

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de M'sila

Faculté des Sciences

Département de Chimie

N°:



Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option: Chimie de l'environnement

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme

De

Master Académique en Chimie de l'Environnement

Par :

M^{me}. NASRI Nada & M^{elle}. BELHAJ Fatima

Thème

**Utilisation du Chitosane et du biocomposite à base de la
Chitosane dans la Dépollution des eaux**

Soutenue le Dimanche 23 Juin 2024

Devant le jury composé de :

M^r. MELOUKI Azzedine

Président

Université de M'sila

M^r. BOULEGHLEM Hocine

Rapporteur

Université de M'sila

M^r. BAHLOULI Ahmed

Examineur

Université de M'sila

M^r. DJEMIAT Djamaledine

Examineur

Université de M'sila

Année Universitaire : 2023/2024

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de M'sila

Faculté des Sciences

Département de Chimie

N°:



Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme

De

Master Académique en Chimie de l'Environnement

Par :

M^{me}. NASRI Nada & M^{elle}. BELHAJ Fatima

Thème

**Utilisation du Chitosane et du biocomposite à base de la
Chitosane dans la Dépollution des eaux**

Soutenu le Dimanche 23 Juin 2024

Devant le jury composé de :

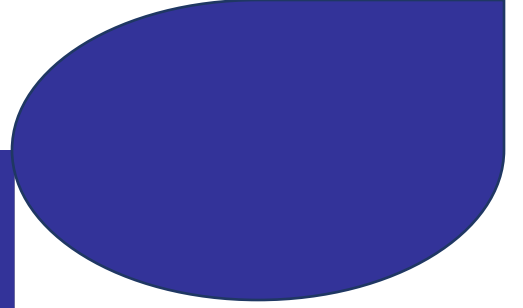
| | | |
|--------------------------------------|------------|----------------------|
| M ^r . MELOUKI Azzedine | Président | Université de M'sila |
| M ^r . BOULEGHLEM Hocine | Rapporteur | Université de M'sila |
| M ^r . BAHLOULI Ahmed | Examineur | Université de M'sila |
| M ^r . DJEMIAT Djamaledine | Examineur | Université de M'sila |

Année Universitaire : 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ
كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ أَنْفَاقًا يُؤْمِنُونَ

صدق الله العظيم



Remerciement

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.

*La première personne que nous tenons à remercier est **Mr. BOULEGHLEM Hocine** d'avoir accepté de nous encadrer et qui a su nous laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de notre recherche, tout en y gardant un œil critique et avisé .merci pour votre rigueur scientifique et vos conseils toujours judicieux et aussi d'avoir eu la patience de corriger notre mémoire et de nous avoir responsabilisée du début jusqu'à la fin de notre travail.*

Nous adressons également nos sincères remerciements à tous les officiels et au comité de jugement

*Nous remercions **Mr. MELOUKI Azzedine** , le président du jury c'est un honneur pour nous, et **Mr. BAHLOULI Ahmed** et **Mr. DJEMIAT Djamaleddine**. D'avoir acceptés d'examiner notre travail.*

Nous remercions également nos professeurs de l'Université de M'sila

Pour la qualité de l'enseignement de ces dernières années.

Un merci spécial pour nos camarades et amis (es) qui ont participé de près ou de loin pour accomplir notre recherche.

Dédicace

Tous les mots ne sont pas capables d'exprimer la gratitude, l'amour et le respect.

Confession, c'est simple : je dédie ce souvenir de fin de cours à :

*À mon cher et bien-aimé père : Aucune sincérité ne peut exprimer l'amour,
Le dévouement et le respect que j'ai toujours pour toi. Ce travail et ses fruits
Pour les sacrifices que vous avez faits pour mon éducation et ma formation*

Toutes ces années.

*À ma mère qui m'a toujours comblé d'amour, merci
Ma chère maman pour tout ce que tu as fait pour moi.*

À mes sœurs et frères

Merci à tous ceux qui ont contribué à ce projet.

Tous mes proches, mes chers amis

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents ; Nasri Nourddine, Salem Rebiha

À ma sœur Asma, Hajer, Khadija, Meriem

A mon marie Naseri Mouloud

À mes tantes et mes cousins ;

À tous mes amis(es) et mes camarades de promotion.

Tous mes proches, mes chers amis

Nada Nasri

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents ; Belhadj Fayçal, Belhadj Khalissa

À mes grands-mères ; Doumir Zohra, Belhadj Fatiha, Toumi Aicha

À mes deux grands-pères ; Belhadj Mouhamed, Belhadj Belkacem

À ma sœur Zohra et Sara

À mes frères Mouhamed et Abdallah ;

À mes tantes et mes cousins ;

À tous mes amis(es) et mes camarades de promotion.

Tous mes proches, mes chers amis

Fatima Belhadj

Résumé

L'eau est considérée comme une source essentielle de vie. Sans elle, la nature de la vie est perturbée. C'est pourquoi nous tenons à le préserver, à le protéger de la contamination et à le traiter s'il est contaminé. Nous constatons récemment beaucoup de pollution de l'eau, et cela est dû à plusieurs raisons, notamment au grand nombre d'usines et aux rejets de saletés...etc. , qui conduisent au phénomène de désertification et de sécheresse. C'est pourquoi nous avons eu recours à des biopolymère et des nanocomposites pour le traiter.

Le chitosane et l'argile sont des matériaux de traitement de l'eau et nous les avons utilisés dans cette recherche, de plus, nous avons remarqué à quel point le chitosane est bénéfique pour filtrer l'eau. Le chitosane, ajouté avec une concentration de 0.7mg/L à une eau neutre (pH= 7) qui contient 0.2 g d'argile sodique, garanti une très bonne réduction de la turbidité (195.37 $\mu\text{s/cm}$). Enfin, le résultat obtenu, du chitosane/argile présentent des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis les polluants ciblés (bleu de méthylène), en plus donne un meilleur rendement par rapport l'argile seule.

Les résultats obtenus prouvent que le chitosane/Argile sodique est plus efficace que le chitosane libre et/ou l'argile libre.

Mots Clés : Argile, biopolymère, Chitosane, **bleu de méthylène**, traitement de l'eau, polluants.

المخلص :

يعتبر الماء مصدراً أساسياً للحياة. وبدونها تتوقف طبيعة الحياة. ولهذا نريد الحفاظ عليها وحمايتها من التلوث وعلاجها من تلوثت. نشهد في الآونة الأخيرة تلوثاً كبيراً للمياه، ويرجع ذلك إلى عدة أسباب منها كثرة المصانع وتصريف الأوساخ... الخ، مما يؤدي إلى ظاهرة التصحر والجفاف.

ولهذا السبب استخدمنا البوليمرات الحيوية والمركبات النانوية لمعالجتها. الكيتوزان والطين هما من مواد معالجة المياه وقد استخدمناهما في هذا البحث، علاوة على ذلك، لاحظنا مدى فائدة الكيتوزان في تصفية المياه.

الكيتوزان، المضاف بتركيز 0.7 ملجم/لتر إلى الماء المعتدل في الحموضة (القوة الهيدروجينية = 7) والذي يحتوي على 0.2 جم من طين الصودي، يضمن تقليلًا جيدًا جدًا في التعكر (195.37 ميكروثانية/سم).

أخيراً، النتيجة التي تم الحصول عليها هي أن الكيتوزان/الطين يمثل مواقع امتصاص فعالة فيما يتعلق بالملوثات المستهدفة (الميثيلين الأزرق)، بالإضافة إلى ذلك يعطي عائداً أفضل بإضافة الطين وحده.

أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن طين الكيتوزان/الصودي أكثر فعالية من الحرة الكيتوزان و/أو الطين منفردا .

الكلمات المفتاحية: الطين، البوليمر الحيوي، الكيتوزان، أزرق الميثيلينو، معالجة المياه، الملوثات.

Abstract

Water is an essential source of life. Without it, the nature of life stops. That's why we want to preserve it, protect it from pollution, and treat it if it's contaminated. Recently, we are witnessing significant water pollution, due to several reasons, including the large number of factories, the discharge of dirt, etc., which leads to the phenomenon of desertification and drought.

That's why we used biopolymers and nanocomposites to treat it. Chitosan and clay are water treatment materials and we used them in this research. Moreover, we noticed how useful chitosan is in filtering water.

Chitosan, added at a concentration of 0.7 mg/L to moderately acidic water (pH = 7) containing 0.2 g of soda clay, ensures a very good reduction in turbidity (195.37 μ S/cm).

Finally, the result obtained is that chitosan/clay represents effective adsorption sites with respect to the target contaminants (methylene blue), and additionally gives a better yield with the addition of clay alone.

The results obtained proved that the chitosan/sodium clay is more effective than free chitosan and/or clay alone.

Keywords: clay, biopolymer, chitosan, methylene blue, , water treatment, pollutants.

Liste des abréviations

STEP : Station d'épuration des eaux usées

ERU : Eaux résiduaires urbaines

K: Constatant de la biodégradabilité

HPA : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

MES : Matières en suspension

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biochimique en oxygène

NTK : Azote total de Kjeldahl

CE : Conductivité Électrique

SAR : Rapport d'adsorption du sodium

MS : Matière sèche

MVS : Matière volatile en suspension

DSDS : Direction de la santé et du développement social

JORA : Journal officiel de la république algérienne

MOS : Organisation mondiale de la santé

ONA : Office National d'Assainissement

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 Charbon actif | 16 |
| Figure 2 Les différents types d'argile | 17 |
| Figure 3. Organigramme des différentes familles de biopolymères[2]..... | 23 |
| Figure 4. Structure chimique du chitosane..... | 28 |
| Figure 5. Procédés d'obtention de chitine et de chitosane[14-16] | 29 |
| Figure 6 . Argile verte de Tarmount (M'sila) | 40 |
| Figure 7. Structure chimique de Bleu de méthylène | 41 |
| Figure 8. Prétraitement des carapaces de crevettes | 43 |
| Figure 9. Les étapes d'extraction de la chitine et du chitosane..... | 43 |
| Figure 10. Déminéralisation des carapaces de crevettes par HCl 2N. | 44 |
| Figure 11. Étape de déprotéinisation des carapaces de crevette par NaOH 1N. | 45 |
| Figure 12. Blanchiment des carapaces de crevette par l'eau oxygénée. | 45 |
| Figure 13. Préparation du chitosane « désacétylation » de la chitine | 50 |
| Figure 14. Argile verte de Tarmount (M'sila) | 50 |
| Figure 15. Traitement de l'argile | 50 |
| Figure 16. Poudre de chitine obtenue à partir de carcasse de crevettes | 57 |
| Figure 17. Spectre FTIR de la chitine obtenue à partir de la carcasse de crevettes | 58 |
| Figure 18. Poudre de chitosane obtenue à partir de carcasse de crevettes | 63 |
| Figure 19. Spectre Infrarouge du chitosane | 60 |
| Figure 20. Turbidité (UTN) en fonction de concentration de chitosane (mg /mL)..... | 63 |
| Figure 21. Variation des valeurs de la turbidité en fonction du pH | 68 |
| Figure 22. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à $\lambda_{max}= 661\text{nm}$ | 66 |
| Figure 23 . Évolution du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction de la taille des particules de l'argile traitée et non traitée | 67 |
| Figure 24 Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction de la masse des adsorbants (argile traitée et argile/chitosane)..... | 68 |
| Figure 25. Effet de temps de contact sur l'adsorption de bleu de méthylène en fonction de l'argile traitée et l'argile/chitosane..... | 69 |
| Figure 26. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant avec l'argile traitée et l'argile/chitosane | 70 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1 Normes des rejets internationales | 12 |
| Tableau 2 Les normes Algériennes de rejets des effluents liquides [20] | 13 |
| Tableau 3. Notions de renouvelabilité et de biodégradabilité pour les biopolymères | 23 |
| Tableau 4. Les rendements de l'extraction de la chitine pour chaque étape. | 56 |
| Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques de la chitine | 57 |
| Tableau 6. Principales bandes des spectres FTIR de la chitine | 58 |
| Tableau 7. Rendement de la chitine désacétylée | 59 |
| Tableau 8. Les principales bandes du spectre Infrarouge de chitosane | 61 |
| Tableau 9. Tests de solubilité des différents adsorbants | 62 |
| Tableau 10. Variation des valeurs de la turbidité en fonction des quantités de chitosane ajoutées | 62 |
| Tableau 11 Variation des valeurs de la turbidité en fonction du pH | 63 |
| Tableau 12. Les valeurs des caractéristiques après traitement | 64 |
| Tableau 13 Tests de solubilité des différents adsorbants | 65 |

Table des Matières

| | |
|--|----------------|
| Résumé..... | |
| Liste des abréviations..... | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux..... | |
| Introduction générale..... | 1 |
| References Bibliographiques | 4 |
| Partie Bibliographique | 6 |
| Chapitre I : Généralité sur l'eau | |
| I-Introduction | 8 |
| I)-1- L'eau Usée : | 8 |
| I)-2- Traitement des eaux usées :..... | 8 |
| I)-2-2- Pollution des eaux usées | 10 |
| I)-3- Paramètres de mesures..... | 10 |
| I)-3-1- Paramètres chimiques (indicateurs de pollution) :..... | 11 |
| I)-4- Normes de rejets :..... | 12 |
| I)-4-1-Normes internationales | 12 |
| I)-4-2- Normes de rejets Algérienne | 12 |
| I)-5- Impactes des eaux usées | 13 |
| I)-5-1- Sur le milieu naturel | 13 |
| I)-5-2- Sur la santé de l'homme | 14 |
| I)-5-3-Dépollution..... | 14 |
| I-6-Méthodes physico-chimiques..... | 16 |
| I-7- Différents dépolluants..... | 16 |
| I-7-1-Charbon actif | 16 |
| I-7-2- Dépolluants d'origine naturelle..... | 16 |
| Chapitre II: Généralité sur Biopolymères | |
| II)- Généralité sur biopolymères | 22 |
| II-1- Définition : | 22 |
| II-2- Les types de biopolymères : | 22 |
| II-3- Propriétés des polymères | 24 |
| II-3-1- Biodégradabilité | 24 |

| | |
|--|----|
| II-3-2- Compostabilité | 24 |
| II-3-4- Propriété chimique :..... | 25 |
| II-4- Avantages et inconvénients des biopolymères : | 26 |
| II-4-1- Principaux avantages des biopolymères : | 26 |
| II-4-2- Inconvénients des biopolymères..... | 26 |
| II-5- Applications des biopolymères..... | 26 |
| II-6- Différents familles des biopolymères : | 26 |
| II-7- Propriétés et modification des biopolymères | 27 |
| II-7-1- Extraction du chitosane | 27 |
| II-8-2-Propriétés physicochimiques et biologiques du chitosane | 30 |
| II-8-2-1-Propriétés physicochimiques | 30 |
| II-8-3- Principales applications | 32 |
| Références Bibliographique | 33 |

Chapitre III : Matériels et Méthodes

| | |
|---|----|
| III-Matériels et Produits | 39 |
| III-1- Matériel | 41 |
| III-1-1.Solutions et réactifs utilisées/ | 41 |
| III-1-2-Verrerie de laboratoire..... | 41 |
| III-1-3-Appareillages : | 41 |
| III-2-Méthodes | 42 |
| III-2-1- L'extraction et caractérisation de la chitine et du chitosane | 42 |
| III-3- Caractérisation qualitative des produits | 46 |
| III-3-1-Teneur en eau | 46 |
| III-3- 2-Teneur en cendres..... | 46 |
| III-3- 3-Test de solubilité | 47 |
| III-3-4- Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible | 48 |
| III-4-Introduction..... | 48 |
| III-4-1- 1 ^{er} application de traitement de l'eau..... | 49 |
| III-4-1-1- Obtention et modification de l'argile verte de Tarmount (M'sila) | 50 |
| III-4-2- 2 ^{ème} Application de l'adsorption de colorant..... | 52 |
| Référencesbibliographique | 54 |

Chapitre IV : Résultats et Discussions

| | |
|-----------------------------------|----|
| IV- Résultats et Discussions..... | 56 |
|-----------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| IV-1-Rendement en chitine..... | 56 |
| IV-2-Analyses physico-chimiques de la chitine..... | 57 |
| IV-2-1-Caractéristiques physico-chimiques de la chitine..... | 57 |
| IV-2-2-Caractérisation de la chitine par la spectroscopie IR..... | 58 |
| IV-3-Extraction et caractérisation du chitosane..... | 59 |
| IV-3-1-Degré d'acétylation et de désacétylation du chitosane..... | 59 |
| IV-3-2-Caractérisation du chitosane..... | 60 |
| IV-3-3-Tests de solubilité..... | 61 |
| IV-4-Optimisation des paramètres : masse de chitosane et pH..... | 62 |
| IV-4-1-Optimisation de la masse de chitosane..... | 62 |
| IV-4-2-Optimisation du pH..... | 63 |
| IV-4-3-Optimisation de la masse d'argile..... | 64 |
| IV-4-4-Tests de solubilité..... | 65 |
| IV-6-1-Procédure de dosage de bleu de méthylène..... | 66 |
| IV-7-L'effet des paramètres physico-chimiques..... | 67 |
| IV-7-1- L'effet de la taille des particules :..... | 67 |
| IV-7-2- L'effet de la masse de l'adsorbant..... | 67 |
| IV-7-3- Effet de temps de contact..... | 68 |
| IV-7-4-Effet de la concentration initiale en colorant..... | 69 |
| Références bibliographique..... | 71 |
| Conclusion générale..... | 72 |

Introduction générale



Introduction générale

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Récemment, les recherches se sont orientés vers l'étude des produits chitineux et leurs dérivés, en particulier le chitosane qui se révèle le plus attractif économiquement. Ses propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement [1-6].

L'efficacité des argiles dans les processus de dépollution connaît elle aussi un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée. Son implication dans les processus d'adsorption concerne principalement les colorants cationiques [7]. Sa valorisation par modification en présence du chitosane et de l'épichlorhydrine va ouvrir le champ à son utilisation même en présence de colorants anioniques.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales [8]. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [9]. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, carcinogène, mutagène et difficilement biodégradables [10, 11].

Durant les dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption [12, 13], la coagulation -floculation [14], les traitements biologiques [15], la séparation membranaire [16] et l'oxydation chimique [17].

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques. Malheureusement, La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif malgré son coût de production et ses

difficultés de régénération. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération,..etc. [18-20].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de matériaux à base de chitosane et d'argile et à l'étude de leurs interactions avec un colorant. Ce travail s'articule autour de quatre chapitres : Le **chapitre I** est consacré à une étude bibliographique sur la généralité sur l'eau et le **chapitre II** présente une description théorique sur les biopolymères en particulier le chitosane et le **chapitre III** présente la partie expérimentale qui décrit à l'extraction et caractérisation de la chitosane et leur dérive biocomposites (chitosane/argile) et le **chapitre IV** sera consacré à la discussion de nos résultats.

On termine ce mémoire par une conclusion qui résume les principaux points étudiés avec les résultats et les perspectives attendues de ce travail.

References Bibliographiques

- [1] Gong Z, Zhang S, Liu J. Recent Advances in Chitin Biosynthesis Associated with the Morphology and Secondary Metabolite Synthesis of Filamentous Fungi in Submerged Fermentation. . *J Fungi*. (2023), 9(2):205-215.
- [2] Nouj N, Hafid N, El Alem N, Cretescu I. Novel Liquid Chitosan-Based Biocoagulant for Treatment Optimization of Fish Processing Wastewater from a Moroccan Plant. *Materials* . 2021, 14(23):7133
- [3] Sarode S, Upadhyay P, Khosa MA, Mak T, Shakir A, Song S, Ullah A. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. . *Int J BiolMacromol*. 2019, 121:1086-1100.
- [4] Gamage, A.; Jayasinghe, N.; Thiviya, P.; Wasana, M.L.D.; Merah, O.; Madhujith, T.; Koduru, J.R. Recent Application Prospects of Chitosan Based Composites for the Metal Contaminated Wastewater Treatment. *Polymers* 2023, 15, 1453.
- [5] Gamage A, Jayasinghe N, Thiviya P, Wasana MLD, Merah O, Madhujith T, Koduru JR. Recent Application Prospects of Chitosan Based Composites for the Metal Contaminated Wastewater Treatment. *Polymers*. 2023; 15(6):1453.
- [6] Sheth, Y.; Dharaskar, S.; Khalid, M.; Sonawane, S. An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review. *Sustain. Energy Technol. Assess.*2021, 43, 100951.
- [7] Şenol, Z.M.; Şimşek, S. Insights into Effective Adsorption of Lead ions from Aqueous Solutions by Using Chitosan-Bentonite Composite Beads. *J. Polym. Environ.* 2022, 30, 3677–3687.
- [8] Ardila-Leal, L. D., Poutou-Piñales, R. A., Pedroza-Rodríguez, A. M., &Quevedo-Hidalgo, B. E. A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases.*Molecules*, 2021, 26(13), 3813.
- [9] Hedi Ben Mansour, OualidBoughzala, dorraDridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of Water Science*, vol. 24, (2011), 209 238.

- [10] Alahiane S, Qourzal S, El Ouardi M, Belmouden M, Assabbane A, AitIchou Y, Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂). *J. Mater. Environ. Sci.* 4, (2013), 239-250
- [11] Chatterjee, S, Lee M.W, Woo S.H, Adsorption of Congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology* 101, (2010), 1800–1806.
- [12] Rashid, R.; Shafiq, I.; Akhter, P.; Iqbal, M.J.; Hussain, M. A state-of-art review on wastewater treatment techniques: The effectiveness of adsorption method. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, 28, 9050–9066.
- [13] Morosanu, I.; Paduraru, C.; Bucatariu, F.; Fighir, D.; Mihai, M.; Teodosiu, C. Shaping polyelectrolyte composites for heavy metals adsorption from wastewater: Experimental assessment and equilibrium studies. *J. Environ. Manag.* 2022, 321, 115999.
- [15] Kolesnikov, V. A., Il'in, V. I. & Kolesnikov, A. V. Electroflotation in wastewater treatment from oil products, dyes, surfactants, ligands, and biological pollutants: a review. *Theor. Found. Chem. Eng.* 53, 251–273 (2019).
- [15] Kurniawan, S.B.; Imron, M.F.; Chik, C.E.N.C.E.; Owodunni, A.A.; Ahmad, A.; Alnawajha, M.M.; Rahim, N.F.M.; Said, N.S.M.; Sheikh Abdullah, S.R.; Kasan, N.A.; et al. What compound inside biocoagulants/bioflocculants is contributing the most to the coagulation and flocculation processes? *Sci. Total Environ.* 2022, 806, 150902.
- [16] Martinez-Huite, C.A.; Panizza, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Curr. Opin. Electrochem.* 2018, 11, 62–71.
- [17] Peydayesh M., Mohammadi T., Nikouzad S.K. A positively charged composite loose nanofiltration membrane for water purification from heavy metals. *J. Membr. Sci.* 2020;611:118205.
- [18] Barka N, Nounah A, Assabbane A, AitIchou Y, L'adsorption des colorants textiles sur l'hydroxyapatite mal cristallisee, *Recherphos*, (2006), 262-266
- [19] Arcibar-Orozco, J.A., Barajas-Elías, B.S., Baltazar-Campos, H. *et al.* Preparation of carbon materials from chromium-tanned leather shavings for the removal of dyes from aqueous solution. *Appl Water Sci*, 2022,12, 213
- [20] Das, D.; Panesar, P.S.; Saini, C.S.; Kennedy, J.F. Improvement in Properties of Edible Film through Non-Thermal Treatments and Nanocomposite Materials: A Review. *Food Packag. Shelf Life* 2022, 32, 100843.

Partie

Bibliographique

A circular graphic with a light blue gradient background. In the center, there is a detailed illustration of a rose in bloom, surrounded by splashing water droplets and bubbles, rendered in a slightly darker blue tone. The overall effect is clean and aquatic.

Chapitre I : **Généralité sur l'eau**

I-Introduction

L'eau est la base de la vie, mais elle peut aussi être une source de maladies humaines causées par des produits chimiques et des micro-organismes pathogènes (virus, bactéries et parasites). Les maladies peuvent être causées par des micro-organismes pathogènes (virus, bactéries, parasites). Pour obtenir une eau saine et inoffensive pour les consommateurs. Des contrôles physiques, chimiques et bactériologiques sont effectués pour prévenir les risques sanitaires et garantir la qualité de l'eau.

D)-1- L'eau Usée :

Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance [1]. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines (domestiques, industrielles ou agricoles). Les eaux usées résultent des sources principales suivantes :

- De la pollution tant physico-chimique que bactériologique des eaux de consommation de bonne qualité.
- Des activités humaines (qu'elles soient domestiques, industrielles ou agricoles).
- Des ruissellements Suivant l'origine des substances polluantes[2].

D)-2- Traitement des eaux usées :

Le traitement des eaux potables, industrielles et agricoles concerne différentes étapes et procédés. Pour l'eau potable, les traitements incluent le captage, le dégrillage, le tamisage, la coagulation/floculation, la décantation, la filtration, l'adsorption sur charbon actif, l'oxydation (chlore ou ozone), l'échange d'ion sur résine, la neutralisation ou l'acidification, et d'autres méthodes biologiques ou physico-chimiques. Les eaux usées industrielles nécessitent des traitements spécifiques en fonction de l'industrie et des polluants présents. Ces traitements peuvent inclure l'évaporation des effluents anaérobies, la cristallisation des effluents salés, le filtrage biologique, la clarification, la coagulation/floculation, la décantation, la filtration, et

d'autres méthodes pour éliminer les matières organiques, matières grasses, graisses et huiles, et autres substances indésirables. Les eaux usées agricoles sont traitées pour réduire la pollution et permettre leur réutilisation. Les méthodes de traitement incluent la clarification, la coagulation/floculation, la décantation, la filtration, et d'autres méthodes pour éliminer les matières solides, les matières organiques, et les polluants.[3]

I)-2-1- Différents types de traitement des eaux usées et de l'eau potable peuvent être résumés de la manière suivante :

- **Traitement des eaux :**

Dégrillage et tamisage : élimination des déchets grossiers

Dessablage et déshuilage : élimination des sédiments et des graisses

Traitement biologique : utilisation de micro-organismes pour dégrader les polluants

Clarification : élimination des particules en suspension

Filtration tertiaire : élimination des particules restantes

Traitement des boues : stabilisation et réutilisation des boues

- **Captage : extraction de l'eau de sources naturelles**

Dégrillage : élimination des déchets grossiers.

Tamisage : élimination des particules en suspension

Floculation-décantation : agglomération des particules en suspension pour faciliter leur élimination.

Filtration : élimination des particules restantes.

Désinfection : élimination des micro-organismes pathogènes.

Stockage : stockage de l'eau potable avant sa distribution.

- Ces traitements peuvent être combinés et adaptés en fonction des besoins et des réglementations locales. Les traitements biologiques et physicochimiques sont les deux principaux types de traitement des eaux usées

I)-2-2- Pollution des eaux usées

La dégradation de l'eau, qu'on appelle pollution ou contamination, se caractérise par des altérations de ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Cela résulte de déversements, rejets ou dépôts directs et indirects de substances étrangères ou de matières indésirables, comme les microorganismes, les produits toxiques et les déchets industriels. Divers types de pollution sont distingués en fonction de leur nature [7].

- **Pollution minérale**[8] ;
- **Pollution microbiologiques**[9] ;
- **Pollution chimique**[10] ;
- **Pollution physique**[11] ;
- **Pollution par le phosphore**[12, 13] ;
- **Pollution par l'azote** [12] ;
- **Pollution thermique** [10] ;
- **Pollution radioactive**[14] ;
- **Pollution par hydrocarbures** [14].

I)-3- Paramètres de mesures

Les critères de mesure sont essentiels pour évaluer de manière précise la composition des eaux usées, permettant ainsi une meilleure compréhension du niveau de pollution. Ces critères englobent divers paramètres tels que la température de l'eau, le potentiel hydrique (pH), la conductivité électrique, les matières en suspension (MES), la demande biochimique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO), l'azote, le phosphore, ainsi que d'autres indicateurs microbiologiques comme les coliformes fécaux. Les métaux lourds sont également pris en considération en raison de leur potentiel nuisance [15]. En ce qui concerne les paramètres physico-chimiques spécifiques :

- ✓ **Température** ;
- ✓ **Potentiel hydrique** ;
- ✓ **Conductivité** [13] ;
- ✓ **Matières en suspension (MES)** ;
- ✓ **Demande chimique en oxygène (DCO)** ;
- ✓ **Demande biochimique en oxygène (DBO)** ;
- ✓ **Biodégradabilité** ;

✓ **Carbone total organique (COT)** [17].

I)-3-1- Paramètres chimiques (indicateurs de pollution) :

a. L'azote : Dans les eaux usées domestiques, l'azote se présente sous forme organique et ammoniacale. Les différentes formes d'azote retrouvées dans les eaux usées comprennent :

- ⊕ L'azote total de Kjeldahl (NTK)
- ⊕ Les nitrates (NO_3^-)
- ⊕ Les nitrites (NO_2^-)

Outre la toxicité associée aux formes ammoniacale et nitrique, l'azote contribue de manière significative au phénomène d'eutrophisation. Par conséquent, sa caractérisation et sa quantification revêtent une importance cruciale pour évaluer les rejets liquides dans l'environnement naturel [18].

b. Le phosphore total : Le phosphore se trouve dans les eaux résiduaires sous différentes formes :

- Orthophosphate, soluble sous la forme PO_4H_2 ;
- Polyphosphate, avec une tendance à s'hydrolyser en orthophosphate
- Phosphore non dissous [19].

I)-3-2- Paramètres biologiques

La composition de la boue activée se compose principalement de bactéries, accompagnées occasionnellement de champignons, de rotifères et de nématodes.

a- Nématodes : Il s'agit de vers filiformes non segmentés, revêtus d'une couche chitineuse transparente.

b- Coliformes fécaux : Les coliformes fécaux, ou coliformes thermotolérants, forment un sous-groupe des coliformes totaux capables de fermenter le lactose à une température de 44,5 °C. Bien que leur présence indique généralement une contamination d'origine fécale, il est important de noter que plusieurs coliformes fécaux ne proviennent pas nécessairement de sources fécales, mais plutôt d'eaux enrichies en matière organique, telles que les effluents industriels, les déchets de l'industrie papetière ou de la transformation alimentaire.

I)-4- Normes de rejets :

I)-4-1-Normes internationales

Une norme est symbolisée par un chiffre qui établit soit une limite maximale à ne pas dépasser, soit une limite minimale à respecter. Un critère est considéré comme satisfait lorsque la norme est respectée pour un paramètre donné. Ces normes sont définies par des lois, des directives ou des décrets. Les normes internationales concernant les eaux usées, selon l'Organisation mondiale de la santé, sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 1 Normes des rejets internationales

| Caractéristiques | Normes utilisées (OMS) |
|-------------------------------|------------------------|
| pH | 6,5-8,5 |
| DBO ₅ | < 30 mg/L |
| DCO | < 90 mg/L |
| MES | < 20mg/L |
| NH ₄ ⁺ | < 0,5 mg/L |
| NO ₂ | 1 Mg/L |
| NO ₃ | <1 Mg/L |
| P ₂ O ₅ | <2 Mg/L |
| Température | < 30°C |
| Couleur | Incolore |
| Odeur | Inodore |

I)-4-2- Normes de rejets Algérienne

Les normes de rejets des effluents industriels résultent de la loi n° 83-17 du 16 Juillet 1983 portant code des eaux, de l'ordonnance n° 96-13 du 15 Juin 1996 modifiant et complétant la loi n° 83-17, du décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993 règlementant les rejets d'effluents liquides des industriels et du décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 de la république algérienne démocratique définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Les normes de rejet d'effluents en Algérie fixent les valeurs limites maximales, regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 Les normes Algériennes de rejets des effluents liquides [20]

| Paramètres | Unités | Valeurs limites |
|-----------------|--------|-----------------|
| Température | °C | 30 |
| pH | - | 6,5- 8,5 |
| DBO5 | mg/L | 30 |
| DCO | mg/L | 120 |
| MES | mg/L | 35 |
| Azote total | mg/L | 30 |
| Phosphore total | mg/L | 10 |
| Furfural | mg/L | 50 |
| Hydrocarbures | mg/L | 10 |
| Plomb | mg/L | 0,5 |
| Fer | mg/L | 3 |
| Mercure | mg/L | 0,01 |
| Cuivre | mg/L | 0,5 |
| Zinc | mg/L | 3 |

I)-5- Impactes des eaux usées

Les eaux usées engendrent des impacts significatifs tant sur les écosystèmes aquatiques que sur la santé humaine.

I)-5-1- Sur le milieu naturel

Lorsque le réseau de collecte des eaux usées n'est pas étendu à l'ensemble de la population, cela a des conséquences importantes sur la qualité des milieux naturels.

I)-5-1- a- Ocean:

Le rejet insuffisamment traité ou non épuré des eaux usées dans la mer pollue les zones de baignade. Des sites tels que le point des Roches à Kourou et la plage de Zéphire sont interdits à la baignade depuis 2005 en raison de la contamination par des bactéries, des virus et des parasites provenant des eaux usées domestiques rejetées en mer sans traitement. Ces eaux peuvent transmettre des maladies à l'homme par ingestion ou contact.

I)-5-1- b- Eaux superficielles:

Le déversement direct de déchets dans le milieu naturel peut provoquer une eutrophisation excessive, une prolifération d'algues réduisant l'oxygène dans l'eau et entraînant éventuellement la mort de poissons et d'autres organismes aquatiques. Les métaux lourds, tels que le mercure, le chrome et l'arsenic, peuvent également affecter les espèces aquatiques. Certains métaux lourds,

comme le mercure, peuvent s'accumuler le long de la chaîne alimentaire, ayant ainsi un impact sur l'homme.

I)-5-1- c- Eaux souterraines:

La qualité de l'eau des nappes phréatiques peut être altérée par les eaux usées en cas de défaillance de l'étanchéité de la station d'épuration ou de dysfonctionnements du système d'assainissement non collectif.

I)-5-2- Sur la santé de l'homme

L'eau, une ressource naturelle essentielle à la vie, est devenue la principale cause de mortalité et de maladies dans le monde, en raison de l'inégalité dans la répartition des ressources en eau et de la dégradation de sa qualité. Dans les pays en développement, 80% des maladies sont attribuables à l'eau, et un Africain sur deux souffre d'une maladie liée à l'eau. Par exemple, la fièvre typhoïde, causée par la bactérie *Salmonella typhi*, peut être transmise par le contact direct avec une personne infectée, la consommation d'aliments contaminés par de l'eau souillée ou la préparation d'aliments par une personne malade (ou porteuse saine). Bien que de nouveaux antibiotiques permettent des traitements plus courts, la résistance des virus aux antibiotiques progresse. Le contact prolongé avec les eaux usées lors de baignades peut entraîner des infections au niveau de la peau, de la gorge, du nez et des oreilles [24].

I)-5-3-Dépollution

La dépollution consiste principalement à atténuer la concentration en polluants au niveau d'un seuil ne représentant ni un risque pour la santé humaine ni un danger environnemental. La dépollution des sites est délicate puisque chaque site est spécifique. En effet, chaque site est une combinaison unique de caractéristiques environnementales, dépolluants et d'usages présents ou futurs. Il conviendra donc, si nécessaire, de valider les options choisies par des essais d'orientation et d'évaluation ainsi que des études de dimensionnement plus détaillées. Par ailleurs, le traitement mis en œuvre est souvent une combinaison de temps, de coûts, d'efficacité et d'espace [23].

I)-5-3-1-Techniques de dépollution

De façon générale, les techniques de dépollution sont nombreuses et variées mais peuvent être catégorisées en méthodes ex situ ou in situ. La stratégie de dépollution d'un site doit permettre et privilégier en première approche, la maîtrise de la source de pollution puis le transfert de

pollution, traiter un maximum de substances et de diminuer au maximum les risques résiduels [24] En complément, les techniques de traitement utilisent des méthodes physiques, chimiques et/ou biologiques visant à concentrer, transformer voire éliminer les contaminants.[25] L'application de ces techniques dépend principalement du type de pollution (organique et/ou minérale) et des caractéristiques du polluant (accessibilité, biodégradabilité, persistance).

Le choix du procédé de traitement dépend aussi des paramètres intrinsèques des techniques (spécificités de mise en œuvre, coût, rendement de dépollution) et des contraintes spécifiques au site à traiter. [26] Il existe plusieurs types de techniques de dépollution et leur classement en fonction de leurs mises en œuvre :

- ✚ Le traitement hors site (ex situ) consiste à excaver ou à extraire le milieu pollué (déchet, sol, eau) et à l'évacuer vers un centre de traitement adapté ;
- ✚ Le traitement sur site (on site) consiste à excaver puis à traiter sur site, le milieu pollué ; • Le traitement en place (in situ) consiste à dégrader, fixer ou extraire le polluant du milieu sans excavation ;
- ✚ Le confinement (in situ) consiste à empêcher ou à limiter la migration des polluants.

I)-5-3-2- Méthodes chimiques

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

- Les procédés classiques d'oxydation chimique ;
- Les procédés d'oxydation avancée [21].

I-6-Méthodes physico-chimiques

- La coagulation-précipitation[22, 23] ;
- Les techniques membranaires [27- 29] ;
- L'échange d'ions [30,31] ;
- L'adsorption.

I-7- Différents dépolluants

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

I-7-1-Charbon actif

Les charbons actifs (Figure....) sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisésindustriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air.



Figure 1 Charbon actif

Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface.Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction des précurseurs (matériau de départ) et de la méthode d'activation .ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grains, poudre, ou fibre (pouvant se présenté sous forme de tissu ou feutre).

I- 7-2- Dépolluants d'origine naturelle

I- 7-2-1-Biosorbants :

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart depolysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désigne une variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, cellulose, , la lignine, les tanins, etc....les biosorbants sont disponible

généralement au niveau d'exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

I- 7 -2-2- Argile

L'**argile** est une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire, provenant en général de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths. Elle peut être une matière localement abondante, très diverse, traitée ou raffinée avant emploi, à la fois meuble ou plastique (souvent après addition d'eau) ou à pouvoir desséchant, absorbant ou dégraissant, voire à propriétés collantes ou encore réfractaires, pour servir par exemple autrefois selon des usages spécifiques, souvent anciens, au potier et au briquetier, au maçon et au peintre, au teinturier et au drapier, au verrier et à l'ouvrier céramiste.

I- 7 -2-2- a- Différents types d'argile

Les argiles possèdent toutes des caractéristiques bien particulières. Les principales argiles sont : (Figure....).

- **L'argile verte ;**
- **L'argile rouge ;**
- **L'argile blanche, aussi appelée kaolin ou kaolinite.**
- **L'argile jaune ;**
- **L'argile rose.**



Figure 2 Les différents types d'argile

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques. L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés

d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. L'argile peut être utilisée comme adsorbants du phénol et de colorants présents à fortes concentrations dans les eaux résiduaires. Le phénol, présent dans la mer, représente un véritable danger pour l'homme, car il est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. [25]

Conclusion

La réutilisation d'eaux de mauvaise qualité issue des eaux usées comporte des risques potentiels pour la santé et l'environnement, ainsi que des problèmes techniques. La charge excrétée, la quantité de contaminants provenant des eaux usées, dépend de la population à l'origine de ces eaux et des conditions d'hygiène. Un traitement approprié peut considérablement réduire cette charge. Cependant, il est crucial de souligner que malgré les traitements existants, la réutilisation d'eaux usées doit être réalisée avec précaution pour éviter tout impact négatif sur la santé et l'environnement.

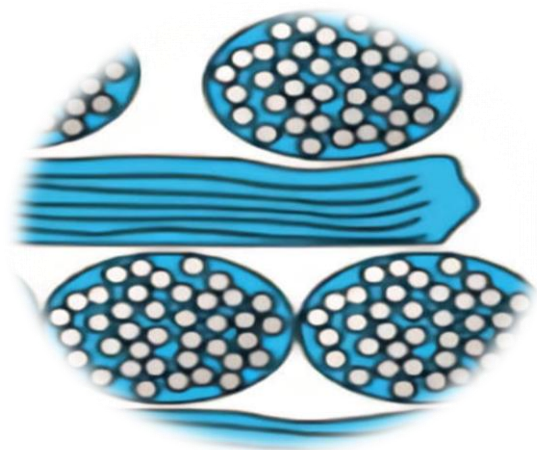
Références bibliographiques

- [1] Metahri MS. Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de Tizi Ouzou. 2012.
- [2] Chekireb, I., & Koriche, A. (2016). Contribution à l'étude des paramètres physicochimiques et bactériologique des eaux usées traitées de la STEP Ouargla. Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [3] Soni HB Categories, causes and control of water pollution-a review by hiren b. soni. Life Sci Leaflet, 2019,107:14- 25.
- [4] Morcet M, Martin I, Mori M. Stockage des déchets dangereux en centres collectifs en France: Quels impacts sur l'environnement? Environnement, Ingénierie & Développement.2004.
- [5] Leduc J-F, Cabana H, Heitz M, Cabral A. Étude Sur Le Comportement de L'adsorption Du Phosphate Sur de L'hydrogel de Chitosane Microsphérique. 2015.
- [6] Lindsay ME. La gestion des eaux usées dans l'industrie de l'abattage de bovin, de porc et de volaille au Québec. 2018.
- [7] Afir D. Mezaoua. Appl Dimens d'un procédé coagulationfloculation pour le Trait des eaux résiduaires la Papet Baba Ali. 1984.
- [8] Sahnine W, Abbassi N. Analyses physicochimiques des eaux usées de la station d'épuration par lagunage Tidmaine commune d'Inzegmir. 2017.
- [9] Baumont S, Camard J-P, Lefranc A. Réutilisation des eaux usées épurées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. ORS Ile-de-France.2014.
- [10] Boussaid, E. (2013). **Caractérisation De La Pollution Des Eaux Résiduaires Issus D'une Zone Industrielle**. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, Faculté des Sciences et Technologies, Département des Sciences de la Nature et de la Vie.
- [11] Vaillant JR. Perfectionnements et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires: eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles, par JR Vaillant. Editions Eyrolles.1974.
- [12] Rodier J. L'analyse de l'eau naturelle, eaux résiduaires, eaux de mer. 8ème Edition DUNOD technique.2005.
- [13] Mehammedia Ammar TTK. Evaluation de l'efficacité de la station d'épuration des eaux usées (STEP) de Guelma. 2020.
- [14] Mekhalif F. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. 2009.

- [15] Gaïd A. Epuration biologique des eaux usées urbaines. Office des publications universitaires. 1984.
- [16] Acemoglu, Daron, and James A. Robinson. *Why Nations Fail: The Origins of Power, Prosperity, and Poverty*. Crown Publishing Group, 2012.
- [17] Aubry C Qualité du biométhane pour l'injection dans le réseau de distribution. In: Colloque traitements du Biogaz. ATEE Paris. 2010.
- [18] Cherki F, Et Hessas H. Étude de l'abattement de la charge polluante azotée en station d'épuration à boues activées. mémoire pour l'obtention diplôme DEUA Option Trait épuration l'eau, département Hydraul Univ Tlemcen. 2011.
- [19] Yahlatene S Tahirim El Tladj. Réflexion sur la caractérisation Physicochim des effluents Liq rejetés dans la Gd sebkha d'Oran, mémoire d'ingénieur, Univ des Sci la Technol d'Oran., 2011.
- [20] Khelil C. Ministre de l'Energie et des Mines. MOCI 127–131. 2003.
- [21] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. 2008.
- [22] Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Mémoire de magister, l'université Aboubekrbelkaid-tlemcen. 2011.
- [23] Centi, G., Perathoner, S., Trifiro, F., Aboukais, A., Aissi, C. F., & Guelton, M. (1992). "Physicochemical and Catalytic Properties of Vanadium-Substituted Ferrierites." *Journal of Physical Chemistry*, 96, 2617
- [24] Bardos, P. (2014). "Sustainable Remediation: Integrating Risk, Science, and Sustainability Principles." In: *Environmental Science: Processes & Impacts*, Journal/Publisher.
- [25] Gan, W., Yong, L., & Beng, L. T. (2009). "A Low-Power Optical Technique for Non-Invasive Estimation of Fetal Heart Rate." In *Proceedings of the Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society* (pp. 1263-1266). IEEE.
- [26] Colombano, S., Saada, A., Guerin, V., Bataillard, P., Bellenfant, G., Beranger, S., Hubé, D., Blanc, C., Zornig, C., Girardeau, I. (2010). *Quelles techniques pour quels traitements – Analyse coût-bénéfices*. Document du BRGM, BRGM/RP – 58609 – FR, BRGM – French Geological Survey.

Chapitre II :

Généralité sur Biopolymères



II)- Généralité sur biopolymères

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté sur les polymères biodégradables, en raison des stocks pétroliers qui sont amenés à diminuer à moyen terme, mais aussi en raison des problèmes de recyclage des polymères issus du pétrole. La valorisation de la biomasse est ainsi une solution très sérieusement envisagée pour répondre aux besoins du marché en matière plastique. Deux voies peuvent être envisagées : l'utilisation de la biomasse comme source de matière première pour l'industrie chimique et l'utilisation de la biomasse comme charge dans la production des matériaux composites. [1] La biodégradabilité d'une substance se définit comme sa capacité à être entièrement décomposée en dioxyde de carbone et/ou méthane, en eau et en matière organique. Différents facteurs organiques (biomasse) par les micro-organismes (bactéries, champignons, protozoaires) ; influencent la biodégradabilité il s'agit entre autres :

- Des paramètres physico-chimiques du milieu (température, teneur en eau, pH) ;
- Des paramètres microbiologiques du milieu (présence de microorganismes, du taux de colonisation microbienne à la surface du matériau) ;
- De la structure et des propriétés du polymère (degré de polymérisation, caractère hydrophile ou hydrophobe, porosité, cristallinité, ou les doubles liaisons) ;
- Du procédé de fabrication et des conditions de mise en forme du matériau qui agiront sur la cristallinité, la composition, le comportement vis-à-vis de l'eau ou l'épaisseur du matériau.

II-1- Définition :

Un biopolymère est une macromolécule biologique qui résulte de la polymérisation de molécules plus simples ou monomères. Il est un polymère qui est synthétisé dans la cellule d'un être vivant. Le terme est souvent utilisé pour différencier les matériaux issus de la biomasse. Par exemple, la chrysolaminarine est un des biopolymères les plus courants sur terre. Les biopolymères sont une famille de ces deux types de polymères.

II-2- Les types de biopolymères :

- ⊕ Polymères de synthèse : ce sont des polymères d'origine fossile ;

- ⊕ Polymères biodégradables : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité ;
- ⊕ Biopolymères de biomasse : ce sont les polymères issus de la biomasse ; il en existe trois sortes :
 - ✓ Biopolymères issus de la faune et de la flore : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc ;
 - ✓ Biopolymères produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée des PLA ;
 - ✓ Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés : comme par exemple, le PHA, le PHV, le PHBV.

Le **tableau 3**. Montre comment toutes les combinaisons de renouvelabilité et de biodégradabilité peuvent se rencontrer pour les biopolymères.

Tableau 3. Notions de renouvelabilité et de biodégradabilité pour les biopolymères

| Exemple | Origine du matériau | Biodégradabilité |
|---|---------------------|-------------------|
| Polyhydroxyalkanoates (PHA) ; PLA, amidon | Renouvelable | biodégradable |
| Polycaprolactone (polyester aliphatique) | Non renouvelable | Biodégradable |
| Polyéthylène à base végétale | Renouvelable | Non biodégradable |
| Polyétheréthercétone (PEEK ; biocompatible) | Non renouvelable | Non biodégradable |

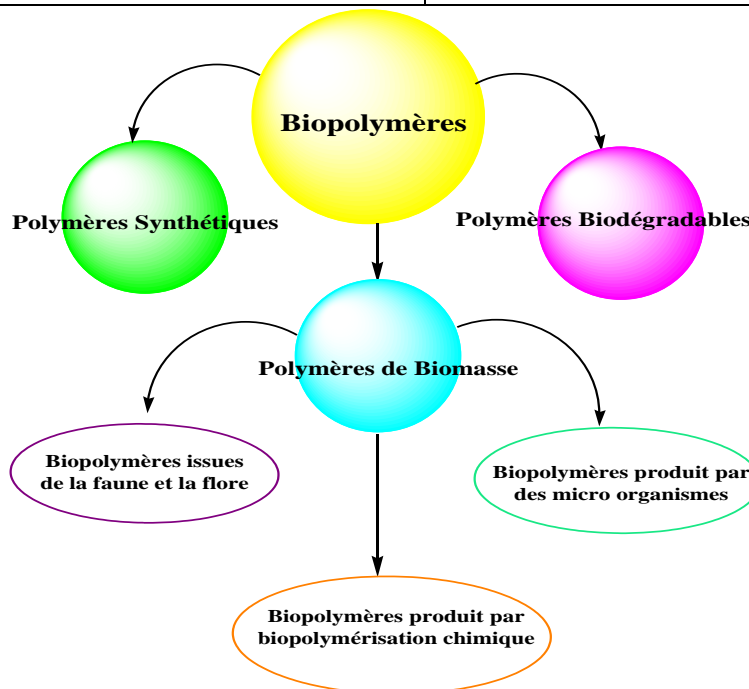


Figure 3. Organigramme des différentes familles de biopolymères[2]

II-3- Propriétés des polymères

En raison de leur structure chimique, les biopolymères ont des propriétés spéciales et intéressantes qui les rendent aptes à des applications très spécifiques dans l'industrie des plastiques. Pour des applications très spécifiques dans l'industrie des plastiques. Ces propriétés sont les suivantes :

II-3-1- Biodégradabilité

La biodégradabilité est la caractéristique la plus importante dans l'évaluation de l'impact environnemental des produits biologiques. C'est la caractéristique la plus importante. La biodégradabilité est le processus naturel de décomposition de la matière organique. Il s'agit du processus de décomposition de la matière organique.

La biodégradabilité est le processus naturel de décomposition de la matière organique. Elle est due à la présence de liaisons facilement clivablestelles que les liaisons ester et amide, qui conduisent à la formation de molécules simples et conduisent à la formation de fragments plus petits. [3]



Quatre éléments y concourent : avant tout, les micro-organismes sans lesquels aucune biodégradation ne serait possible, l'humidité, l'oxygène et la température. La durée nécessaire pour une biodégradation totale des matériaux, pour la bio-assimilation, est importante à considérer, puisqu'en fonction de l'utilisation du matériau, une durée trop courte ou trop longue n'a pas nécessairement d'intérêt. [4] La biodégradabilité peut toutefois, dans certains cas, être très utile sans qu'il n'y ait compostage, c'est le cas de certaines applications agricoles telles que le paillage par exemple.

II-3-2- Compostabilité

Le compostage est une version contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Par définition, les matériaux biodégradables sont toujours compostables. Les

solutions de compostabilité présentent l'avantage de mieux contrôler le processus en agissant sur le volume d'air, l'humidité et la température.[5]



En optimisant le système, la période de compostage peut être réduite de six mois à seulement 45 jours. Conséquences. Selon les normes ASTM, les matériaux compostables doivent pouvoir subir une dégradation biologique pour former du compost.

II-3-3- Biocompatibilité et biorésorbabilité :

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. [5] En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères se dégradent naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques.

II-3-4- Propriété chimique :

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence de fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. [6] La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxydes sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications.

II-4- Avantages et inconvénients des biopolymères :

II-4-1- Principaux avantages des biopolymères :

Les principaux avantages [7] que présentent les biopolymères sont :

- ✓ Neutralité en termes de cycle CO₂ ;
- ✓ Gestion de fin de vie facilitée par le compostage ;
- ✓ Panel varié de biopolymères disponibles ;
- ✓ Issus de ressources abondamment renouvelables ;
- ✓ Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage) ;
- ✓ Haute valeur ajoutée.

II-4-2- Inconvénients des biopolymères

Ses inconvénients [7] sont :

- ✓ Prix de vente élevé (coût plus faible production),
- ✓ Propriétés physique parfois limitées,
- ✓ Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement)
- ✓ Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.

II-5- Applications des biopolymères

- ✚ Application dans l'emballage
- ✚ Applications médicales [8,9]
- ✚ Applications agricoles [9]

II-6- Différents familles des biopolymères :

Selon l'Agence française de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources végétales, algales et animales renouvelables. Selon cette définition, on distingue quatre grandes catégories :

- ✓ les polysaccharides ;
- ✓ Les protéines ou polypeptides ;
- ✓ Les polyesters synthétisés par les bactéries ;
- ✓ Les polynucléotides.

II-7- Propriétés et modification des biopolymères

Aujourd'hui, Les recherches se sont orientées vers des procédés de traitements faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que la Chitine et le chitosane, se sont des biopolymères plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût. En plus, ils sont biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important [10]. Le chitosane a suscité beaucoup d'attention pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité dans l'environnement Cependant, avant d'utiliser ce polymère, il convient de connaître son origine, sa nature et ses principales caractéristiques.

II-7-1- Extraction du chitosane

II-7-1-1-Définition de chitosane

Le chitosane est un composé naturel, non toxique, biodégradable, possédant des propriétés antibactériennes. Il est disponible sous forme des solutions, des granules, poudre et fibre. Le chitosane est disponible sur le marché à un degré de désacétylation (DDA) de 70 à 90 %. Le DDA est une des caractéristiques les plus importantes du chitosane puisqu'il peut influencer non seulement ses propriétés physicochimiques, mais aussi sa biodégradabilité et son activité immunologique [10]. La différence entre la chitine et le chitosane est essentiellement reliée à la possibilité de dissolution du polymère dans une solution acide diluée. Ainsi, lorsque la structure est soluble dans ce genre de solvant, elle correspond au chitosane. Dans le cas contraire, ce sera la chitine. Le chitosane se dissout dans des solutions diluées de la plupart des acides organiques comme l'acide formique, acétique, tartrique ou l'acide citrique, ainsi que dans certains acides inorganiques. Une valeur de DA supérieure à 60 % correspond à la chitine, où les chaînes deviennent complètement insolubles. Le chitosane a une structure semi-cristalline avec un degré de cristallinité qui dépend du degré de désacétylation. La cristallinité est maximale pour la chitine avec 0 % de degré de désacétylation et pour le chitosane désacétylé à 100 %. Une cristallinité minimale est observée à un degré de désacétylation intermédiaire. Cette cristallinité se traduit par l'insolubilité de la chitine dans un milieu neutre ou acide [10].

II-7-1-2-Structure du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire composé de β -(1-4) poly-*D*-glucosamine, tandis que la chitine est composée de β -(1-4) poly (*N*-acétyl-*D*-glucosamine). Le chitosane peut être représenté par une structure chimique [11] (**Figure II.3.**).

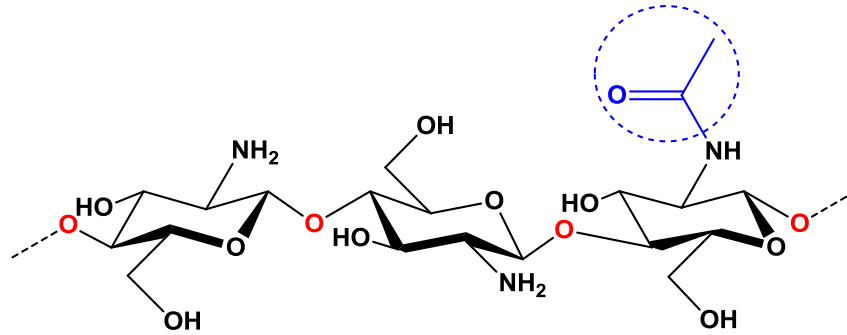


Figure 4. Structure chimique du chitosane

II-7-1-2-1-Production de la chitine et du chitosane

Généralement, l'extraction de la chitine et le chitosane se fait avec deux voies : chimique et biologique. La méthode chimique se fait avec les acides et les bases fortes pour éliminer les minéraux et les protéines [12].

II-8-1-2-2-Extraction par voie chimique:

La chitine est présente dans les co-produits sous forme de complexe chitine-protéines-minéraux (principalement du carbonate de calcium). Elle est extraite en trois étapes :

- **Déminéralisation par hydrolyse acide** pour éliminer les minéraux ;
- **Déprotéinisation par hydrolyse basique** pour éliminer les protéines ;
- **Décoloration (ou blanchiment)**: étape facultative pour éliminer les pigments.

Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires. La chitine peut ensuite être désacétylée pour obtenir le chitosane, appelé également chitosane : par voie chimique : à haute température par une base minérale concentrée, par voie enzymatique avec la chitine-désacétylase. La frontière entre chitosan et chitine correspond à un degré de désacétylation (DD) de 60-70% [13]: en deçà le composé est nommé chitine, au-delà, chitosan. Le chitosan est soluble en milieu acide (à pH < 6,5) contrairement à la chitine qui est insoluble. De très nombreux dérivés bioactifs peuvent être obtenus à partir de la chitine et du chitosan par diverses réactions chimiques ou enzymatiques.

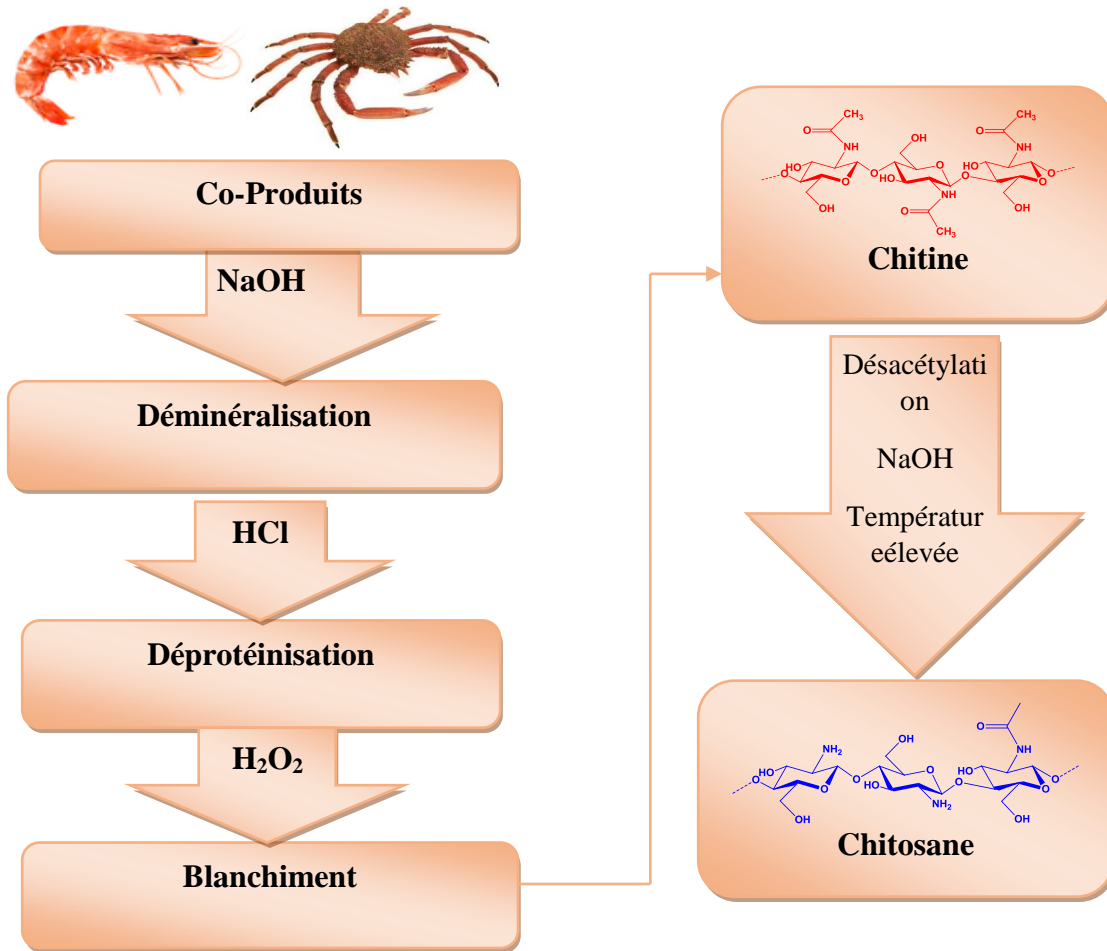


Figure 5. Procédés d'obtention de chitine et de chitosane [14-16]

II-8-1-3-Par voie biologique

Les méthodes biologiques d'extraction de la chitine ont été développées récemment. Ils peuvent utiliser des enzymes purifiées ou des microorganismes entiers pour effectuer une fermentation microbienne pour la préparation de la chitine [15], mais, plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité de cette fermentation comme le pH, la température, la concentration du glucose et du carbone et le temps de fermentation [16,17]. Bien que plus respectueuses de l'environnement, ces méthodes restent moins efficaces. Les principales raisons étant que : la protéine résiduelle dans la chitine produite reste souvent relativement élevée, le temps de réaction est plus long par rapport à la déprotéinisation chimique et des traitements complémentaires sont souvent nécessaires pour améliorer le degré de pureté en chitine. Ces inconvénients rendent la méthode enzymatique peu susceptible d'être appliquée à l'échelle industrielle à moins que des progrès ne soient faits pour rendre le procédé plus efficace.

II-8-2-Propriétés physicochimiques et biologiques du chitosane

II-8-2-1-Propriétés physicochimiques

a) II-8-2-1-a-Degré de désacétylation (DD)

Le degré de désacétylation est le principal paramètre qui distingue la chitine du chitosane. Il est défini comme le rapport molaire des unités *D*-glucosamine et *N*-acétyl-*D*-glucosamine dans la structure du polymère. Étant donné que le degré de désacétylation dépend principalement de la méthode de purification et des conditions de réaction, il est donc essentiel de caractériser le chitosane en déterminant son DD avant son utilisation [18,19]. Plusieurs méthodes sont fournies pour déterminer le degré de désacétylation du chitosane, on cite parmi eux : la spectroscopie IR, l'analyse élémentaire et la RMN sur des échantillons solides ou le dosage UV, titrage colloïdal et RMN liquide pour des échantillons en solutions [20,21].

b) Masse moléculaire

La masse moléculaire (MM) du chitosane est la deuxième principale caractéristique après la DD. Sa détermination qui nécessite la mise en solution du polymère, peut se faire par des mesures viscosimétriques ou par chromatographie par perméation de gel couplée à des techniques de détection comme la mesure du degré de rotation du plan de polarisation de la lumière ou de sa diffraction. La valeur de la MM d'un chitosane dépend intimement du procédé de fabrication car, celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production [22].

c) Solubilité

Alors que la chitine est insoluble dans la plupart des solvants organiques, le chitosane est facilement soluble dans les solutions acides diluées à un pH inférieur à 6,0. Les acides organiques tels que les acides acétique, formique et lactique sont utilisés pour dissoudre le chitosane[22,23]. Le plus couramment utilisé est une solution d'acide acétique à 1% à un pH d'environ 4,0 à titre de référence [24,25].Le chitosane est également soluble dans l'acide chlorhydrique à 1% mais insoluble dans les acides sulfurique et phosphorique. La solubilité du chitosane dans les acides inorganiques est assez limitée. Des solutions d'acide acétique concentrées à haute température peuvent provoquer une dépolymérisation du chitosane [26]. Au-dessus de pH 7,0, la solubilité du chitosane est médiocre. À pH élevé, la précipitation ou la

gélification à tendance à se produire et la solution de chitosane forme un complexe poly-ion avec un hydrocolloïde anionique, ce qui entraîne la formation d'un gel [27].

d) Viscosité

La viscosité du chitosane dépend du DD de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [28]. La viscosité dépend également de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée) [29,30].

II-8-2-2-Propriétés biologiques

Le chitosane présente d'exceptionnelles propriétés biologiques, propriétés qui sont à la fois variées et complémentaires [31].

a) II-8-2-2-a- Biodégradabilité

La biodégradation du chitosane est assurée par des enzymes qui l'hydrolysent en oligomères. Cependant, le ou les mécanismes d'action ne sont pas encore clairement définis. Chez l'homme et les mammifères, ce rôle est assumé principalement par des lysozymes [32] qui dégradent les liaisons β -(1-4)-Glycosidiques des unités N-acétylglucosamine en des résidus N-acétylglucosamine et D-glucosamine, métabolisés ensuite dans l'organisme. Ainsi, un chitosane avec une valeur de DD égale à 50% est facilement dégradé in vivo (lysozymes) dans le sang et les tissus, sans accumulation dans le corps [33]. La dégradation dépend de l'origine et des propriétés du polysaccharide (DD, masse molaire...). L'influence de la structure cristalline, de l'agrégation des N-acétylglucosamines et de leur distribution a été aussi mise en évidence [34].

b) Biocompatibilité

La biocompatibilité d'un polymère est d'une importance capitale pour une utilisation thérapeutique potentielle [35,36]. Elle est caractérisée par trois propriétés principales : sa non toxicité, sa cytocompatibilité et son hémocompatibilité [37,38]. Le chitosane présente l'avantage de réunir également d'autres propriétés très intéressantes, il agit comme un agent bactériostatique et antifongique [39,40].

II-8-3- Principales applications

- ❖ Domaines biomédical et pharmaceutique [41,42].
- ❖ Domaine Agricolaire [43] ;
- ❖ Domaine agroalimentaire [43,45] ;
- ❖ Domaine Alimentaire [46,47] ;
- ❖ Domaine Cosmétique [48] ;
- ❖ Environnement
 - Traitement de l'eau potable (coagulation/floculation, filtration, absorption) [49].
 - Traitement des eaux usées (coagulant) [50].
 - Traitement des eaux de piscine (agent chélatant de cations).
 - Chélation des métaux toxiques et radio-isotopes.
 - Récupération de métaux réutilisables.
 - Agent de déshydratation des boues.

Conclusion

Dans ce chapitre nous présentons, dans un premier temps, une description générale sur les biopolymères, les biodégradabilité, ses différentes propriétés et les différentes domaines d'applications ; suivis des différents familles des biopolymères et dans le deuxième temps, nous nous intéressons au chitosane et ses structures chimiques qui lui donnent des propriétés spécifiques pour leurs utilisations et applications à la vie quotidienne. En conclure, d'après la littérature que le chitosane est un bon candidat pour traiter les eaux usées[51,52].

Références Bibliographique

- [1] H. Tsuji; Y. Ikada: Blends of aliphatic polyesters. hydrolysis of solution-cast blends from Poly(L-Lactide) and Poly(E-Caprolactone) in Phosphate-Buffered solution *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1998, 405 – 415.
- [2] R.E. Drumright; P.R. Gruber; D.E. Henton: Polylactic acid technology, *Adv. Mater.* 12, 2000, 1841-1846.
- [3] S. SolarSKI, M. Ferreira; E. Devaux: Characterization of the thermal properties of Plafibers by modulated Differential Scanning Calorimetry. *Polymer*, 46, 2005, 11187-11192.
- [4] G. Subhas; V. Nadarajah: Structure development of Poly(L-Lactic Acid) Fibers Processed At Various Spinning Conditions. *Journal Of Applied Polym. Sci.*, 2006, 101, 1210- 1216.
- [5] A. Seyni. Thèse de doctorat « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériau composite a charge dégradable produits par co-broyage. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [6] El Hadji Boubacar Ly. Thèse de doctorat. Nouveaux matériaux composites thermoformables a base de fibre de cellulose ». INP Grenoble. 2008.
- [7] F. Badaoui. Mémoire de Magister, Comportement rhéologique de solutions de biopolymère. application au Chitosane, au Poly(Vinyle Alcool) et à leurs mélanges. : Université M'hamed Bougara Boumerdes. 2012.
- [8] D. Feldman, A. Barbalata, *Synthetic Polymers: Technology, Properties and Applications*, Chapman & Hall, 1996.
- [9] Aimesther Ojito Betancourt. Analyse, extraction et récupération de Poly-3-Hydroxybutyrate présent dans la biomasse, Université de Québec, Montréal. 2008.
- [10]. Chen; Cheng- Ho et al, Deacetylation of β -chitin. I. Influence of the deacetylation conditions, *Journal of Applied Polymer Science* 93.5, 2004, pp. 2416-2422.
- [11]. Tolaimate. A; J. Desbrières; M. Rhazi; A. Alagui; M. Vincendon et P. Vottero, On The Influence of Deacetylation Process on The Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin, *Polymer*, 1999, pp. 2463-2469.

- [12]. Ravi K; M. N. V, A Review of Chitin and Chitosan Applications. Reactive and Functional polymers, 2000, pp. 1-27.
- [13]. Aiba. S, Studies on Chitosan: Determination of the Degree of N-acetylation of Chitosan by Ultraviolet Spectrophotometry and Gel Permeation Chromatography, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1986, pp. 173-176.
- [14]. MarinardBiotech, Production du chitosan à partir de co-produits de crevette. Proc. Les coproduits marins des usines de transformation : une valeur à exploiter, *Rencontres technologiques du Centre Québécois de valorisation des biotechnologies*, Québec, 2003.
- [15]. Shahidi. F, Chitin and chitosane from marine by-products. In: Maximising the value of marine by-products, *Shahidi F. Ed. Woodhead Publishing*, 2007, pp. 340-373.
- [16]. Ospina; Sandra et al, Comparison of extraction methods of chitin from *Ganoderma lucidum* mushroom obtained in submerged culture, *BioMedResearch International*, 2014, pp. 169071-169078.
- [17]. LeRoux. K, Rapport d'avancement de thèse : Application de l'hydrolyse enzymatique pour l'extraction de la chitine. *Documentation interne Ifremer*, 2009, pp. 53-60.
- [18]. A. C. M. Wu ; W. A. Bough; M. R. Holmes et B. E. Perkins, Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. III. Coagulation of cheese whey solids, *Biotechnology and Bioengineering*, 20,12, 1978, pp. 1957-1966.
- [19]. N. Pareek; V. Vivekanand; S. Saroj; A. K. Sharma et R. P. Singh, Purification and characterization of chitin deacetylase from *Penicillium oxalicum* SAEM-51, *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no 2, 2012, pp. 1091-1097.
- [20]. A. Tolaimate; J. Desbrieres; M. Rhaziet A. Alagui, Contribution to the preparation of Chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties, *Polymer*, vol. 44, 26, 2003, pp. 7939-7952.
- [21]. W. Arbia; L. Arbia; L. Adour et A. Amrane, Chitin extraction from crustacean shells using biological methods -A review, *Food Technology and Biotechnology*, vol. 51, 1, 2013, pp. 12-25.
- [22]. A. K. Pate; P. Michaud; H. de Baynast; M. Grédiac et J.D. Mathias, Preparation of chitosan-based adhesives and assessment of their mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, 5, 2013, pp. 3869-3876.

- [23]. Blackwell J, chitin In: Biopolymers, Walton AG, Blackwell J, eds. New York: Academic Press 474, 1973.
- [24]. Kurita K, Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans, *Marine Biotechnology*, 8, 2006, pp. 203-226.
- [25]. AbdulhadiAljawish, Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physicochimiques de ces nouveaux bio polymères, *Thèse de doctorat. Université de Lorraine*, 2013.
- [26]. G.A.F. Roberts, Structure of chitin and chitosan. In: Chitin chemistry, edited by G.A.F. Roberts. Mac Millan Press.Houndmills, 1992, pp. 1-53.
- [27]. PR. Austin, Chitin solvents and solubility parameters in: Chitin and chitosane and related enzymes, Zikakis. J P, ed. Orlando: Academic Press, 1984, p 227.
- [28]. W. Wang et D. Xu, Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degree of désacétylation, *Int. J. Biol. Macromol*, 16 (3), 1994, pp. 49-152.
- [29]. R. H .Chen. Et M. L. Tsaih, Effect of temperatures on the intrinsic viscosity and conformation of chitosan in dilute HC1 solution, *Int. J. Biol. Macromol*, 23, 1998, pp. 135-141.
- [30]. G. Berth; H. Dautzenberget M. G. Peter, Physico-chemical characterization chitosansvarying in degree of acetylation, *Carbohydrate Polymers*, 36, 1998, pp. 205-218.
- [31].Ye. M; Neetoo. H et Chen. H, Effectiveness of chitosan-coated plastic films incorporating antimicrobials in inhibition of *Listeriamonocytogenes* on cold-smoked salmon, *International Journal of Food Microbiology*, 127(3), 2008, pp. 235-240.
- [32]. Chen. SC; Lu. Y, Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery, *Adv. Drug Delivery Rev*, 2004, pp. 1621–1633.
- [33]. C. Chatelet; O. Damouret A. Domard, Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films, *Biomater*, 22, 2001, pp. 261-268.
- [34]. Xuan Jiang; Lirong Chen; WeiZhong, A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosane, *Carbohydrate Polymers*, 54, 2003, pp. 457-463.
- [35]. Annadurai. G; Juang.R S; Lee. D L, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 92:3, 2002, pp. 263-274.

- [36]. Crini G; Badot P M, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in Polymer Science*, 33, 2008, pp. 399-447.
- [37]. Zhang G; Yi L; Deng H; Sun P, Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent, *Journal of Environmental Sciences*, 26 (5), 2014, pp. 1203-1211.
- [38]. Mahdavinia G; Massoudi A; Baghban A; Massoumi B, Novel carrageenan-based hydrogel nanocomposites containing laponite RD and their application to remove cationic dye, *Iranian Polymer Journal*, 21, 2012, pp. 609-619.
- [39]. Salgueiro A. M; Daniel-da-Silva A. L; Girao A V; Pinheiro P C; Trindade T, Unusual dye adsorption behavior of K-carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 229, 2013, pp. 276-284.
- [40]. Yang Y; Wei X; Wan J, Preparation, characterization and adsorption performance of a novel anionic starch microsphere, *Molecules*, 15(4), 2010, pp. 2872-2885.
- [41]. Zhang. J; Xia.W; Liu.P; Cheng.Q; Tahirou. T; Gu. W et Bo L, Chitosan modification and pharmaceutical/biomedical applications, *Marine drugs*, 8, 2010, pp. 1962-1987.
- [42]. Rauch. F; Dornish. M, Chitosan in: An introduction to biomaterials, *Guelcher SA, Hollinger JO, eds. CRC press*, 14, 2006, pp. 249-255.
- [43]. Ospina; Sandra et al, Comparison of extraction methods of chitin from *Ganoderma lucidum* mushroom obtained in submerged culture, *BioMed Research International*, 2014, pp. 169071-169078.
- [44]. Chen; Cheng- Ho et al, Deacetylation of β -Chitin. I. Influence of the deacetylation conditions, *Journal of Applied Polymer Science* 93.5, 2004, pp. 2416-2422.
- [45]. Grégorio Crini ; Pierre-Marie Badot ; Éric Guibal, Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, *Presses universitaires de Franche-Comté*, 2009.
- [46]. Fan. W; Sun. J; Chen.Y; Qiu.J; Zhang. Y and Chi. Y, Effects of chitosane coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage, *Food Chemistry*, 115(1), 2009, pp. 66-70.
- [47]. Koide S.S, Chitin and chitosan: properties, benefits and risks, *Nutrition Research*, 6, 1998, pp. 1091-1111.

- [48]. Casadidio. C; Peregrina.D V; Gigliobianco.M R; Deng.S; Censi. R et Martino P, Chitin and Chitosans: Characteristics, Eco-Friendly Processes, and Applications in Cosmetic Science, *Mar. Drugs*, 17, 2019, pp. 369-375.
- [49]. Peter M.G, Applications and environmental aspects of chitin and chitosane, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A32, 1995, p 629.
- [50]Crini G ; Badot P.M ; Morin-Crini N, Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives, 2009, 2,126-135.
- [51] Zhang, W.; Xu, Y.; Mu, X.; Li, S.; Liu, X.; Lei, Z. Research Progress of Polysaccharide-Based Natural Polymer Hydrogels in Water Purification. *Gels* 2023, 9, 249.
- [52] Bhatt, P.; Joshi, S.; Bayram, G.M.U.; Khati, P.; Simsek, H. Developments and application of chitosan-based adsorbents for wastewater treatments. *Environ. Res.* 2023, 226, 115530.

Partie

Expérimentale

Chapitre III

Matériels et Méthodes

III-Matériels et Produits

Ce chapitre a pour but de présenter les étapes d'extraire le chitosane a partir des déchets de carapaces de crevettes rouges et de le caractériser, puis de le modifier en produisant de composite, pour une autre étape, nous étudierons l'utilisation de chitosane et de chitosane modifiée et/ou chitosane composite dans le traitement d'une eau contenant un colorant de ; il s'agit de bleu de méthylène (BM), par la technique d'adsorption, en utilisant le chitosane et du chitosane modifiée comme adsorbants, puis nous passerons à l'enregistrement de nos études expérimentales, puis à leur analyse et à leur conclusion.



L'adsorbant

Au cours de ce travaille, on utilise le chitosane et du chitosane modifiée par une argile verte (biocomposite) comme adsorbant qui sont biodégradables et non toxiques.

L'échantillons argileux (**Figure.III.1**) est extraie d'un gisement qui se situe dans les hauteurs de Tarmount à 25 kilomètres de M'sila, sous formes de gros morceaux de couleur vert, elle peut être réduite en poudre par temps sec et peut gonfler par temps humide.



Figure 6 . Argile verte de Tarmount (M'sila)

L'adsorbat

Dans notre cas de travail, on utilise le bleu de méthylène comme adsorbat, Il est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci-dessous

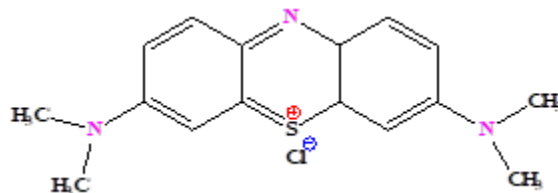


Figure 7. Structure chimique de Bleu de méthylène

III-1- Matériel

III-1-1. Solutions et réactifs utilisés/

- Solution d'acide chlorhydrique (HCl), DP 37-38 %.
- Solution de la soude (NaOH) concentrées, DP 97%.
- Acide acétique, DP 99 %.
- Chlorure de sodium NaCl, DP 99.5%.
- Une solution de l'eau oxygénée H₂O₂ à 30%.
- L'acide acétique CH₃COOH à 99.8% en masse et de densité 1,05.
- Le colorant : bleu de méthylène.

III-1-2- Verrerie de laboratoire

Fioles jaugées, agitateurs en verre, entonnoirs, béchers, pipettes, éprouvettes, flacons, erlenmeyers, entonnoir Büchner, capsules, boîtes de pétrie, burettes, tubes à essais. Papier filtre, Papier aluminium, barreaux magnétiques, spatules et micropipette.

III-1-3-Appareillages :

- Spectrophotomètre UV-Visible Medline MD-2100 UV.
- pH mètre de marque HANNA instrument (type : pH 211).
- Turbidimètre de marque HANNA instrument (type : LP 2000).
- Agitateur magnétique et plaque chauffante.
- Conductimètre de marque WTW type (1970I).
- Jar test de marque HANNA instrument (FP4 PORTABLE JAR TEST).
- Balance analytique.

- Pompe de filtration sous vide.
- Étuve de marque MEMMERT.
- Thermomètre

III-2-Méthodes

Partie A : Synthèse et caractérisation de la chitine et du chitosane

Cette première partie expérimentale comporte deux sous-parties : l'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes et sa conversion en chitosane par désacétylation. Le chitosane synthétisé sera caractérisé principalement par un dosage conductimétrique pour déterminer son degré de désacétylation et par la spectroscopie IRTF.

III-2-1- L'extraction et caractérisation de la chitine et du chitosane

III-2-1-1-Procédé d'extraction de la chitine à partir des carapaces de crevettes

Pour cette étude, la matière première utilisée est l'exosquelette de crevettes rouge qui nous ont été fournies fraîches.

Prétraitement des carapaces

Une quantité des crevettes rouges ont été soigneusement décortiquées, lavées plusieurs fois avec l'eau de robinet afin d'éliminer toutes les impuretés possibles (sels, sables, coquilles, etc.), ensuite à l'eau distillée puis séchées sur des plateaux dans l'étuve à 40⁰ C pendant 48h, et enfin broyées en fine poudre [1,2]. À la fin nous avons récupérés notre poudre.

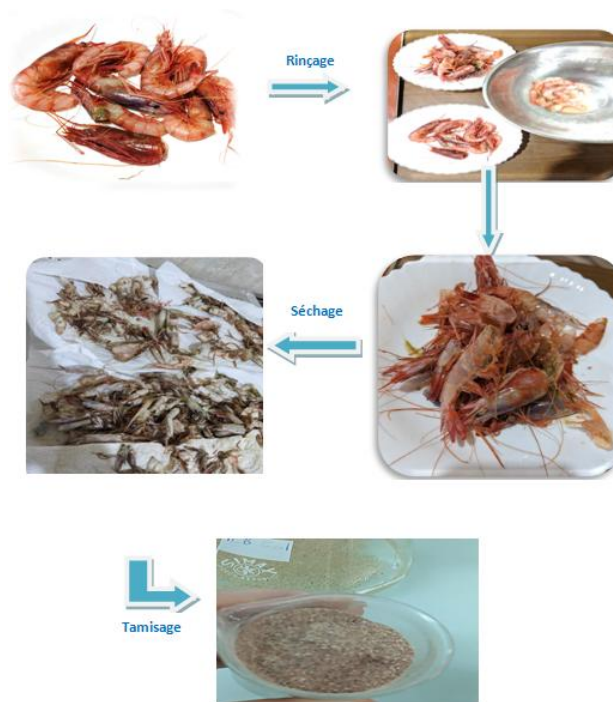


Figure 8. Prétraitement des carapaces de crevettes

L'extraction de ce dernier est passée par quatre étapes : déminéralisation, déprotéinisation, décoloration, et à la fin la désacétylation (**Figure 9**).

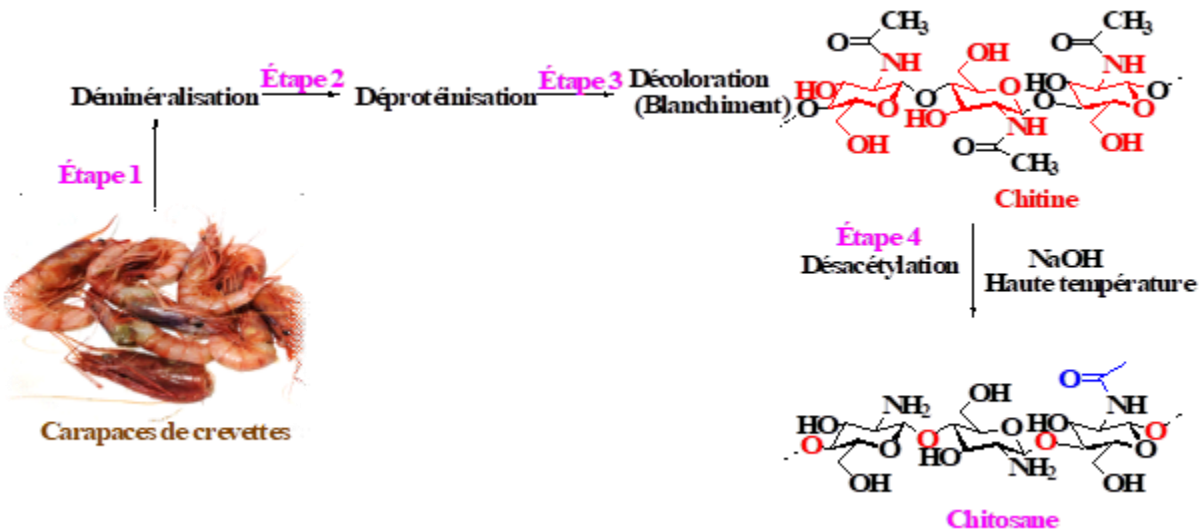


Figure 9. Les étapes d'extraction de la chitine et du chitosane

Chez les crustacés, la chitine est présente sous forme de mucopolysaccharides intimement associés au calcaire de la coquille, et liés par des liaisons covalentes aux protéines, aux caroténoïdes, aux lipides et aux pigments. Par conséquent, après le prétraitement, les carapaces

de crevettes doivent subir une autre série de traitements qui se déroule en trois étapes essentielles : une déminéralisation, une déprotéinisation et une étape de blanchiment [1,2].

a) Déminéralisation :

Les carapaces, une fois prétraitées (lavage, séchage et broyage), ont été soigneusement immergées dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl 2N avec un rapport de masse du solide/volume du liquide 1 :10 (w/v) et l'ensemble a été soumis à une agitation modérée pendant 2 jours à température ambiante afin de dissoudre les minéraux qui accompagnent les carapaces (**Figure.III.4.**). Le carbonate de calcium (CaCO_3), principal composé minéral de la carapace, réagit avec HCl pour former du chlorure de calcium, de l'eau et du gaz carbonique comme décrit dans la réaction suivante : $2 \text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$

Après la déminéralisation, la solution a été filtrée et la matière obtenue a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la neutralité puis séchée à l'étuve pendant une nuit à une température de 50 °C.



Figure 10.Déminéralisation des carapaces de crevettes par HCl 2N.

b) Déprotéinisation

Dans cette, les carapaces déminéralisées ont été soumises à un traitement alcalin par la soude 1N à 80 °C dans un bain marie pendant 6 heures avec des proportions solide/liquide 1:20 (w/v). Une filtration sous vide suivie d'un lavage à l'eau distillée ont été nécessaires jusqu'à neutralité, afin d'éliminer toutes les protéines qui ont été séparées de la chitine. La matière récupérée a été étuvée pendant une nuit à 40°C (**Figure.11**).

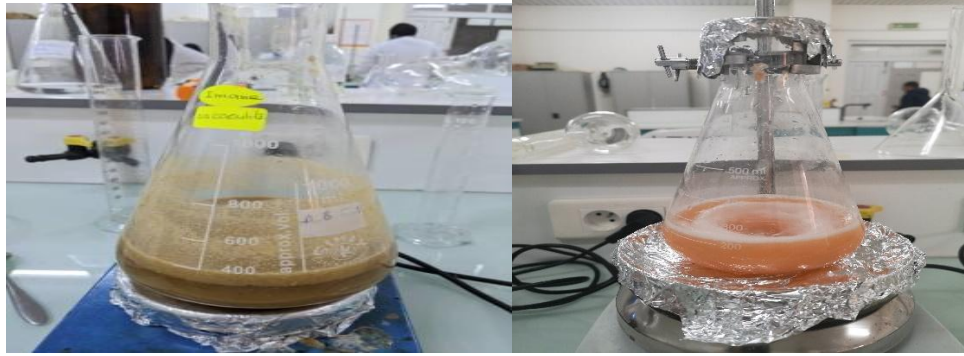


Figure 11. Étape de déprotéinisation des carapaces de crevette par NaOH 1N.

c) Blanchiment :

Le produit obtenu après déprotéinisation a été traité par le peroxyde de l'hydrogène H₂O₂ (0,315%) avec un rapport du solide au solvant 1:10 (w/v), sous agitation magnétique qui a été maintenue durant 4 heures. Après ces trois étapes, la chitine obtenue a été rincée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée (**Figure.12**).



Figure 12. Blanchiment des carapaces de crevette par l'eau oxygénée.

III-2-1-2-Préparation du chitosane « désacétylation » de la chitine

C'est l'étape la plus délicate qui met en oeuvre la substitution d'un nombre maximal et suffisant de groupements acétyles, pour aboutir au chitosane (**Figure.III.7**). La désacétylation a été effectuée par un traitement avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 45% et à température ambiante, pendant 35 jours avec un rapport solide au solvant 1:50 (w/v) [1]. Le produit ainsi obtenu a été filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH des eaux de lavage, puis étuvé à 50 °C jusqu'à séchage.

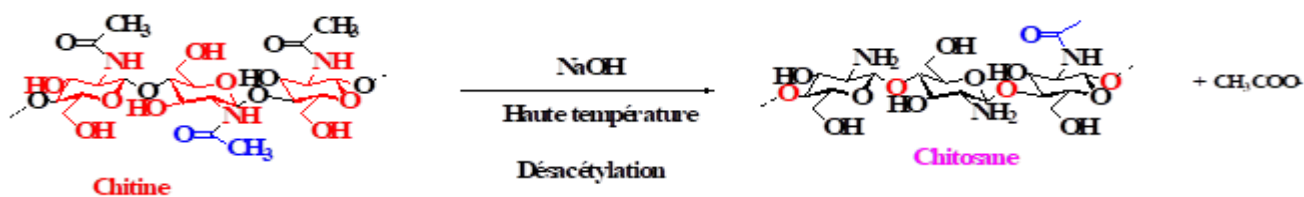


Figure 13. Préparation du chitosane « désacétylation » de la chitine

Le chitosane obtenu est séché dans l'étuve à température égale à 90°C pendant une nuit. Puis broyé, pour avoir une poudre fine. Le chitosane ainsi séché est traité suivant la méthode suivante : 1% de chitosane est préparé dans de l'acide acétique 2%, agiter pendant une heure et laisser décanter jusqu'à formation de précipité. Les impuretés se présentent sous forme de précipité tandis que le chitosane pure est soluble dans l'acide acétique, qui est récupéré dans un autre bécher. Augmenter ensuite le pH de la solution à l'aide d'une solution de soude 0,1N jusqu'à obtention de pH égale à 8, pour récupérer le chitosane pur soluble dans l'acide acétique. La solution est ensuite lavée avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et filtrée. Sécher dans l'étuve à température égale à 90°C pendant 3heures. Broyer et conserver la poudre de chitosane pur à température ambiante.

III-3- Caractérisation qualitative des produits

III-3-1-Teneur en eau

Pour estimer la part d'eau dans un produit, 1 à 2 g d'échantillon sont prélevés et pesés dans une coupelle de poids connu. La coupelle est placée 24 h dans une étuve à 105-110 °C, puis pesée après 30 min de refroidissement. L'expérience est réalisée en triplicata. . La teneur en eau est évaluée selon la formule suivante :

$$\% \text{Humidité} = \frac{\text{Poids humide (g)} - \text{Poids de l'échantillon sec (g)}}{\text{Poids de l'échantillon humide (g)}} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

III-3- 2-Teneur en cendres

Le principe de la détermination de la teneur en minéraux repose sur leur résistance à la chaleur. Environ 1 g d'échantillon est pesé dans une feuille de papier en aluminium de poids connu. Elle est repliée et placée au moins 5 h à 500 °C. Après refroidissement, elle est de nouveau pesée. Chaque mesure est répétée trois fois. La teneur en cendres est évaluée selon la formule suivante : 48g/100g.

$$\% \text{ Humidité} = \frac{\text{Poids résidu calciné (g)}}{\text{Poids de l'échantillon sec (g)}} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

III-3- 3-Test de solubilité

L'une des caractéristiques du chitosane par rapport à la chitine est sa solubilisation en milieu acide dilué, l'acide le plus fréquemment utilisé est l'acide acétique. En effet, les groupements aminés (NH₂) du chitosane sont protonés à partir du pH 3 à 4 et le polymère chargé positivement (NH₃⁺) devient soluble. Grâce à cette propriété, il est possible de confirmer avec certitude que les produits préparés sont du chitosane. Dans cette étude, 50mg de chitines désacétylées ont été solubilisés dans 50 mL d'acide acétique à 1%.

● Mesure du degré d'acétylation

Le degré d'acétylation de la chitine correspond à la fraction molaire moyenne des unités de N acétyl D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités. De nombreuses méthodes ont été développées pour déterminer le DA.

● Dosage conductimétrique basique

Solubiliser 150mg de chitosane dans 10ml de HCl 0,1N et ramener le volume à 200ml avec de l'eau distillée. Titrer la solution par une solution de NaOH 0,1N. À chaque 0,5ml de volume versé, noter la conductivité. Le DDA obtenu par dosage conductimétrique basique se calcule comme suit :

$$\text{DDA \%} = \frac{2.03.(V_2 - V_1)}{m + 0.0042 .(V_2 - V_1)} \dots \dots \dots (3)$$

Où

DDA : Représente le degré de désacétylation (%) ,

V₂ et V₁ : Les volumes de NaOH versé en mL.;

m : La masse du chitosane (g);

2.03 : Le coefficient résultant du poids moléculaire de l'unité de monomère de chitosane;

0.0042 : Le coefficient résultants de la différence entre le poids moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire désacétylé.

● Dosage conductimétrique acide

Disperser 150mg de chitosane dans 200mL d'eau distillée, titrer le mélange, tout en l'agitant, avec une solution de HCl 0,1N jusqu'à dépasser le point de solubilisation complète du chitosane. Mesurer la conductivité de la solution après chaque ajout de HCl.

Le DDA obtenu par dosage conductimétrique acide se calcule de la manière:

$$\text{DDA \%} = \frac{2,03.V.N}{m+0.0042.V.N} \dots\dots\dots(4)$$

Avec

V:Volume de HCl versé en mL

N:Normalité du HCl en mol/L

III-3-4- Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible

Une solution de chitosane de 1% a été préparée dans une solution d'acide acétique de 2%. Ensuite, un échantillon de cette solution a été balayé par un spectre UV-visible de 200-800 nm. Le trajet optique de la cellule utilisée est de 1 cm de marque "UV-1800, SHIMAZDU" été développés pour les mesures d'absorbance d'échantillon liquide. En parallèle, des systèmes hauts précision et haute énergie.

Partie B : Application

III-4-Introduction

- Les procédés de traitement des urbains mettent en jeu différentes stratégies en fonction de la nature des contaminants (ions métalliques, colorants, composés pharmaceutiques,... etc.), l'intérêt à les recycler (et/ou à valoriser les sous-produits du traitement), et leur toxicité.
- Les procédés de précipitation sont fréquemment employés mais se heurtent régulièrement à des limitations techniques (pour atteindre par exemple les niveaux requis d'abattement des charges polluantes) ou environnementales (production de grandes quantités de boues toxiques difficilement valorisables).
- Les procédés membranaires sont très efficaces mais souvent coûteux et limités à des traitements de finition ou pour des effluents très spécifiques (ils sont ainsi fortement impactés par la présence de matières en suspension et de substances qui contribuent, en précipitant, au colmatage des membranes).

- Les procédés d'extraction liquide/liquide sont réservés à la valorisation de solutés spécifiques (haute valeur ajoutée, métaux stratégiques et très toxiques) dans des solutions relativement concentrées (supérieures à 500 mg L^{-1}): les pertes d'extractants (coûteux et toxiques) par dispersion ou solubilisation représentent un inconvénient environnemental majeur pour ces techniques.
- Les procédés électrochimiques présentent des limitations relativement similaires ; ils sont souvent employés en traitement de concentration ou de finition (beaucoup moins que dans le traitement d'effluents dilués).
- L'adsorption représente une technique alternative en traitement d'effluents dilués : elle est utilisée pour des effluents de concentration « intermédiaire » (de l'ordre de la centaine de mg L^{-1} , ou inférieure).
- De nombreux matériaux sont utilisables : résines chélatantes et résines échangeuses d'ions, supports minéraux (zéolites, argiles, alumines et silices), charbons actifs, résidus de l'industrie chimique (oxydes métalliques, boues), de l'agriculture ou de la pêche (bioadsorbants : résidus, matière algale, champignons filamenteux, etc.).
- Les procédés de biosorption mettent à profit la présence de groupements réactifs à la surface des matériaux : ce sont des groupements spécifiques similaires à ceux présents sur les résines synthétiques industrielles, mais issus de ressources renouvelables et généralement moins coûteuses.
- Le choix du bioadsorbant doit toutefois prendre en compte non seulement le coût de la matière première mais aussi l'efficacité intrinsèque d'adsorption du matériau. En effet, un coût marginal associé à des performances limitées d'adsorption conduit à des masses importantes de déchets difficilement valorisables et à impact environnemental significatif.

III-4-1- 1^{er} application de traitement de l'eau.

Dans la suite, nous allons détailler les différents modes opératoires suivis pour la préparation et la purification de l'argile et chitosane/argile (biocomposite). En suit, faire des tests d'adsorption de bleu de méthylène dans une solution aqueuse.

III-4-1-1- Obtention et modification de l'argile verte de Tarmount (M'sila)

a) Origine et nature de l'argile

Les échantillons argileux est extraie d'un gisement qui se situe dans les hauteurs de Tarmount à 25 kilomètres de M'sila, sous formes de gros morceaux de couleur vert, elle peut être réduite en poudre par temps sec et peut gonfler par temps humide.

b) Traitement de l'argile

L'argile extraite sous forme de gros blocs est réduite en morceaux de diamètres inférieur ou égale à 0,2 mm par broyage, purifiée (traitée) des impuretés par lavage, et rendue à un diamètre inférieur à 2 μm (avec utilisation du tamis de 50 μm) par sédimentation successive et la **Figure.III.8.** montre la sédimentation.



Figure 14. Argile verte de Tarmount (M'sila)

Lavage à l'acide chlorhydrique : ce lavage permet l'élimination des carbonates et des hydroxydes qui couvrent les surfaces des particules argileuses, il est fait en ajoutant l'acide chlorhydrique (HCl 0.05 N) jusqu'à avoir pH compris entre 2 et 3 , le culot obtenue est agité pendant 4 heure dans deux litres d'une solution de HCl à 10^{-3}N ,la **Figure.14.** montre l'agitation 4 h de l'argile acidifiée, et lavage à l'eau distillé jusqu'à avoir un liquide opalescent ; ainsi l'argile est récupérée par séchage. La matière organique présente dans l'argile brute subite une réduction par un lavage à une solution d'eau oxygénée H_2O_2 (10 volumes) permettant une réduction de la matière organique. La saturation par chlorure de sodium est faite par agitation mécanique de l'argile verte récupérée après lavage à l'acide chlorhydrique au sein d'une solution de NaCl 1 N ; lavage à l'eau distillé pour enlever les ions Cl^- ; et évaporation de l'eau et récupération de l'argile verte sodique.

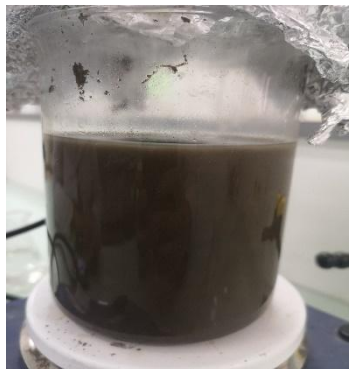


Figure 15. Traitement de l'argile

III-4-1-2-Adsorption des suspensions turbides d'argile sodique

a) Préparation de la solution de chitosane

Le chitosane choisi pour le reste de ce travail de coagulation floculation est le chitosane obtenu. Il est préparé par dissolution de 100mg de chitosane dans une solution diluée d'acide acétique (1mL d'acide acétique à 98% dans une fiole de 100 mL et complété d'acide acétique jusqu'à trait de jauge sous agitation).

b) Optimisation des paramètres (Masse de chitosane et pH)

La coagulation floculation est un procédé qui permet d'éliminer les particules en suspension non décantables, il s'effectue en deux étapes, la coagulation qui s'accomplit à grande vitesse d'agitation (environ 200 rpm) et en quelques minutes (3 minutes), puis la floculation à faible vitesse d'agitation (environ 40 rpm) et en vingtaine de minutes. Ces deux étapes permettent la déstabilisation de la suspension particulaire et la formation de floes dont la taille détermine la vitesse de décantation. Ces expériences d'optimisation sont faites sur les échantillons de l'argile ; et deux paramètres sont étudiés dans cette optimisation, à savoir : la dose du chitosane (allant de 0 à 0.7mg/L), et le pH (allant de 4 à 9).

- **Optimisation de la masse de chitosane**

Dans les expériences qui suivent, chaque test de coagulation-floculation est fait de la manière suivante :

Mètre des échantillons d'argile: 1 et 1.5 et 2 g dans des béchers contenant 500 mL d'eau, ses derniers sont mis sous agitation rapide à 200 rpm, suivi de l'ajout des quantités de chitosane (allant de 0 à 0.7 mg/L); l'agitation pendant 3min suffit à répartir le chitosane dans tout le volume d'essai après les 3 min la vitesse est réduite à 45 rpm pendant 20 min. Arrêt de

l'agitation et début de la décantation, prélèvement de 10 mL du surnageant et détermination de leur turbidités.

- **Optimisation du pH**

Les étapes sont les mêmes que celles pour l'optimisation de la masse de chitosane appart que ici la quantité de chitosane est fixée à 0.7 mg/L et le pH varie entre 4 et 9 par pas de 1.

- **Optimisation du la masse d'argile**

Mètre des échantillons d'argile : 0.1 et 0.15 et 0.2 g dans des béchers contenant 500 ml d'eau, ses derniers sont mis sous agitation rapide à 200 rpm.

III-4-2- 2^{ème} Application de l'adsorption de colorant

Nous avons étudié l'adsorption du colorant par la chitosane. Le choix a été porté sur le colorant (bleu de méthylène), d'une part pour son caractère polluant et nocif sur l'environnement et d'autre part, le bleu de méthylène constitue un colorant exemplaire pour la caractérisation.

- **Étape 1** : Établissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Pour établir la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, dilutions successives (5,10, 15, 20, 25 $\mu\text{mol/L}$) sont réalisées à partir d'une solution mère du chaque colorant. Ensuite, on mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

- **Étape 2** : Adsorption du bleu de méthylène par le chitosane et chitosane-Argile (biocomposite)

Dans cette partie, nous allons étudier la biosorption du bleu de méthylène dans la solution simple, pour cela il faut étudier l'effet de quelques paramètres tels que le temps, la dose, le pH et la température sur la biosorption par chitosane et chitosane-Argile.

III-4-2-1-Application de chitosane : Étude de la cinétique d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'argile brute et chitosane/argile (biocomposite)

L'étude cinétique a été menée sur trois concentrations différentes de colorants bleu de méthylène (5,10, 15, 20, 25 $\mu\text{mol/L}$). Un mélange de 40 mL de l'adsorbat avec 0,1 g du biosorbant (argile) à 25°C a été réalisé pour cette étude. Le mélange a été mis sous agitation magnétique, suivi des prélèvements des échantillons à des intervalles de temps différents toutes les demi-heures jusqu'à l'atteint de l'équilibre. Après filtration, la concentration en colorant résiduel a été déterminée par spectrophotométrie UV.

a) Le protocole expérimental de l'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés à différents paramètres à savoir la masse d'adsorbant, m (25, 50, 100, 150, 200 mg), la concentration initiale en colorant, C₀ (5,10, 15, 20, 25 µmol/L), la température, T (25, 35, 45, 50, 55 et 60°C), le temps de contact dans un intervalle de 1 min à 3h (toutes les demi-heures jusqu'à l'atteint de l'équilibre), la valeur initiale du pH (2, 4, 7, 10 et 12), le volume de la solution colorant est maintenu constant (50 mL), est mis dans une chambre noire contient deux lampes UV (vilbercompany) avec longueurs d'ondes égale 360 nm et l'intensité de radiation 1 mW/Cm² avec une agitation continu à 600 tr/min. Les échantillons prélevés sont centrifugés à 5000 rpm pendant 5 min. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde maximum d'absorption du bleu de méthylène (λ = 664 nm). La concentration résiduelle est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage. La quantité du bleu de méthylène absorbée par unité de masse de sciure de bois de vigne activé et le taux d'élimination sont calculés par les équations suivantes:

$$Q =$$

$$\frac{C_0 - C_e}{M} \times V \dots\dots\dots(5)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots(6)$$

Avec

Q : Quantité adsorbé (mmol/g)

C₀ : Concentration initiale en colorant à t = 0 en (mol/L)

C_e : Concentration à l'équilibre en (mol/L)

m : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

III-4-2-2- Optimisation des paramètres de l'adsorption du bleu de méthylène

a) Effet de la taille des particules de l'argile

Pour connaître l'effet de la différence des diamètres de l'argile, nous mettons la même quantité de cette dernière mais de différente diamètre (200µm, 500µm, 1000µm) dans des béchers de 50 ml contenant la solution de phénol avec une concentration 4.10⁻⁵ mg/ml, sous une agitation constante, puis mettez-les dans la chambre Ultra-Violet pendant 2 heures à température ambiante. Des volumes de 2 mL de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle du polluant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre.

b) Effet de la masse de l'adsorbant.

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, a été étudiée par la mise en contact des solutions de bleu de méthylène à une concentration initiale de $4 \cdot 10^{-5}$ M avec des masses variables d'argile (5, 25, 50, 100, 150, 200 mg), sous une agitation constante, puis mettre dans la chambre Ultra-Violet pendant 2 heures à température ambiante.

c) Effet de la concentration initiale en bleu de méthylène

La concentration initiale du bleu de méthylène a un effet remarquable sur l'adsorption des colorants cationique dans les solutions aqueuses par adsorption. L'influence de concentration initial des solutions a été étudiée dans l'intervalle de $2 \cdot 10^{-5}$ à $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L .

Références bibliographique

- [1] Kadouche S, Farhat M, Lounici H, Fiallo M, Sharrock P, Mecherri M, & Hadioui M, Low Cost Chitosan Biopolymer for Environmental Use Made from Abundant Shrimp Wastes. *Waste and Biomass Valorization*. 2016, 8, 2, 401–406.
- [2] Michael Oduor-Odote P, Marcin H S and Martin G P, Characterization of Chitosan from Blowfly Larvae and Some Crustacean Species from Kenyan Marine Waters Prepared Under Different Conditions. *Western Indian Ocean J. Mar. Sci.* 2005, 4, 1, 99–107.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV- Résultats et Discussions

Partie A

Pour extraire la chitine à partir des déchets de crevette, on a utilisé une quantité de 50 g de poudre sèche, qui a été traitée avec une solution d'acide chlorhydrique (1M) pendant 2 h sous agitation continue, à la température ambiante pour éliminer les composés minéraux (déméralisation) qu'elle contient. Ensuite, on a continué l'extraction avec une solution alcaline d'hydroxyde de sodium à (1.5M) pendant 2h et à la température ambiante, pour dissocier le complexe chitine-protéines (déprotéinisation). Par la suite, on a décoloré l'échantillon avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20% durant 30 mn à une température ambiante. Cette étape sert à éliminer les substances colorantes qui sont les dérivés de β -carotène. On obtient à la fin du traitement une poudre de la chitine pure.

IV-1-Rendement en chitine

Le rendement en chitine est la différence de poids entre la matière première avant et après hydrolyse (**Tableau.IV.1**). Il est obtenu selon la formule suivante:

$$\text{Rdt \%} = \frac{100.M_1}{M_2} \dots\dots\dots(7)$$

Avec:

Rdt: Rendement en chitine

M₁: Masse des poudres de crabes avant hydrolyse

M₂: Masse des poudres de chitine après hydrolyse

Tableau 4.Les rendements de l'extraction de la chitine pour chaque étape.

| Traitement | Déméralisation | Déprotéinisation | Décoloration |
|-------------|----------------|------------------|--------------|
| Rendement % | 79,43 | 70,57 | 14,46 |

D'après les rendements calculés, on remarque une perte de masse importante après chaque traitement ce qui peut être expliqué par la solubilisation des sels minéraux présents dans la composition des carapaces de crevette et la dissociation du complexe chitine-protéine (Chitinoprotéine), ainsi que l'élimination des pigments tel que les dérivés de β -carotène. Ces résultats nous confirment l'efficacité des traitements d'isolation de la chitine. Le temps de réaction a aussi un effet important sur l'efficacité d'extraction. Plus on augmente l'intervalle de temps, plus on assure la pureté de la chitine. En effet, on retrouve dans la littérature, entre 15 et

35 % de chitine dans la carapace de diverses espèces de crevettes, mais comme il a déjà été mentionné dans la bibliographie, les conditions drastiques peuvent conduire à la dépolymérisation ou la dégradation du biopolymère[1-3].

IV-2-Analyses physico-chimiques de la chitine

La chitine obtenue subit des analyses physico-chimiques comme celles effectués sur les poudres de déchets de carcasse de crevettes. La **figure.IV.2.** Suivante montre la poudre de chitine obtenue après hydrolyses acide et basique est de couleur blanche.



Figure 16.Poudre de chitine obtenue à partir de de carcasse de crevettes

IV-2-1-Caractéristiques physico-chimiques de la chitine

La chitine a été analysée physico chimiquement pour voir les pourcentages des composants contenant dans la chitine et pour pouvoir calculer le degré de déminéralisation et le degré de déprotéinisation,pour connaître l'efficacité de ces réactions. Le tableausuivants résume les caractéristiques physico-chimiques de la chitine.

Tableau 5.Caractéristiques physico-chimiques de la chitine

| Caractéristiques | Chitine |
|------------------|-----------------|
| Humidité % | 6.15* |
| Matièresèche% | 95.77* |
| Cendres % | 0.0074* |
| Couleur | Jauneblanchâtre |

***pourcentage en poids sec**

La teneur en matière sèche dans la chitine est de 95.77% ceci implique une humidité égale à 6.15 %. Ces résultats illustrent que les conditions de la déminéralisation, déprotéinisation réalisés durant ces études permettent une très bonne extraction de la chitine à partir des crevettes.

IV-2-2-Caractérisation de la chitine par la spectroscopie IR

Le spectre montre une large bande à 3110 à 3444 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de $-\text{NH}$ et $-\text{OH}$. Les absorbances des pics à 2885- 2958 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation de $-\text{CH}$ et $-\text{CH}_2$. Deux pics caractéristiques de la chitine apparaissent à 1652 et 1565 cm^{-1} qui sont respectivement dus aux vibrations d'élongations de la liaison $\text{C}=\text{O}$ carbonyle amide et celle de l'amide $\text{N}-\text{C}=\text{O}$. Des bandes correspondants aux vibrations de déformation de $-\text{NH}$ et $-\text{OH}$ se situent respectivement à 1565 cm^{-1} et à 1260 cm^{-1} (**Figure.17**).

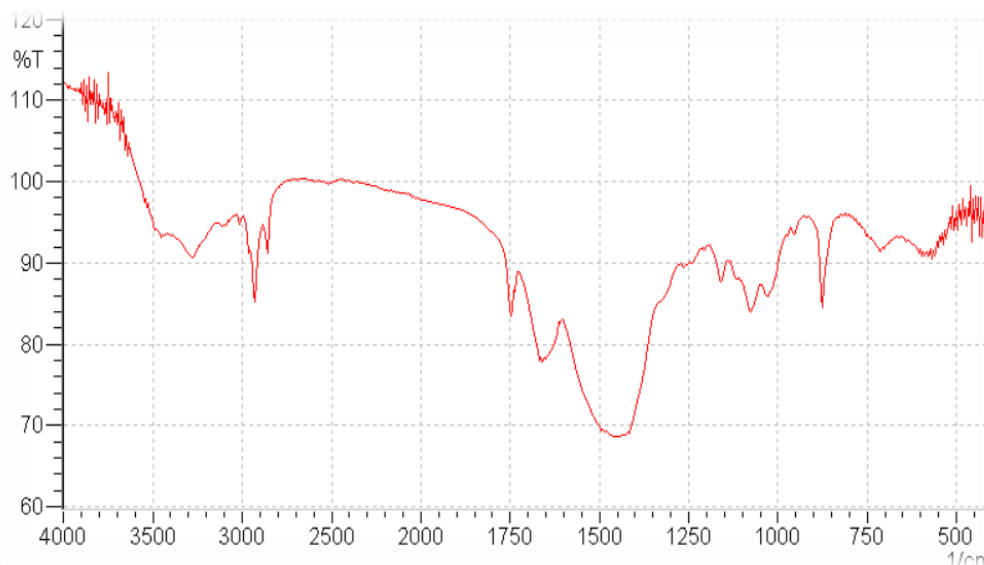


Figure 17. Spectre FTIR de la chitine obtenue à partir de la carcasse de crevettes

Les principales bandes des spectres TFIR de la chitine sont résumées dans le tableau..... suivante:

Tableau 6. Principales bandes des spectres FTIR de la chitine

| Bandes (cm^{-1}) | Liaison | Nature de la vibration |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| 3110, 3271, 3444 | N-H, O-H | Élongation |
| 2885, 2958 | C-H, CH_2 | Élongation |
| 1652 | $\text{C}=\text{O}$ carbonyle amide | Élongation |
| 1565 | $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ amide | Déformation |
| 1260 | O-H | Déformation |
| 1208 | C-N | Élongation |
| 1117 | C-O de la liaison C-O-C | Élongation |
| 1069 | C-O de la liaison CH-O-C | Élongation |
| 899 | C-H | Déformation |

Il n'y avait pas de différence entre ces trois spectres FTIR, celle de la carapace, pince et patte de crabe. La détermination du DA est donnée selon la formule suivante:

$$DA \% = \left[1 - \frac{A_{1560}}{A_{2875}} \times \frac{1}{1.33} \right] \dots \dots \dots (8)$$

Où

A1560: Intensité de la bande d'absorption de déformation de N-H

A2875: Intensité de la bande d'absorption des élongations des fonctions C-H

Le DA et le DDA sont les principales caractéristiques physico-chimiques de la chitine. La valeur du DA obtenu de la chitine est de 70.21%. Ce résultat montre une valeur de DA supérieur à 50%, qui est le cas de la chitine et de DDA proches de 30% pour la chitine. Ceci est peut-être la conséquence du traitement basique lors de la deprotéinisation.

IV-3-Extraction et caractérisation du chitosane

Pour préparer le chitosane, 5 g de la chitine a été désacétylée par une solution de l'hydroxyde de sodium de différentes concentrations pendant différentes périodes de temps à température ambiante. Cette combinaison de paramètres nous a permis d'obtenir 16 échantillons différents de chitosane. Un autre échantillon de chitosane a été préparé par désacétylation de 11g de la chitine par une solution alcaline de 50% de NaOH à 90°C pendant 1min à 24h.

IV-3-1-Degré d'acétylation et de désacétylation du chitosane

D'après les résultats présentés, on constate que cette transformation chitine au chitosane enregistre un rendement en chitosane relativement modeste surtout quand le temps de réaction est élevés (**Tableau. IV.3**).



Figure18.Poudre de chitosane obtenue à partir de de carcasse de crevettes

Tableau 7.Rendement de la chitine désacétylée

| | |
|--|-------|
| Masse de la chitine désacétylée (g) | 13 |
| Masse du chitosane obtenu (g) | 5.22 |
| Rendement (%) | 45.27 |

Le mécanisme de déacétylation, n'est pas encore connu, néanmoins on peut confirmer que la concentration alcaline, la température et la durée du traitement ont une grande influence sur le degré de déacétylation[4]. Ces paramètres peuvent amener les utilisateurs à contrôler la déacétylation.

IV-3-2-Caractérisation du chitosane

Les spectres obtenus par spectroscopie Infrarouge pour le chitosane sont présentés dans la **figure.IV.4.**

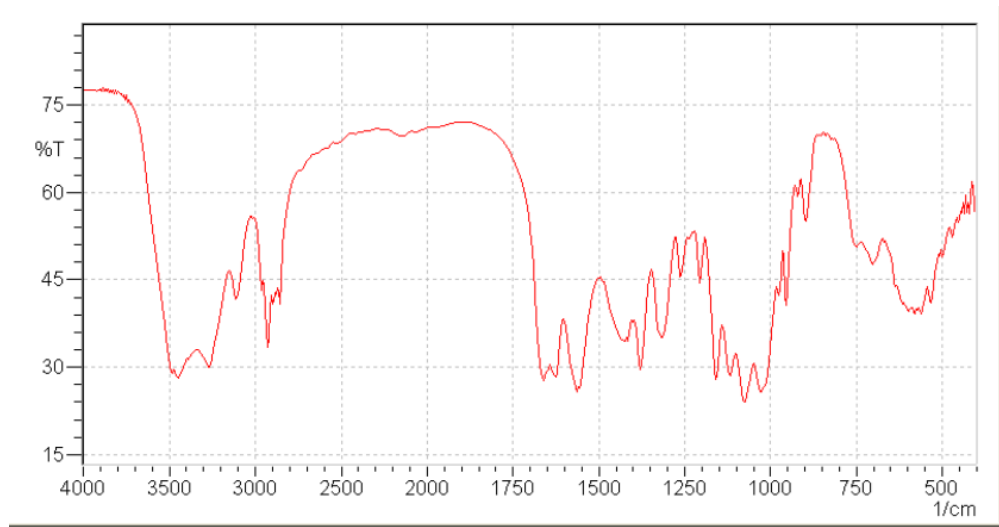


Figure19. Spectre Infrarouge du chitosane

Les principales bandes caractéristiques du chitosane sont groupées dans le **tableau.8.** Comme la transformation de la chitine introduit des groupements NH_2 libres en substitution aux NH-CO-CH_3 une bande d'absorption apparaît plus intense à 3500cm^{-1} pour le chitosane que pour la chitine. Cette bande spécifique a été utilisée pour calculer le taux de déacétylation de la chitine à partir des spectres des différents grades de chitosane.

Tableau 8. Les principales bandes du spectre Infrarouge de chitosane

| Bandes (cm ⁻¹) | Nature de vibration ou de rotation |
|----------------------------|---|
| 450-3312 | Elongation de la liaison N-H et O-H |
| 2870- 2890 | Elongation de la liaison C-H |
| 1650 | Déformation Amide I, Vibration de valence C=O |
| 1585 | |
| 1460 | Vibration de déformation de la liaison N-H (amide II) |
| 1420-1430 | |
| 1378 | Déformation O-H |
| 1335 | Déformation CH ₂ |
| 1155 | Déformation CH |
| 1090 | Déformation OH |
| 999 | Pont éther ou Elongation asymétrique C-O-C |
| 896 | Elongation de la liaison C-O Elongation de la liaison C-O ou C-C Vibration de C-H |

On remarque la présence de pics caractéristiques à 3446 (bande O-H), à 2887 (bande C-H), à 1658 (bande N-H), 1073 (bande du pont O) et à 755 (bande de C-O). La présence du groupement amine au niveau de la chitine et du chitosane est bien visible (pic à 1658), le DD est de l'ordre de 70.21% de la chitine. On remarque que nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature [5].

IV-3-3-Tests de solubilité

Le chitosane peut se solubiliser dans des solutions acides, mais il est insoluble dans l'eau, les solvants organiques et les bases aqueuses. En effet, le chitosane est une base forte et possède des groupes d'amines primaires avec un pKa égal à 6,3. À cause de la présence des groupes amines, la charge et les propriétés du chitosane varient avec le pH [1,2]. La solubilité est aussi dépendante de la nature de l'acide utilisé, de la force ionique et de la distribution des groupes acétyle sur la chaîne macromoléculaire [3]. Le solvant le plus couramment utilisé pour la solubilité du chitosane est l'acide acétique en solution aqueuse. Le tableau 9. résume les tests de solubilité des différents adsorbants.

Tableau 9. Tests de solubilité des différents adsorbants

| Solvant | Solubilité |
|----------------------------|------------|
| Eau froid | Insoluble |
| Eau chaud | Peusoluble |
| NaOH(0,1M) | Insoluble |
| CH ₃ COOH (5 %) | Soluble |
| HCl (1%) | Soluble |
| DMSO | Soluble |
| DMF | Soluble |

Le chitosane est soluble dans l'acide acétique à 5% par rapport à l'autre solvant utilisé dans ces tests de solubilité.

Conclusion

À partir des résultats obtenus et comme il a déjà été rapporté ultérieurement par beaucoup de scientifiques on peut confirmer que les conditions de réaction soit le temps, la température ou la concentration de la solution alcaline utilisée influent sur la désacétylation de la chitine et par conséquent sur le degré de désacétylation du chitosane obtenu. Et comme nous l'avons déjà mentionné des conditions drastiques de traitement peuvent conduire à la dégradation d'au moins une partie du biopolymère.

Partie B

IV-4-Optimisation des paramètres : masse de chitosane et pH

IV-4-1-Optimisation de la masse de chitosane

Les résultats des manipulations sont regroupés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 10. Variation des valeurs de la turbidité en fonction des quantités de chitosane ajoutées

| Doses de chitosane (mg/L) | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 |
|----------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Turbidité (NTU)*x10 ³ | 4 | 3.5 | 3 | 2.5 | 1.5 | 1 | 0.5 | 0.5 |

NTU : Nephelometric turbidity unit (En) : Unité de turbidité néphélométrique(Fr)

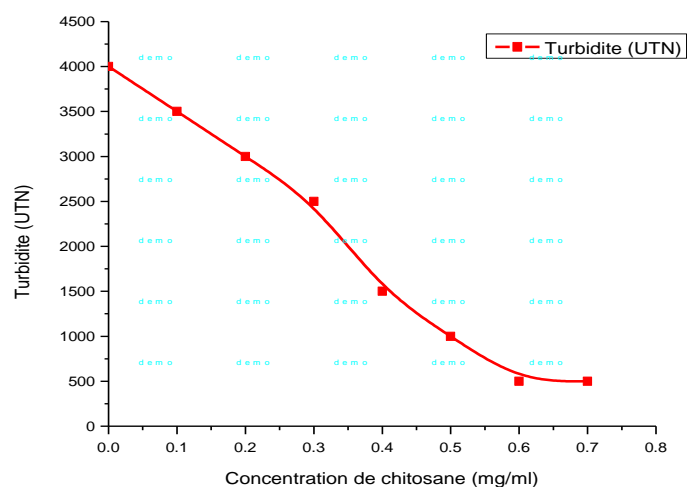


Figure 20. Turbidité (UTN) en fonction de concentration de chitosane (mg /mL)

Nous remarquons que la turbidité diffère selon la quantité de chitosane ajoutée. Ainsi, pour des doses faibles (0,5 ; 0.51 ; 0.2) mg la masse de chitosane n'est pas suffisante pour éliminer la turbidité et pour les doses allant de (0.4 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7) mg on a constaté une bonne réduction de la turbidité. On déduit que la dose optimale en chitosane est de 0.7 mg, à cette dose on peut considérer que toutes les charges de surface de l'argile sont neutralisées par les charges de surface du chitosane. Ainsi, cette dose a été adoptée dans l'étude de l'effet du pH.

IV-4-2-Optimisation du pH

La turbidité résiduelle a été examinée en variant le pH de la solution d'argile de 4 à 9 par pas de 1, et ce pour 0.7mg/L du chitosane. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur le **tableau. 11** et la **figure 20**.

Tableau 11 Variation des valeurs de la turbidité en fonction du pH

| pH | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------------------|---|---|---|---|-----|------|
| Turbidité (NTU)x10 ³ | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.0 | 10.0 |

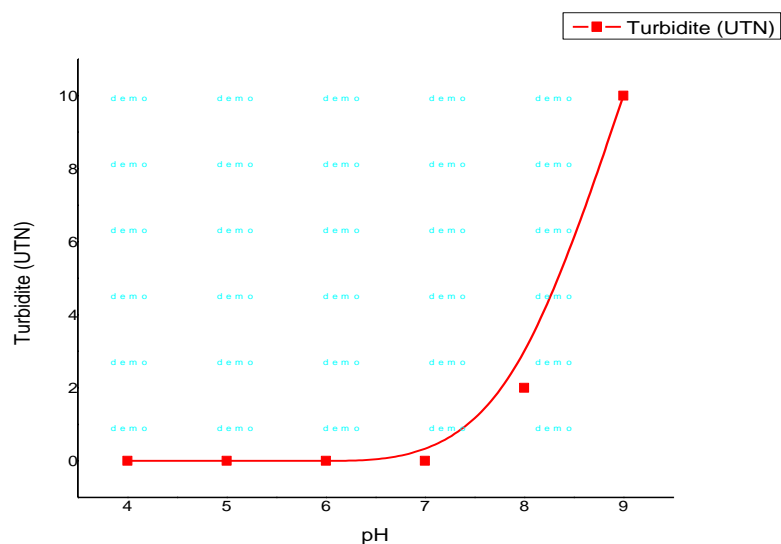


Figure 21. Variation des valeurs de la turbidité en fonction du pH

Il est tout à fait clair que la dose 0.7mg/L du chitosane engendre une réduction presque entière de la turbidité pour les pH allant de 4 à 7 ; cette dose définit la gamme du pH où le chitosane est efficace. Au-delà de la valeur 7, la turbidité résiduelle augmente et la solution d'argile tend vers la stabilité. Nous constatons, également, que la dose 0.7 mg/mL du chitosane est importante, plus la gamme du pH est large. Il est à noter que le chitosane et l'argile auront la même charge en solution.

IV-4-3-Optimisation de la masse d'argile

Le traitement est fait par le procédé d'adsorption des suspensions turbides sur l'argile suivi d'une floculation par le bioflocculant chitosane pour accélérer la décantation. Dans des conditions de pH = 7 et la masse de chitosane est égale 0.7 mg/L. Les différentes caractéristiques physico-chimiques auxquelles on s'intéresse sont la conductivité, pH, Turbidité (**tableau 12**).

Tableau 12. Les valeurs des caractéristiques après traitement

| Masse d'argile (g) | pH | Masse de chitosane (mg) | Turbidité (NTU) | Conductivité (µs/cm) |
|--------------------|----|-------------------------|-----------------|----------------------|
| 0.1 | 7 | 0.7 | 1.107 | 346.42 |
| 0.15 | | | 0.836 | 216.15 |
| 0.2 | | | 0.490 | 195.37 |

IV-4-4-Tests de solubilité

Le chitosane est soluble dans l'acide acétique à 5%. En présence des particules d'argile sodique devient insoluble. L'adsorption physique des chaînes de chitosane sur les particules d'argilesodique engendre la formation d'une structure stable. Le composite argile sodique-chitosane modifié n'est pas soluble. La réticulation forme des nœuds entre les chaînes de chitosane et un réseau solide se forme et empêche la dissolution. Ces tests de solubilité sont d'une grande importance. L'utilisation de ces matériaux dans le traitement des eaux colorées est fortement liée à leur solubilité dans les différents milieux. Le **tableau13** résume les tests de solubilité des différents adsorbants.

Tableau 13 Tests de solubilité des différents adsorbants

| Solvant | Chitosane-Argilesodique |
|----------------------------|-------------------------|
| Eau froid | insoluble |
| Eau chaud | insoluble |
| NaOH(0,1M) | insoluble |
| CH ₃ COOH (5 %) | insoluble |
| HCl (1%) | insoluble |
| DMSO | insoluble |
| DMF | insoluble |

Conclusion

La comparaison entre les valeurs des caractéristiques physico chimiques (conductivité ; pH et turbidité) indique que l'utilisation du bioadsorbant (argile) et du biofloculent (chitosane) donnent des meilleurs résultats, cela est expliqué par la présence des particules anioniques de l'argile qui sont attirées électrostatiquement par les groupements aminés protonés du chitosane. Cette réaction permet de neutraliser les charges anioniques qui peuvent se lier ensemble et décanter rapidement. Enfin, nous avons conclu que le traitement avec 0.2g d'argile et 0.7 mg/l de chitosane à pH 7 donnent des résultats encourageants.

IV-6- 2^{ème} Application de l'adsorption de colorant

IV-6-1-Procédure de dosage de bleu de méthylène

IV-6-1-1-Détermination de la longueur d'onde (λ_{\max}) de bleu de méthylène

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant **bleu de méthylène**, on a d'abord déterminé (λ_{\max}) du colorant et pour laquelle l'absorbance est maximale pour une concentration de $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L. La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) a été obtenue par un balayage des longueurs d'onde entre 400 - 800nm à l'aide d'un spectrophotomètre; on a trouvé $\lambda_{\max} = 661\text{nm}$.

Étape 1

IV-6-1-2-Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène, dilutions successives (5,10, 15, 20, 25 $\mu\text{mol/L}$) sont réalisées à partir d'une solution mère du chaque colorant. Ensuite, on mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (**Figure. IV.7**).

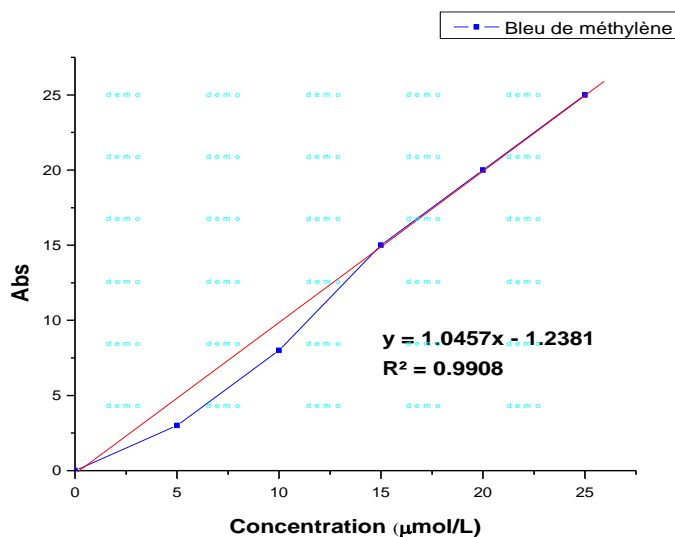


Figure 22. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à $\lambda_{\max} = 661\text{nm}$

Étape 2

IV-7-L'effet des paramètres physico-chimiques

IV-7-1- L'effet de la taille des particules :

L'adsorption de bleu de méthylène a été étudiée pour des différentes granulométries de l'argile brute et traitée dans un intervalle de 200 μm à 1000 μm . La **figure. IV.8.** montre que la quantité du bleu de méthylène augmente avec la diminution de la taille des particules avec un pourcentage maximal de 76.06% pour la taille (200 μm) de l'argile brute et 88.88 % avec l'argile traitée. Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente [54]. En plus, nous avons remarqué que le rendement de fixation croît avec l'utilisation de l'argile traitée à cause de l'augmentation de site actif sur la surface parce que le traitement de l'argile naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines que de la matière organique.

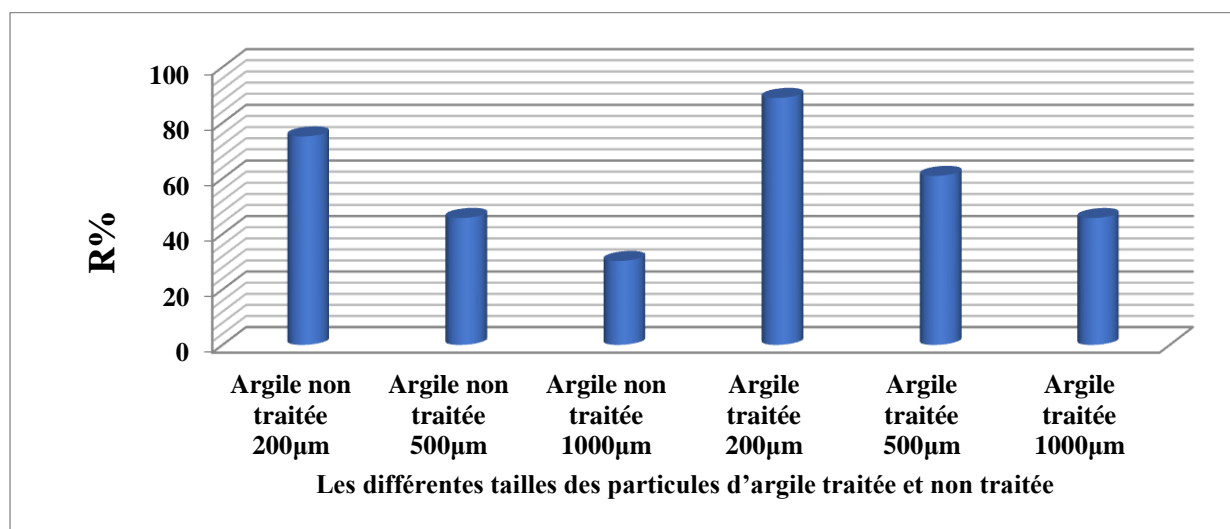


Figure 183 . Évolution du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction de la taille des particules de l'argile traitée et non traitée

IV-7-2- L'effet de la masse de l'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons évalué le taux d'adsorption de bleu de méthylène sur l'argile traitée et le chitosane/argile. Nous utilisons des masses différant d'adsorbant égal (5, 25, 50, 100, 150, 200

mg) pour une concentration initiale constante de chaque colorant à 4.10^{-5} mol/L, et un temps de contact égale à 2 heures (**Figure.IV.9**).

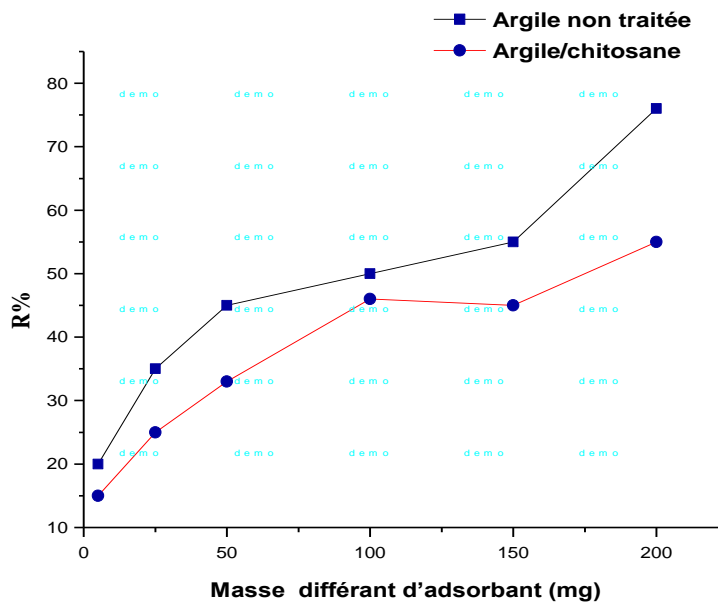


Figure 24 Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction de la masse des adsorbants (argile traitée et argile/chitosane)

D'après la figure.23 ,nous avons remarqué que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Cela peut être expliqué par la croissance des sites actifs, et de la surface de contact.

IV-7-3- Effet de temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention du bleu de méthylène par l'argile traitée et argile/chitosane. Les cinétique d'adsorption sont suivies sur une solution coloré de concentration initiale 4.10^{-5} mol/L à 25°C pour un temps variable de 1min à 180min et une masse constante de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont presents dans la figure.IV.9.

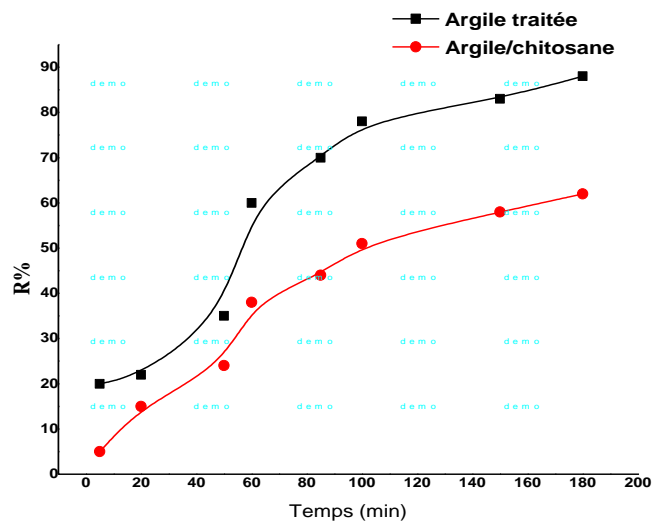


Figure 25. Effet de temps de contact sur l'adsorption de bleu de méthylène en fonction de l'argile traitée et l'argile/chitosane

Les résultats montrent que l'adsorption est rapide au début du processus d'adsorption et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact puis se stabilise à l'approche de l'équilibre. Le temps d'équilibre, temps est atteint au bout de 60 min (1h) dans de l'argile/chitosane, ce temps sera fixé de contact adsorbant-adsorbat pour la suite des expérimentations. La rapidité de l'adsorption au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'à cet instant le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important et au cours de temps la diffusion des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant est devenue plus lente [6]. D'après la comparaison entre les résultats, nous concluons que le bio-composite (chitosane/argile) a donné un meilleur rendement en décoloration de solution de bleu de méthylène rapporté à l'argile traitée.

IV-7-4-Effet de la concentration initiale en colorant

Les résultats représentés sur la figure... montrent que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la concentration initiale C_0 (**Figure.IV.10**).

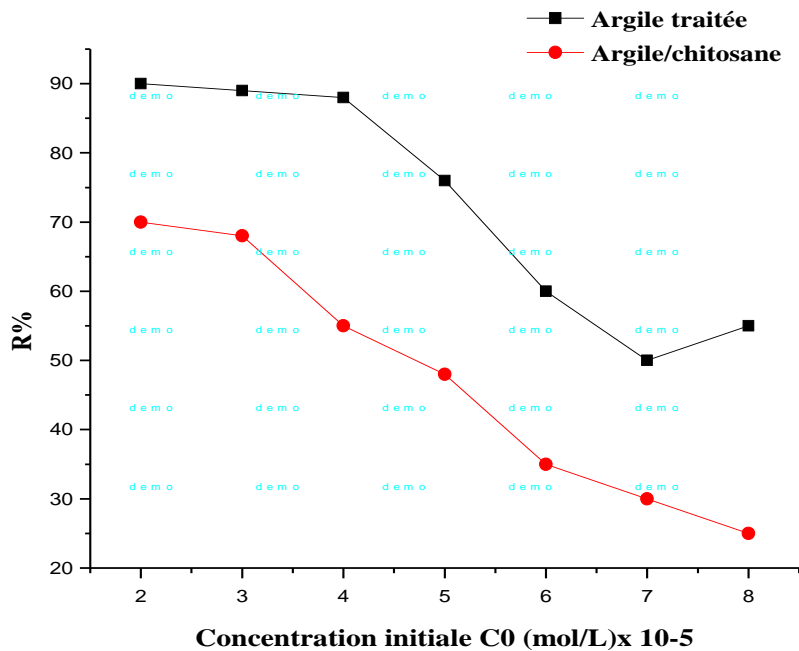


Figure 26. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant avec l'argile traitée et l'argile/chitosane

Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface du support et le colorant dans la solution est élevé, et donc tout le colorant peut être retenu par l'adsorbant.

Conclusion

D'après le résultat obtenu, le chitosane/argile ou bien (biocomposite) résultant de cette combinaison présentent des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis les polluants ciblées, en plus donne un meilleur rendement par rapport l'argile seule.

Références bibliographique

- [1] Kangde Yao, Junjie Li, Fanglian Yao, Yuji Yin, From chitin to chitosan. » IN Chitosan-Based Hydrogels Functions and Applications eds. Teng, D, CRC Press Taylor and Francis Group, 2012, 1-37.
- [2] H. K. No, S. P. Meyers, Preparation of chitin and chito-san, in Chitin Handbook, R. A.A. Muzzarelli, Peter, M. G., and Editor. 1997, 475-489
- [3] Olivier Mignotte, Philippe Herin, Arnaud Bihan, Clarisse Randria, Yves Talneau Source : BUP N°940, 2012, p. 43-55.
- [4] De Alvarenga, E.S., Oliveira, C.P., Bellato, C.R., «An approach to understanding the deacetylation degree of chitosane». Carbohydrate Polymers. 2010, 80, 1155-1160.
- [5] Chen, R.H., J. R. Chang, and J. S. Shyr. Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. Carbohydr. Res. 1997, 299, 287-294.
- [6] Lakshmi pathy R., Sarada N.C. Methylene blue adsorption onto native Watermelon rind: batch and fixed bed column studies. Desalination and Water Treatment. 2015, 57 (23): 1-14.

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail, est la préparation d'un biosorbant naturel formé du chitosane-Argile verte (Tarmount (M'sila) dans différentes proportions et ceci en vue de les utiliser comme supports naturels dans l'adsorption des colorants.

L'idée de choisir le chitosane et le nanochitosane (nanocomposite de biopolymère) comme adsorbants avait pour objectif de valoriser les déchets de carapaces de crustacées au niveau des pêcheries du littoral algérien.

À partir des résultats obtenus et comme il a déjà été rapporté ultérieurement par beaucoup de scientifiques on peut confirmer que les conditions de réaction soit le temps, la température ou la concentration de la solution alcaline utilisée influent sur la désacétylation de la chitine et par conséquent sur le degré de désacétylation du chitosane obtenu.

En second lieu, nous avons préparé les supports, ensuite nous avons étudié l'influence de divers paramètres comme la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, le temps de contact, et la quantité en biosorbant pour le bleu de méthylène. La biosorption du bleu de méthylène a donné un meilleur résultat pour des paramètres optimaux : la concentration initiale en colorant est de 200mg/g, le temps de contact est de 1h, un pH de la solution est à 7 avec une quantité du chitosane-Argile verte de 0.2g.

Enfin, le résultat obtenu de cette combinaison (chitosane/argile) présentent des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis les polluants ciblées, en plus donne un meilleur rendement par rapport l'argile seule.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux, d'étude d'autres méthodes d'adsorption, de caractérisation physico-chimique du chitosane modifié et enfin d'application de ces biopolymères dans d'autres domaines autre que la dépollution.

Résumé

L'eau est considérée comme une source essentielle de vie. Sans elle, la nature de la vie est perturbée. C'est pourquoi nous tenons à le préserver, à le protéger de la contamination et à le traiter s'il est contaminé. Nous constatons récemment beaucoup de pollution de l'eau, et cela est dû à plusieurs raisons, notamment au grand nombre d'usines et aux rejets de saletés...etc. , qui conduisent au phénomène de désertification et de sécheresse. C'est pourquoi nous avons eu recours à des biopolymère et des nanocomposites pour le traiter.

Le chitosane et l'argile sont des matériaux de traitement de l'eau et nous les avons utilisés dans cette recherche, de plus, nous avons remarqué à quel point le chitosane est bénéfique pour filtrer l'eau. Le chitosane, ajouté avec une concentration de 0.7mg/L à une eau neutre (pH= 7) qui contient 0.2 g d'argile sodique, garanti une très bonne réduction de la turbidité (195.37 $\mu\text{s/cm}$). Enfin, le résultat obtenu, du chitosane/argile présentent des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis les polluants ciblées (bleu de méthylène), en plus donne un meilleur rendement par rapport l'argile seule.

Les résultats obtenus prouvent que le chitosane/Argile sodique est plus efficace que le chitosane libre et/ou l'argile libre.

Mots Clés : Argile,biopolymère,chitosane, bleu de méthylène, traitement de l'eau,polluants.

المخلص

يعتبر الماء مصدرا أساسيا للحياة. وبدونها تتوقف طبيعة الحياة. ولهذا نريد الحفاظ عليها وحمايتها من التلوث وعلاجها من تلوثت. نشهد في الآونة الأخيرة تلوثاً كبيراً للمياه، ويرجع ذلك إلى عدة أسباب منها كثرة المصانع وتصريف الأوساخ...الخ، مما يؤدي إلى ظاهرة التصحر والجفاف.

ولهذا السبب استخدمنا البوليمرات الحيوية والمركبات النانوية لمعالجتها. الكيتوزان والطين هما من مواد معالجة المياه وقد استخدمناهما في هذا البحث، علاوة على ذلك، لاحظنا مدى فائدة الكيتوزان في تصفية المياه.

الكيتوزان، المضاف بتركيز 0.7 ملجم/لتر إلى الماء المعتدل في الحموضة (القوة الهيدروجينية = 7) والذي يحتوي على 0.2 جم من طين الصودي، يضمن تقليلاً جيداً جداً في التعكر (195.37 ميكروثانية/سم).

أخيراً، النتيجة التي تم الحصول عليها هي أن الكيتوزان/الطين يمثل مواقع امتصاص فعالة فيما يتعلق بالملوثات المستهدفة (الميثيلين الأزرق)، بالإضافة إلى ذلك يعطي عائداً أفضل بإضافة الطين وحده.

أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن طين الكيتوزان/الصودي أكثر فعالية من الحرة الكيتوزان و/أو الطين منفرداً.

الكلمات المفتاحية : الطين، البوليمر الحيوي، الكيتوزان، أزرق الميثيلين ، معالجة المياه، الملوثات.

Abstract

Water is an essential source of life. Without it, the nature of life stops. That's why we want to preserve it, protect it from pollution, and treat it if it's contaminated. Recently, we are witnessing significant water pollution, due to several reasons; including the large number of factories, the discharge of dirt, etc., which leads to the phenomenon of desertification and drought.

That's why we used biopolymers and nanocomposites to treat it. Chitosan and clay are water treatment materials and we used them in this research. Moreover, we noticed how useful chitosan is in filtering water.

Chitosan, added at a concentration of 0.7 mg/L to moderately acidic water (pH = 7) containing 0.2 g of soda clay, ensures a very good reduction in turbidity (195.37 $\mu\text{S/cm}$).

Finally, the result obtained is that chitosan/clay represents effective adsorption sites with respect to the target contaminants (methylene blue), and additionally gives a better yield with the addition of clay alone.

The results obtained proved that the chitosan/sodium clay is more effective than free chitosan and/or clay alone.

Keywords: clay, biopolymer, chitosan, methylene blue, water treatment, pollutants.