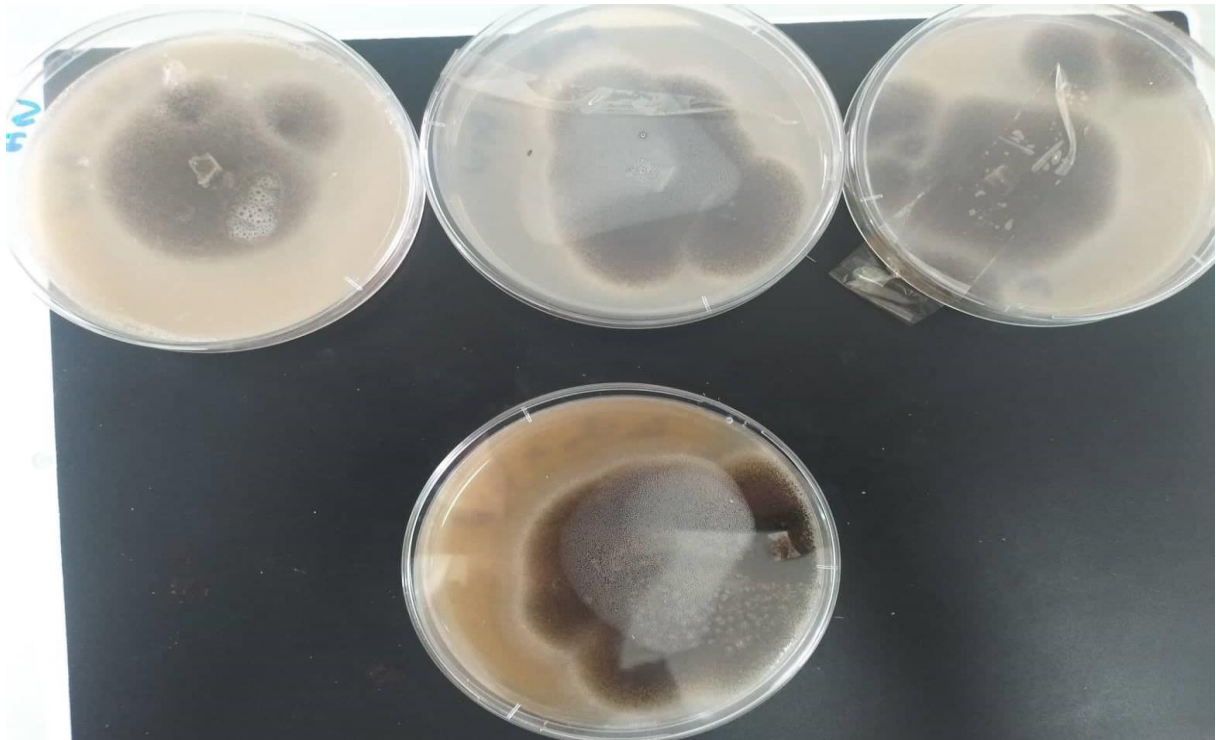
contamination des grains avec diverses mycotoxines (Moreira et al., 2000). Les effets antifongiques des substances extraites des plantes contre ce champignon ont déjà été étudiés

Les champignons phytopathogènes provoquent plusieurs maladies des plantes ce qui induit des pertes de rendement pour de nombreuses cultures économiquement importantes. L'état sanitaire ou le degré de contamination des graines par ces champignons est l'un des indicateurs de la qualité des lots de semences. Ainsi, ces pertes sont estimées en moyenne à environ 20 % par an (Takasaki et al., 1998).

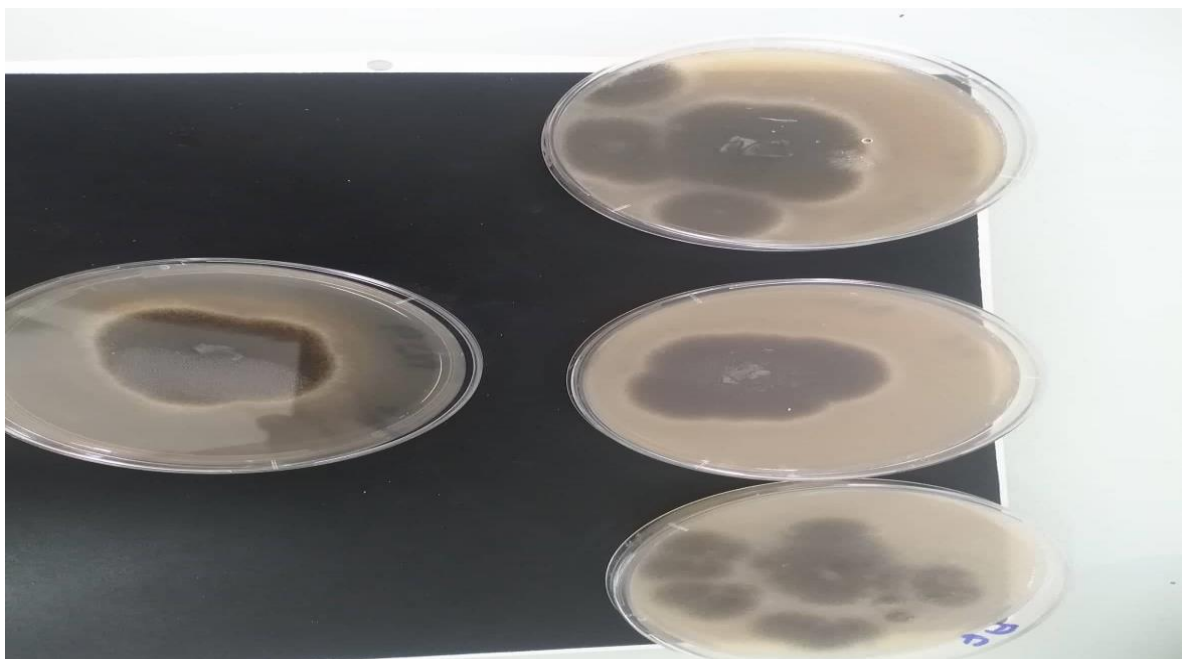
Généralement, et pour palier à ces pertes, les fongicides synthétiques sont utilisés comme principaux moyens de lutte, mais la multiplication des applications de ces produits chimiques pose de sérieux problèmes de rémanence et peut donner lieu à des effets biologiques indésirables sur les écosystèmes (Moreira et al., 2000). La recherche d'alternatives conviviales et respectueuses pour l'environnement est la solution la plus souhaitée. Ainsi, le recours aux ressources naturelles est alors l'une des solutions les plus intéressantes à explorer (Hernandez et al., 2000).



**Figure II-20 :** Inhibition de la souche *Aspergillus Niger* (par les coquilles d'escargot (à bas le témoin, à droite CC, AN, CE, gauche))



**Figure II-21 :** Inhibition de la souche *Aspergillus carbonaris* (par les coquilles d'escargot (à Base le témoin, à droite CC, AN, CE, gauche))



**Figure II-22 :** Inhibition de la souche *flavus* par les coquilles d'escargot (à gauche le témoin, à droite AN, CE, CC, de haut en bas)

**Conclusion**

## Conclusion

Le présent travail a permis de mettre en évidence l'effet adsorbant et l'activité antimicrobienne des coquilles d'escargot *Hélix aspersa*. Trois différents échantillons ont été élaborés : la biomasse brute (CE), la biomasse activée chimiquement par 05% de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) puis thermiquement à 500°C pendant 03heures (AN) et la biomasse activée thermiquement pendant 1.5heure puis chimiquement par 25% de chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub> (CC).

Les rendements de préparation allant de 72 pour AN jusqu'à 98.6% pour CC avec une perte de masse « burn-off » variante entre 1.4 jusqu'à 28%. En effet, généralement, la surface des matériaux déterminée par adsorption de BM (S<sub>BM</sub>) augmente avec l'augmentation du «burn-off ».

Les valeurs montrées que les p<sub>H</sub>P<sub>ZC</sub> pour les différents échantillons sont très similaires et ont un chiffre environ 8 qui signifie un milieu basique.

Les analyses thermogravimétriques et la spectroscopie IRTF montre que les coquilles d'escargot *Hélix aspersa* caractérisent par une stabilité thermique et ont des groupements fonctionnels semblables du carbonate de calcium.

La caractérisation de porosité montre que l'indice d'iode de nos matériaux varie entre 634.5 pour CE et CC et 958.3 pour AN ; ces chiffres sont mieux des valeurs de celles de biochar. La même chose pour l'indice du bleu de méthylène.

L'étude de l'effet adsorbant des coquilles d'escargot *Hélix aspersa* a montré qu'ils présentent un très bon biosorbant contre le colorant vert de malachite et dans l'autre côté le test de l'activité antimicrobienne montre une activité bactéricide contre les souche de gramme négative *Echerichia coli* et de gramme positive *Staphylococcus aureus* mais on a pas enregistré une inhibition contre la souche de gramme négative *Pseudomonas aeregiosa* probablement à cause de la résistance de cette souche.

L'évaluation de l'activité antifongique contre le *Fusarium clomorum* et trois souches fongique de genre *Aspergillus* montre que ces coquilles ont une activité fongicide contre le *Fusarium clomorum* et une inhibition importante pour les souches *Aspergillus*. Cela est très important pour la lutte contre les germes phytophagènes par des bioressources.

La prise de conscience de l'utilisation abusive des pesticides en agriculture et de leurs méfaits sur l'environnement a incité des études sur le développement des méthodes alternatives telles que la culture biologique, l'utilisation des extraits botaniques et des huiles essentielles dans la protection des plantes C'est dans cette perspective que ce travail se propose.

Les résultats obtenus lors de ces recherches étant relatifs aux concentrations utilisées, les aboutissements de notre travail constituent une première étape de la recherche des traitements de contrôle alternatif et respectueux de l'environnement, contre les maladies fongiques des céréales d'automne. Cette étude sera complétée par d'autres qui vont préciser la CMI et la CMB. Ce travail pose beaucoup de questions fondamentales qui demandent encore des études très approfondies.

**REFERENCE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## Références bibliographiques

1. **Allen, S. (1996).** Types of adsorbent materials. Dans : Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, MCKAY G. (éd.), CRC Press, Boca Raton, États-Unis, ( chap. 5, pp. 59-97.
2. **Alténor, S.(2008).** Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences exactes et naturelles. Guadeloupe: Université des Antilles et de la Guyane, 187 p.
3. **Ameziane, N., Boubaker, H., Boudyach, H., Msanda, F., Jilal, A., and Ait Benaoumar, A. (2007).** Antifungal activity of Moroccan plants against citrus fruit pathogens. *Agron. Sustain. Dev.*, 27: 273-277.
4. **Ashlee, J., Michael, j., Timothy, C., Wang, Ana E., . Platero-Prats,**
5. **Askarne, L., Talibi, L., Boubaker, H., Boudyach, E.H., Msanda, F., Saadi, B., Serghini, M.A. and Ait Ben Aoumar, A. (2012).** In vitro and in vivo antifungal activity of several Moroccan plants against *Penicillium italicum*, the causal agent of citrus blue mold. *Crop Prot.*, 40: 53-58.
6. **Auckenthaler, A., Huggenberger, P.( 2003).** Pathogen Microorganismen in Grund- und Trinkwasser, Birkhauser Verlag. Bâle Boston Berlin.
7. **Auta, A., Hameed, B. (2014).** Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, 237, p : 352–361
8. **Balentine, C.W., Crandall, P.G., O'Bryan, C.A., Duong, D.Q., Pohlman, F.W. (2006).** L'application pré- et post-broyage du romarin et ses effets sur l'oxydation et la couleur des lipides pendant le stockage du boeuf haché. *Rencontrez les sciences*. 73 : 413-421.
9. **Barker, G.M. (2001) .** La biologie des mollusques terrestres. CAB Oxon, Wallingford, Royaume-Uni. International,
10. **Batra, R., Charizanis, K., Swanson, M. (2010).** Partenaires dans le crime : transcription bidirectionnelle dans la maladie microsatellite instable. *Hum Mol Genet* 19(R1):R77-R82
11. **Belhaouari, B., (2012) .** Etude écotoxicologique chez un gastéropode marin *Osilinus tubinatus* (Born, 1780) dans le littoral algérien occidental. Thèse de Doctorat de l'université d'Oran.

12. **Benfield, L. D., Judkins, J.F., Weand, B. L., (1982).** Process chemistry for water and wastewater treatment Prentice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J).
13. **Bestani, N., Benderdouche, B., Benstaali, M., Belhakem, A. (2008).** Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology*, 99 8441– 8444
14. **Bestani, N., Benderdouche, B., Benstaali, M., Belhakem, Ben Mansour, O., Boughzala, D., Dridi, D., Barillier, L. (2012).** «< Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement >>. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24, 3 (2011) 209-238
15. **Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., Tsiridis, V., (2006),** "Décoloration photocatalytique et dégradation des solutions de colorants et des eaux usées en présence de dioxyde de titane", *J. Hazardous Materials* 136, p : 85- 94.
16. **Chan, W., Cheung, G.(2008).** Adsorption des colorants acides par le carbone dérivé du bambou *Journal ESEVIER. Dessalement* 218 304-312
17. **Chawki Djelloul. (2014).** experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Université Mohamed Khiderde Biskra.
18. **Cheremisinoff, N.P. (2002).** Manuel des technologies de traitement de l'eau et des eaux usées. Butterworth Heinemann, Boston.
19. **Chitour, E.(2004).** Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide solide. Tome 2, O.P.U (Alger)
20. **Christie, M.(2007).** Color Chemistry, A Brief Historical Perspective, RSC
21. **Coates, J.(2000).** Interpretation of infrared spectra, a practical approach, in: R.A, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 150, p.1081-1103
22. **Dahri, M., KoohR. and Lim, B.L. (2016).** Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) Seed as an Adsorbent, *American Chemical Science Journal*, 15(2), p: 1-12.
23. **Derrick, K., Michèle, R., Dusan, Stulik., jambes, M. Landry.(200).** Infrared spectroscopy in conservation science. Getty Publications, (2000), p 194.
24. **Diao, Y., Walawender, W., et Ventilateur, L. (2002).** Charbons actifs préparés à partir de l'activation à l'acide phosphorique du sorgho grain. *Bioresour Technol*, 81(1) : p. 45 52
25. **El Azzouzi, M. (1999).** Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état

26. **Erincin, D., Sinag, A., Misirlioglu, Z., Canel, M. (2005).**Caractérisation de la combustion et de la gazéification au CO<sub>2</sub> de chars provenant de mélanges de charbons bitumineux de Zonguldak (Turquie) et australiens. Conversion et gestion de l'énergie. vol. 46 (17), p. 2748
27. **Falleh, H., Ksouri, R., Chaieb, K., Karray-Bouraoui, N., Trabelsi, N., Boulaaba, M., Abdelly, C. (2008).** Phenolic composition of *Cynara cardunculus* L. organs, and their activités biologiques .C. R. Biologies. 331 : 372-379
28. **Farhan, A.M., SalemN.M., Ahmad A.L. and AwwadA.M. (2012).** Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Heavy Metals by *Ceratonia Siliqua* Bark, American Journal of Chemistry, 2(6), p : 335-342.
29. **Frank, T., Thierry, K. (2012).** Etude des performances des charbons actifs préparés à partir de biomasses tropicales pour l'élimination du chrome et diuron en milieu aqueux. Mémoire de master en environnement option assainissement. 2iE, Burkina Faso, 79 p.
30. **Georgantelis, D., Ambrosiadis, I., Katikou, P., Blekas, G., Georgakis, S A. (2007).** Effet de l'extrait de romarin, du chitosane et de l'a-tocophérol sur les paramètres microbiologiques et l'oxydation des lipides des saucisses de porc fraîches stockées à 4 °C. Rencontrez les sciences. 76 : 172-181
31. **Gode, F., Pehlivan, E. (2003).** Une étude comparative de deux résines échangeuses d'ions chélatantes pour l'élimination du chrome (III) d'une solution aqueuse, J. Hazard. Mater, 100, p : 231-243.
32. **Gokce, y. (2014).** " Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol." Applied Surface Science 313 : p 352-359.,
33. **Gomez-serrano. (2005).** Activité de l'acide phosphorique, préparation de charbons actifs par activation chimique de l'acide phosphorique.Étude de la microporosité et dimension fractale; Journal ESEVIER Matériaux Lettres 59 846 à 853.
34. **Gulkaya, I., Surucu. G. A., Dilek F. B.(2006).** Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dye waste. J. Hazardous Materials, 136, p : 763-769.
35. **Gupta V.K., Mittal A., Jharec D. and Mittal J. (2012).** Batch and bulkremoval of hazardouscolouring agent Rose Bengal by adsorption techniques usingbottomash as adsorbent, RSC Adv., 2, p: 8381–8389
36. **Haldar, J., Weight, A.K., Klibanov, AM.(2007).** Préparation, Applicationand Testing

- of Permanent Antibacterial and Antiviral Coatings. *Nature Protocols* 2007; 2(10):2412-7.
37. **Hayouni, E.A, Abedrabba, M., Bouix, M., Hamdi, M., (2007).** Les effets des solvants et de la méthode d'extraction sur le contenu phénolique et les activités biologiques in vitro des fruits tunisiens de *Quercus coccifera* L. et *Juniperus phoenicea* L. extraits. *Chimie alimentaire*. (dans la presse).
38. **Hedi Ben Mansour., Oualid Boughzala., dorra Dridi., Daniel Barillier., Leila Chekir-Ghedira., Ridha Mosrati. (2011).** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau*, Volume 24, numéro 3, 2011
39. **Hernandez, N.E., Tereschuk, M.L., Abdala L.R. ( 2000) .** Activité antimicrobienne des flavonoïdes dans les plantes médicinales de Tafi del Valle (Tucumán, Argentine). *Tourillon d'Ethnopharmacologie*, 73, 317-322.
40. **Hicham El Bakouri. (2006).** Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc) 299.5 299
41. **Ioannidou, Ô., Zabanistou, A. (2007).** Résidus agricoles comme précurseurs de
42. **Iqbal Ahmad., Farrukh Aqil.(2000).** , *New Strategies Combating Bacterial Infection*, John Wiley & Sons, 2008). Pelekani C, Soyinka V.L., Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon*, p.1423- 1436
43. **JIS, Z. 2801 (2000):** Antimicrobial Products -Test for Antimicrobial Activity and Efficacy 2000.
44. **Kannan, N.,Sundaram, M.(2001).** Cinétique et mécanisme d'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur divers carbones - étude comparative. *Teintures et Pigments*. 51p : 25-40.
45. **Karena W., Chapman, Joseph, t., Hupp, and Omar K. Farha, (2015).** High Efficiency Adsorption and Removal of Selenate and Selenite from Water Using Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (23).
46. **Kaustubha, M., Das, D., BISWASOU, M.N. (2005).** Adsorption de phénol à partir de solutions aqueuses à l'aide de charbons actifs préparés à partir de sciure de *Tectona*

- grandis par activation au  $ZnCl_2$ , Chemical Engineering Journal vol 115 p : 121-131
47. **Kim, y., Bae, j., ParkH., Suh, J.K., You, Y.W. and ChoiH. (2016).** Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics, Water Res., 101, p: 187-194
  48. **Kushwaha, A., Gupta N., Chattopadhyaya, A. (2011).** Removal of cationic methylene bleu and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucuscarota*, Journal of Saudi Chemical Society.
  49. **LABORDE, J P. (2000).** Eléments d'hydrologie de surface, Université de Nice - Sophia Antipolis
  50. **Larba, R.(2014) .** Biosurveillance de l'environnement dans la région Est mesure de biomarqueurs chez *Hélix aspersa* et corrélation avec les caractéristiques physico chimiques des sols. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba
  51. **Limousin, G., gaudet, J.-P., Charlet., L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M. (2007).** Isothermes de sorption : bilan sur bases physiques, modélisation et mesure", Applied Geochemistry, 2 , p. 294-275.
  52. **Lopez, V., Ramon, F.,Stoekli, C.,Moreno-Castilla et F. Carrasco Marin.(1999).** On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon 37, 1215-1221
  53. **Mbaye, G. (2014) .** Développement de charbon actif à partir de biomasse lignocellulosique pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat en technologie de l'Eau, de l'Energie et de l'Environ
  54. **Mekaoui, M. (2001).** Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. These d'état
  55. **Meziane, K., Allaili, H., Kerfouf, A.( 2013) .** Impacts des actions anthropiques sur la biodiversité de la faune malacologique sur les zones humides côtières de la côte ouest algérienne (cas des substrats durs). Université Djillali Liabès Sidi Bel Abbès, Faculté des sciences de la nature et de la vie, Département des sciences de l'environnement
  - Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (**MATE**), (**2010**). Sconde communication nationale de l'Algérie sur les changements climatiques à la CCNUCC. problèmes environnementaux. Contrôle alimentaire, 9 : 211 – 215
  56. **Minkova, S.,Marinov, R., Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov.(2000).** Traitement thermochimique de la biomasse dans un flux de vapeur ou dans un mélange de vapeur et de dioxyde de car nement. 2iE, Burkina Faso, 215 p.

57. **Moreira, M.R., Ponce, A.G., Del Valle, C.E., Roura, S.I. (2005).** Paramètres inhibiteurs des huiles essentielles pour réduire un agent pathogène d'origine alimentaire. *Température de l'eau de sortie*, 38 : 565-570.
58. **Munthali, M.W., Johan, E., Aono, H., Matsue, N.(2015).** Cs and Sr adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive2 decontamination, *Journal of Asian Ceramic Societies* Volume 3, Issue 3.
59. **Nomanbha, Y., Palanisamy, K..(2005).** Removal of heavy metal from industrial waste using chitosan coated oil palm shell charcoal, *Electron. J. Biotechn* 8, (2005) 43-53.
60. **Oudahmane,T., Hamdi, F. (2003).** Elimination de la pollution azotée et phosphatée par un procédé mixte (Lit bactérien et bous activées) et traitement mixte (biologiques et physico chimiques).
61. **Ousmaila, S., Adamou, Z., Ibrahim, D. , Ibrahim, N.( 2016) .** Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 041: 59-67
62. **Peters, A., Freeman, H. (1991).** Chimie des couleurs. La synthèse de désignation de colorants et pigments organiques. Elsevier, Amsterdam
63. production de carbone, *Renew, Sustain, Energy Rev*, 11, 1966-2005.
64. **Qadeer, S., Akhtar, S.(2005).**Kinetics study of lead ion adsorption on active carbon, *Turk. J. Chem* 29, 95-99
65. **Rafatullaha,M., Sulaimana, R.,Hashima, A.Ahmad. (2010).**« Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents » : A review ; *Journal of Hazardous Materials* 177, 70-80 (2010)bone. *Technologie de traitement du carburant*, 62, 45-52
66. **Rodier, J.(2009) .** L'analyse de l'eau Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eau de mer: 9ème édition. Dunod. Paris.
67. **Saint Charles,D. (2015).** Etude du pouvoir adsorbant des oxy-hydroxydes de fer déposés sur un support naturel, thèse de doctorat, université Lille I France.
68. **Sarah Khirani. (2007).**Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption / échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse
69. **Scrano, L. (1997).** Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). [93] Perrat C. (2001). Devenir des pesticides dans les sols: Validation des méthodes.

70. **Servais, P., Passerat, J.(2009).** Antimicrobial resistance of fecal bacteria waters of the Seine river basin (France). *Science of the Total Environment*. 408 P: 365-372.
71. **Shour, J. (1990).**Colorant et auxiliaires. *Chimie organique et propriétés d'application*. Colorant BTTG Shirley.Société des teinturiers et coloristes. Angleterre 1
72. **Solozhenko, E., Soboleva, N., Goncharuk, V. (1995),** Decolorization of azodye solutions by Fenton'soxidation. *Eau Res*, 29
73. **Suhas, P.J.M., Carrot., M.M., ,Carrott., R. (2007).** Lignine from Natural adsorbent to 76ctivates Carbone. *Bio. Technal.* 98, p. 2301-2312
74. **Takasaki, M., Yamauchi, II, Haruna, M., Konoshima, T. (1998) .**Nouveaux glycosides d'Ajuga decumbens. *Journal des produits naturels*, 61, 1105-1109.
75. **Tan I. A. W., Ahmad A. L., Hameed B. H.(2009).**adsorption isotherms, kinetics, thermodynamicsand desorption studies of 2,4,6-trichorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazourdous Materials* 164, 473-482,
76. **Thim, G. (2011).**Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocadokernel seeds, *Chem. Eng. J.* 174 49-57
77. **Urbain Paul, G., Koffi Marcellin, Y., Brou Lazare, Y.,Aka Marcel K., Donourou D., Albert, T. 2015.** Adsorption du benzo(a)pyrène sur du charbon activé à base de coques de coco provenant de Côte d'Ivoire. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 9(5): 2701-2711
78. **Venkataraman, K, (1998).** La chimie analytique des colorants synthétiques, Laboratoire national de chimie, Poona, Inde ISBN 0-471-90575-5.
79. verte - Le répertoire mondial de la technologie environnementale2. html juin (2004).
80. **Welham, A. (2000).** The theory of dyeing(and the secret of life), *.J.Soc. Dyers Colour*, 116, p :140-143.
81. York.
82. **Zaafour, M. (2014) .** Étude écophysiologique de la reproduction de l'escargot terrestre Petit Gris (*Helix aspersa aspersa*, *Gastropoda: Stylommatophora; Helicidea*) dans la région Nord-Est d'Annaba Algérie. Thèse doctorat en sciences. Spécialité: Biologie animale. Université Badji Mokhtar -Annaba- Algérie
83. **Zawlotzki, E. (2004).** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La-Vallée