

لجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de chimie



Projet de Fin d'Études
Pour l'obtention du diplôme de Master en : chimie macromoléculaire
Domaine : science de la matière
Filière : chimie organique
Spécialité : chimie macromoléculaire
Thème

Traitements des eaux usées par un polymère modifié

Présenté Par :

- 1) Mme BENCHIKH HOUARIA
- 2) Melle BOUDJMAA AICHA

Devant le jury composé de :

Dr. BAILICHE ZOHRA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Présidente
Dr. NOUALI FATIHA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	examinatrice
Dr. BENGRINE ASMAA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant

Année Universitaire 2023/2024

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier dieu « الله » en premier qui m'a donné la force pour accéder à ce niveau. La reprise des études après 22 longues années d'éloignement n'a pas été une chose facile, néanmoins elle m'a permis d'approfondir mes connaissances, d'élargir mes compétences, après avoir rendu grâce à dieu « الله » arrivé au terme de la rédaction de mon mémoire .

*On adresse nos chaleureux remerciement à **MADAME BENGRINE ASMA**, pour nous avoir guider au cours de notre travail et accepter notre encadrements, on la remercie pour sa gentillesse et sa compréhension que dieu vous protège, prenne soin de vous et votre famille et vous récompense avec bonté dans votre vie .*

*Un grand et chaleureux remerciements a **MADAME BAILICHE ZOHRRA** qui ma aider pour la reprise de nos études ,je n'oublierais jamais ton soutien ,merci madame ,que dieu te protège et prend soin de vous et de ta petite famille.*

*Je remercie d'une façon très particulière **MADAME RAMDANI** pour son orientation et son accompagnement avec son bon cœur et sa gentillesse durant nos études .*

J'adresse mes chaleureux remerciements à :

Mme BAILICHE ZOHRRA , Mme NOUALI FATIHA et Mme BENGRINE ASMAA

qui ont bien voulu juger notre travail et nous, honorer de leur participation dans le Jury.

Benchikh Houaria & Boudjmaa Aicha

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ceux qui m'ont donné

la vie, l'espoir et l'amour, à ceux que j'aime

et je respecte; à ma très chère mère et mon cher père.

*À ma très chers sœur **BOUDJEMAA HOVARIA** qui ma*

soutenue durant mes études

BOUDJEMAA AICHA

Table des matières

Introduction :.....	1
Partie I. Revue bibliographique	
I. Le traitement des eaux usées.....	3
I. I.1.Introduction.....	3
I.2.1 Définition des eaux usées.....	3
I.2.2. Catégories des eaux usées.....	3
I.2.3. Normes et réglementations des rejets aqueux industriels.....	4
I.2.4. Le traitement des eaux usées industrielles.....	5
I.2.5. Méthodes du traitement des effluents industriels.....	5
I.2.5.1. Méthodes conventionnelles.....	6
I.2.5.1.1. Méthodes de traitement physiques.....	6
I.2.5.1.2. Méthodes de traitement physico- chimiques.....	6
I.2.5.1.3. Méthodes de traitement biologiques.....	7
II.Généralités sur Les Colorants.....	10
II.1- Historique	10
II.2.1-Classification selon leur structure chimique	10
II.2.2-Classification tinctorial	12
II.3-Utilisations et applications des colorants.....	13
II.4-Toxicité des colorants synthétiques.....	14
II.5-Impact des rejets de colorants	14
III.L' adsorption.....	16
III.1. Introduction.....	16
III.2. Historique.....	16
III.3. Définition de l'adsorption.....	16
III.4. Nature de l'adsorption.....	16
III.4.1. L'adsorption physique (ou physisorption).....	17
III.4.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	17
III.5.Mécanismes d'adsorption.....	18
III.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption	19
III.6.2. Les caractéristiques de l'adsorbat.....	19
III.6.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu.....	20
III.7. Les isothermes d'adsorption.....	20
III.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	20

III.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	21
III.8. Domaine d'application de l'adsorption	23
IV.1. La chitine et la chitosane.....	24
IV.2. Historique.....	25
IV.3. La chitine.....	25
IV.4. Le chitosane.....	25
IV.5. la structure de la chitine et du chitosane.....	26
IV.6. Extraction de la chitine.....	26
IV.7. Propriétés du chitosane.....	30
IV.8. Domaines d'application du chitosane.....	31

Partie II. Aspect Expérimental

I. Partie Expérimentale.....	33
I. Matériels	33
I.5. Caractéristiques des colorants.....	33
I.6.1. la modification de la chitosane commerciale en chitosane bille.....	34
I.6. 2. Étude des paramètres d'adsorption	35
I.7. Méthode d'Analyse.....	35
I.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	35

Partie III. Résultats et discussions

I.1. Adsorption des colorants par le chitosane.....	36
I.2. Caractérisation du biosorbant (Analyses par spectroscopie infrarouge).....	38
I.3. Étude de l'influence des paramètres opératoire sur l'adsorption	38
I.4. Modélisation des isothermes d'adsorptions.....	43
I.5. Conclusion.....	47

Conclusion générale

Listes des tableaux

Tableau.I:comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[38].....	17
Tableau III.1.:l'absorbance en fonction de la concentration du jaune bemacide.....	37
Tableau III.2.:l'absorbance en fonction de la concentration du noir bezaktiv.....	37
Tableau.III.3. : les paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption des colorants par le chitosane bille.....	44

Listes des figures

Figure.I.1.: Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant) [7].....	6
Figure.I.2. : Coagulation et floculation [7].....	7
Figure.I.3.:nitrification-denitrifications[8].....	8
Figure I.4. : méthode de traitement des eaux : L'électrocoagulation[9].....	8
Figure.I.5.: Réacteur à lit fluidisé pour le traitement des eaux usées [9].....	9
figure.I.6:structure des colorants azoïques[12].....	10
figure.I.7:structure des colorants xanthines[15].....	11
figure.I.8:structure des colorants anthraquinones[14].....	11
figure.I.9:structure des colorants xanthines[15].....	11
figure.I.10:structure des colorants indigoïdes[16].....	12
figure.I.11:structure des colorant phtalcoyanines [13].....	12
figure.I.12:structure des colorant nitres et nitrosés[14].....	12
Figure.I.13. :schema simplifier de phenomene d'adsorption[24].....	16
Figure.I.14.:schema du mecanisme de transport d'un adsorbat au sein d' un grain[28].....	18
Figure.I.15.: les différents types d'adsorption[37].....	21
Figure.I.16.: Composition en chitine des carapaces de crustacés[46].....	23
Figure I.17.:structure de la chitine a et de chitosane b.....	24
Figure.I.18.: Désacétylation chimique de la chitine.....	26
Figure.I.19.: Désacétylation enzymatique de la chitine.....	27
Figure I.20.: Procéder d' extraction de la chitine et la chitosane[78].....	28
Figure.I.21.: Protonation du chitosane.....	29
Figure.III.1. : courbe d'étalonnage de jaune bemacide	38
figure.III.2. : la longueur d'onde du jaune bémacide.....	37

Figure. III.3. : Courbe d'étalonnage du noir bezaktiv.....	37
Figure.III.4. : détermination la longueur d'onde du noir bezaktiv.....	37
Figure.III.5. :le spectre infrarouge de la chitosane comerciale et la chitosane sous forme de bille(——— chitosane comerciale, ——— chitosane bille.....	38
Figure.III.6. : Effet du pH initial sur l'adsorption du jaune bémacide.....	39
Figure.III.7: Étude cinétique de l'adsorption du noir bézactive par le chitosane et le chitosane bille avec agitation.....	40
Figure.III.8 : Étude cinétique de l'adsorption du noir bézaktiv par le chitosane et le chitosane bille sans agitation.....	40
Figure.III.9. : Étude cinétique de l'adsorption du jaune bemacide par le chitosane et le chitosane bille sans agitation..	41
Figure.III.10 : Étude cinétique de l'adsorption du jaune bemacide par le chitosane et le chitosane bille avec agitation.	41
Figure.III.11:effet de temps de contacte sur l'adsorption du jaune bemacide par le chitosane et le chitosane bille	42
Figure.III.12:effet de temps de contacte sur l'adsorption du noir bezaktiv par le chitosane et le chitosane bille	42
Figure.III.13:effet de masse de l'adsorbat sur l'adsorption du jaune bemacide par le chitosane et le chitosane bille ...	44
Figure.III.14:effet de masse de l' adsorbat sur l'adsorption du noir bezaktiv par le chitosane et le chitosane bille	44
Figure.III.15:effet de concentration sur l'adsorption du jaune bemacide par le chitosane et le chitosane bille	45
Figure.III.16:effet de concentration sur l'adsorption du noir bezaktiv par le chitosane et le chitosane bille	46
Figure.III.17.: modélisation de l'isotherme d'adsorption du jaune bémacide selon le modèle de Langmuir.....	47
Figure.III.18.: modélisation de l'isotherme d'adsorption du jaune bemacide selon le modèle de Freundlich.....	48
Figure.III.19.: modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bézactive selon le modèle de Langmuir	48
Figure.III.20.: modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bézactive selon le modèle de Freundlich.....	49

Liste d'abréviations

λ : Longueur d'onde (nm).

HCl : Acide de chlorhydrique.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

DDA:Degré de désacétylation .

Introduction:

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus importantes pour la survie de l'humanité et le développement socio-économique des nations [1]. La faible pluviométrie a fait que l'Algérie est classée sur la liste des pays pauvres en eaux, et le danger de pénurie ne cesse de nous getter au fil du temps risquant de provoquer une sécheresse qui pourrait menacer l'équilibre écologique de la région. A cet effet, la gestion et le traitement des ressources en eaux superficielles doivent être un souci majeur. La qualité de l'eau a toujours été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement.

Pour garantir une bonne qualité des eaux nous devons trouver des techniques de traitements adéquats qui doivent assurer une bonne efficacité de traitement. Les méthodes traditionnelles ne répondent pas toujours à cette exigence, elles sont aussi très onéreuses; pour cela le recours à de nouveaux procédés prometteurs et moins coûteux est à entreprendre.

L'utilisation de l'adsorption pour traiter les eaux de surfaces n'a cessé d'être appliquée dans plusieurs pays et, les adsorbants les plus utilisés sont des sels métalliques. Malgré leur efficacité, ces produits chimiques génèrent des sous-produits pouvant être nocifs et associés aux problèmes de santé humaine et d'environnement. Il a été constaté que la sur-utilisation des sulfates d'aluminium engendre une augmentation de la concentration d'aluminium dans l'eau traitée dévaluant ainsi le processus de traitement.

Pour ce faire, plusieurs procédés de traitement sont mis en œuvre : la biosorption est l'une des techniques utilisées particulièrement pour le traitement des eaux de surface. Dans ce cadre et pour une vraie stratégie de développement durable de l'environnement, nous nous sommes intéressées à la valorisation des nouveaux produits naturels biodégradables et aussi la valorisation de la technique de la biosorption, L'utilisation des adsorbants naturels a été privilégiée ces dernières années, car il a été bien compris que ces biosorbants naturels sont écologiquement et économiquement plus acceptables que les adsorbants chimique connue par leur toxicité et leurs risques pour la santé humaine (Troubles neurologiques tels que l'encéphalopathie par dialyse, et la maladie d'Alzheimer). Les biosorbants préparés par la chitosane sont avérés très bénéfiques en raison de leur non toxicité, de leur biodégradabilité et de leur moindre production de boues.

La chitine est l'un des constituants principaux de l'exosquelette des crustacés, des animaux à coquilles et des insectes. Elle est le deuxième polysaccharide le plus répandu dans la nature, après la cellulose. Cependant, la chitine est soluble dans très peu de solvants, ce qui limite ses applications. C'est pourquoi, on la transforme chimiquement en chitosane. Ce polymère biodégradable et biocompatible offre de nombreuses possibilités dans les domaines pharmaceutique, biomédical, agroalimentaire et environnementale. L'un des objectifs de notre travail est de mettre en évidence l'efficacité des nouveaux coagulants naturels biodégradables sur les eaux usées.

Dans ce contexte, ce présent travail a été orienté vers l'utilisation de la chitosane et la chitosane modifiée sous forme de bille comme matériaux naturels dans l'adsorption des colorants très utilisés dans l'industrie

en algerie qui sont le noir bezaktiv et le jaune bemacide .Afin de bien traiter ce sujet, le travail a été divisé en quatre partie :

La premiere partie constitue une synthèse bibliographique donnant une vue générale sur les eaux usée,la chitine et la chitosane,les colorants ,et le procédé d'adsorption.

La deuxième partie décrit les méthodes expérimentales employées pour l'analyse et la caractérisation physico-chimique des matériaux utilisés ainsi que les protocoles suivis pour la préparation de ce derniers.

La troisième partie rassemble les résultats et discussion sur l'application des procédés de l'adsorption pour l'élimination des différents colorants par le chitosane et les bille de chitosane. Ce travail a été clôturé par une conclusion générale qui a souligné les grandes lignes des résultats obtenus ainsi que quelques perspectives à réaliser.

I. Le traitement des eaux usées

I.1.Introduction

Selon l'ONU, 70% des eaux usées sont en moyenne traitées dans les pays développés contre seulement 8% dans les pays en voie de développement, en 2017 [1]. Dans le monde, 80 % des eaux souillées sont directement rejetées dans l'environnement sans traitement. Plus spécifiquement, les pays à faible revenu rejettent près de 92% des eaux usées dans l'environnement sans traitement au préalable. Même les pays les plus prospères rejettent environ 30% de leurs eaux usées brutes.

Ces eaux sont généralement altérées par le biais d'une utilisation humaine et doivent être traitées avant rejet dans l'environnement. Près de 2 milliards de litres d'eaux usées sont rejetées chaque jour dans les mers et rivières. Cependant, le développement économique et l'industrialisation entraînent la présence de nombreux polluants dans les eaux usées qui paraissent de plus en plus difficiles à traiter. [2],[3].

I.2.1 Définition des eaux usées

Les eaux usées correspondent aux eaux ayant été utilisées par les individus ou d'autres secteurs (industrie ou agriculture) , elles résultent de la pollution tant physico-chimique que bactériologique des eaux de consommation de bonne qualité, du fait des activités humaines. Elles sont généralement chargées en matières minérale ou organique sous forme dissoutes ou en suspension.

Les eaux usées sont toutes les eaux parvenant dans le réseau d'assainissement dont les propriétés naturelles sont transformées. La plupart des eaux usées sont offensives, d'autre sont pathogènes, elles peuvent être l'origine de grave problèmes de santé publique .

I.2.2. Catégories d'eaux usées

On distingue quatre grandes catégories d'eaux usées : les eaux domestiques, industrielles, agricoles ainsi que les eaux pluviales et de ruissellement.

a-Les eaux usées domestiques

On peut dissocier deux types d'eaux usées domestiques : les eaux dites « grises », résultant généralement du lavage de la vaisselle, des lessives, du lavage des mains, des bains ou des douches, contiennent de nombreux micropolluants récalcitrants notamment des détergents mais aussi des cosmétiques. Si les eaux grises sont réputées recyclables moyennant un traitement adéquat, les eaux dites « noires » ne le sont pas a priori du fait de la présence de pathogènes fécaux. Les eaux noires transportent aussi des micropolluants comme des détergents ou des résidus médicamenteux.

b- Les eaux usées industrielles

Dans l'industrie, l'eau peut avoir plusieurs fonctions. Elle peut être employée en tant que produit d'alimentation lorsque celle-ci entre dans la composition même d'un produit comme dans les aliments ou les boissons (industries agroalimentaires) ou encore dans les médicaments (industries pharmaceutiques). L'eau intervient également dans de nombreux procédés en tant que solvant par sa capacité à dissoudre certaines substances (dilution, électrolyse, etc.). Beaucoup de réactions chimiques sont réalisées en solutions aqueuses par exemple le blanchiment, la coloration, l'extraction, etc. Cette propriété justifie aussi son emploi pour l'entretien, le rinçage et le nettoyage des équipements et des ateliers de fabrication. Par ailleurs, l'eau peut être utilisée sous forme liquide ou gazeuse pour le refroidissement de machines ou pour la pressurisation par exemple. La diversité des secteurs industriels entraîne le rejet d'eaux usées chargées en polluants divers qui peuvent être plus ou moins difficiles à éliminer, par exemple les colorants, les hydrocarbures, les métaux ou encore certains solvants.

c-Les eaux usées agricoles

Parmi les effluents agricoles on retrouve par exemple les eaux de lavage des laiteries ou des salles de traite contenant divers détergents et des résidus de lait ou encore les eaux de fumier et lisiers. Ces eaux dites « d'élevage » sont généralement épandues sur les terres agricoles car elles sont riches en nutriments utiles à la croissance des plantes, notamment l'azote (N) et le Phosphore (P) [4]. L'utilisation d'engrais chimiques et de pesticides dans l'agriculture entraîne une pollution des eaux souterraines et de surface par la non assimilation d'une partie des nitrates (NO_3^-) et des phosphates (PO_4^{3-}) par les plantes et le ruissellement de l'eau des champs. Un apport trop riche en substances nutritives dans les milieux aquatiques engendre alors la prolifération d'algues consommant tout l'oxygène nécessaire à la vie de l'écosystème provoquant une asphyxie des écosystèmes aquatiques : c'est le phénomène d'eutrophisation [5].

d-Les eaux pluviales et de ruissellement

Les eaux pluviales provenant des précipitations sont collectées par des surfaces de constructions (toitures, terrasses) ou naturelles (sols). Les eaux de pluie (eaux relativement propres) peuvent être récupérées par des installations privées par exemple pour l'arrosage des jardins. Les eaux de ruissellement regroupent les eaux de pluie ou de lavage s'étant écoulées sur des surfaces potentiellement polluées. Ces eaux sont alors considérées comme des eaux usées pouvant contenir divers polluants. Les eaux de ruissellement proviennent en grande partie du milieu urbain s'écoulant sur les routes, les trottoirs ou encore les parkings et pouvant contenir des fèces animales, des huiles, des traces de carburants, des métaux, des déchets liquides et solides etc. Ces eaux sont alors dirigées vers des réseaux d'assainissement.

I.2.3. Normes et réglementations des rejets aqueux industriels

Le rejet d'effluents, notamment dans les milieux aquatiques, est réglementé par le régime des Installations Classées pour la Protection de l'environnement et le régime « eau », placés respectivement sous la surveillance de la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement et de la police

de l'eau. En effet, la gestion des rejets aqueux est difficile de par la diversité des polluants mais également par les normes qui deviennent de plus en plus strictes. D'après le Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer [6], les eaux usées industrielles qui pénètrent dans les systèmes de collecte et les stations d'épuration des eaux résiduaires urbaines sont soumises à une neutralisation et/ou un traitement préalable si elles contiennent des substances susceptibles d'entraver, par leur nature ou leur concentration, le bon fonctionnement des stations d'épuration. Ces substances peuvent être :

- des acides libres ;
- des matières à réaction fortement alcaline en grandes quantités ;
- des sels à forte concentration, en particulier les dérivées de chromates et bichromates ;
- des dérivés de cyanogène ;
- des huiles, graisses, féculés et hydrocarbures ;
- des matières explosives ;
- des matières dégagant des odeurs nauséabondes ;
- des eaux radioactives ;
- des eaux colorées.

Plus particulièrement, à ce jour les eaux usées non domestiques rejetées dans un réseau d'assainissement doivent respecter les prérequis suivants [6].

- Être neutralisées à un pH compris entre 5,5 et 8,5 (à titre exceptionnel lorsque la neutralisation est faite à l'aide de chaux, le pH peut être compris entre 5,5 et 9,5) ;
- Être ramenées à une température inférieure ou égale à 30 °C ;
- Ne pas contenir de composés cycliques hydroxylés, ni leurs dérivés halogènes ;
- Être débarrassées des matières flottantes, déposables ou précipitables directement ou indirectement après mélange avec d'autres effluents ;
- Ne pas contenir plus de 600 mg/L de matières en suspension (MES) ;
- Présenter une demande biochimique en oxygène inférieure ou au plus égale à 800 mg.L⁻¹ (DBO5) ;
- Présenter une demande chimique en oxygène inférieure ou égale à 2000 mg/L (DCO) ;
- Présenter une concentration en matières organiques telle que la teneur en azote total (NT) du liquide n'excède pas 150 mgN/L, si on l'exprime en azote élémentaire, ou 200 mg NH₄⁺.L⁻¹ si on l'exprime en ions ammonium (NH₄⁺) ;
- Présenter une concentration en phosphore totale (PT) inférieure ou égale à 50 mgP/L ;
- Ne pas renfermer de substances capables d'entraîner la destruction de la vie bactérienne des stations d'épuration et/ou la destruction de la vie aquatique à l'aval des points de déversement des collecteurs publics dans les fleuves, cours d'eau ou canaux ;

I.2.4. Le traitement des eaux usées industrielles

Le traitement des eaux usées industrielles présente un enjeu majeur. En effet, la diversité des secteurs d'activités entraîne le rejet de nombreux polluants de différentes natures souvent difficiles à traiter. Les effluents industriels ont la particularité de présenter une composition très complexe et variée et leur

traitement par les stations d'épuration (STEP) classique est souvent difficile. Certains de ces effluents contiennent des composés toxiques, inhibiteurs et/ou réfractaires aux traitements conventionnels. Une telle composition conduit à mettre en place des procédés de traitement à la source avant le rejet des effluents en station d'épuration (STEP) ou en milieu naturel.

I.2.5. Méthodes du traitement des effluents industriels

La présence de colorants dans les effluents industriels constitue un problème important dans plusieurs pays. Les industries qui rejettent de tels composés sont principalement les industries textiles et les industries de pâtes et papiers. La décharge de tels effluents dans le milieu récepteur cause une demande excessive en oxygène et ceux-ci doivent par conséquent être traités avant tout rejet dans l'environnement [7].

I.2.5.1. Méthodes conventionnelles

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment se divisent en trois types : (physique, chimique et biologique).

I.2.5.1.1. Méthodes de traitement physiques

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés Organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [7].

b) Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant)

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. des recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption .



Figure I.1 Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant) [7].

I.2.5.1.2. Méthodes de traitement physico- chimiques

a-Coagulation

Est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant une suspension stable de particules de très petite taille en solution - les colloïdes- à se séparer en deux phases distinctes. Par exemple, le lait est une émulsion stable constituée de globules de matières grasses en suspension dans une solution aqueuse. L'ajout d'un acide ou d'une enzyme, la présure, va se traduire par la séparation du lait en deux phases : un gel de caséine, le « caillé » et un liquide surnageant, le « petit lait ». Le lait a coagulé [7].

b-La floculation

Est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques menant à l'agrégation de particules stabilisées pour former des flocons ou « floccs ». Ce phénomène est réversible, c'est à dire que l'on peut casser ces agrégats, par exemple en agitant fortement le liquide, pour retrouver la solution de colloïdes initiale. Coagulation et floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; et la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases [7].

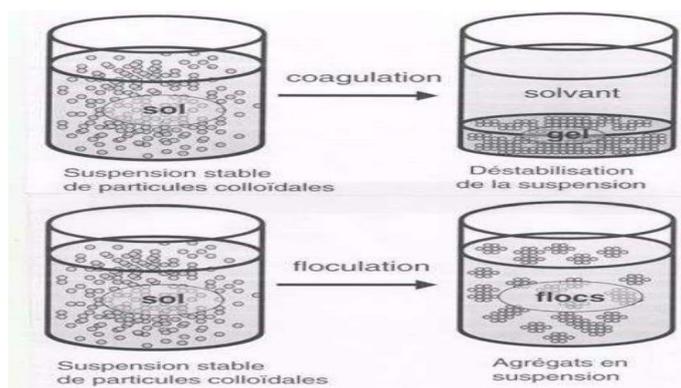
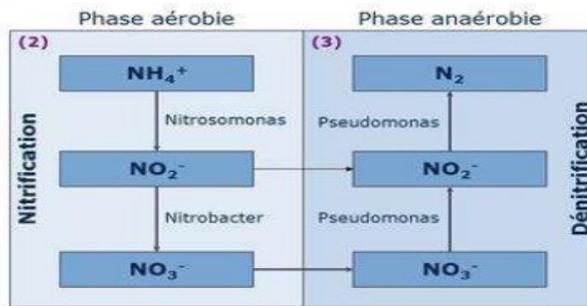


Figure I.2 : Coagulation et floculation [7]

I.2.5.1.3. Méthodes de traitement biologiques

Quel que soit le procédé mis en œuvre, le principe de l'épuration par voie biologique consiste, à utiliser des microorganismes pour réaliser la métabolisation de la pollution organique soluble et colloïdale. Selon le type de microorganismes présents, l'épuration biologique s'effectue par un processus aérobie (ce qui nécessite la fourniture d'oxygène) ou anaérobie. Le choix dépend essentiellement d'une part de la charge polluante admise sur l'installation et d'autre part du degré technicité acceptable pour des effluents caractérisés par de gros débits et de faibles concentrations de pollution organique [8]. Le processus aérobie est le plus approprié l'intensité du transfert d'oxygène est alors l'un des paramètres essentiels [8].



figureI.3.: nitrification-dénitrifications

a- Méthodes de traitement par électro-oxydation

Les méthodes électrochimiques utilisent principalement l'électricité pour traiter les eaux. Durant plusieurs années, l'application de l'électrochimie était limitée par sa consommation énergétique et son coût élevés. Cependant, l'élaboration de normes assez strictes par la législation a permis à cette technique de regagner sa place et son importance. En effet, cette technique est intéressante car elle offre plusieurs avantages distinctifs tels que sa versatilité, son efficacité énergétique élevée, sa facilité d'automatisation et son faible coût car le réactif majeur est l'électron lui-même. Les méthodes électrochimiques sont capables de dégrader efficacement les composés récalcitrants. Elles permettent aussi la transformation des composés toxiques en composés non toxiques ou en CO_2 et H_2O .

b- Traitement des eaux par électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique complexe qui met à profit un éventail de phénomènes physiques et chimiques pour entraîner l'abatement des polluants disséminés dans l'effluent. Ce procédé s'opère à l'aide d'électrodes (anodes et cathodes), les quelles sont plongées dans le milieu aqueux [9]. Les anodes implantées dans la cellule d'électrocoagulation, généralement constituées d'aluminium ou de fer, libèrent par processus d'oxydation des cations métalliques (électro dissolution anodique). En plus, il y a génération de microbulles de gaz électrolytiques (hydrogène) par réduction à la cathode. Par l'action d'une vaste gamme de mécanismes physico-chimiques qui s'enclenchent alors, il y a déstabilisation des espèces polluantes et leur extirpation subséquente de l'effluent sous la forme de floccs, agrégats et précipités. En effet, les procédés électrochimiques se distinguent par leur faible coût, leur facilité d'automatisation et leur compatibilité environnementale. La rapidité de réaction, la compacité des équipements, la simplicité d'opération et d'entretien d'une cellule d'électrocoagulation et la plus grande siccité des boues produites [9].

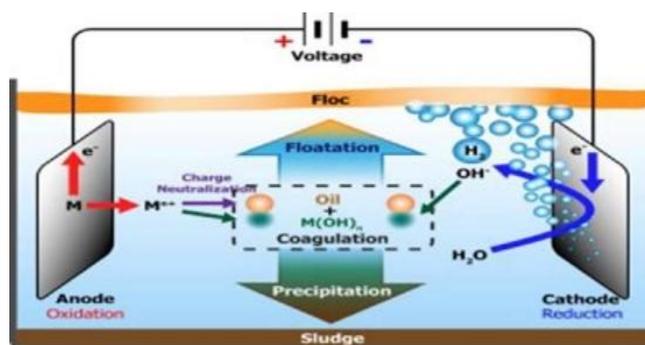


Figure I.4. : méthode de traitement des eaux : L'électrocoagulation [9]

c- Traitement des eaux par électro-flottation

L'électroflottation est un procédé qui permet une séparation liquide/solide par flottation grâce à la production de fines bulles d'hydrogène (entre 10 et 40 microns) par électrolyse de l'eau. Ces fines bulles de taille particulièrement bien adaptées, entraînent dans leur mouvement ascensionnel les floccs ainsi formés. À la fin du traitement, il se produit une bonne séparation solide -liquide. l'électroflottation a trouvé des applications dans la séparation des minerais, le prétraitement de l'eau usée et dans l'industrie agroalimentaire.

le besoin en énergie pour la production de bulles d'hydrogène et d'oxygène à partir de l'électrolyse de l'eau devrait également être envisagé [9].

d-Traitements par électro-adsorption

L'électro-adsorption est une technique électrochimique qui rappelle l'adsorption sur charbon activé conventionnel. Cette méthode utilise également le passage d'un courant pour faciliter la réaction entre les polluants chargés et le milieu poreux choisi, ce qui lui permet de profiter, par la même occasion, de la création d'une surface active beaucoup plus importante que lors d'un traitement électrochimique standard. Cette très grande surface active vient de la présence d'une grande quantité de pores de petites tailles à la surface des électrodes (cathodes ou anodes selon la charge de polluant à éliminer et la charge imposée. Ce type de traitement peut se faire en utilisant un lit fluidisé généralement composé de particules de carbone en utilisant des plaques poreuse qui servent d'électrodes mobiles ou fixes selon le cas.

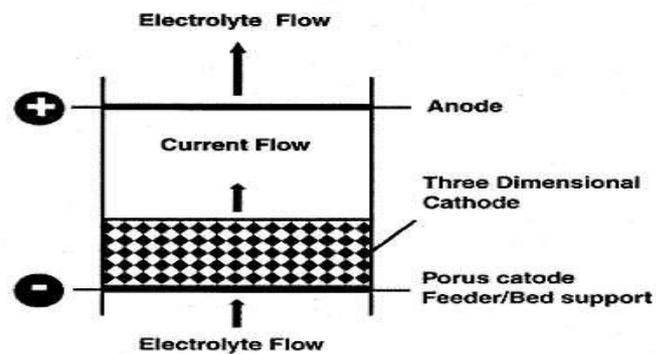


Figure I.5. : Réacteur à lit fluidisé pour le traitement des eaux usées [9]

II.Généralités sur Les colorants

II.1- Historique

Depuis le début de l'humanité, les colorants appliqués dans pratiquement toutes les activités humaines étaient d'origines naturelles et végétales. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). . Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. Selon la production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an [10].

II.2-Classification des colorants

Les colorants synthétique sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.....) [11].

II.2.1-Classification selon leur structure chimique

Le classement des colorants selon structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

a-Les colorants azoïques

Les colorants xanthes sont des composés qui constituent les dérivés de fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des dérives souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [12].

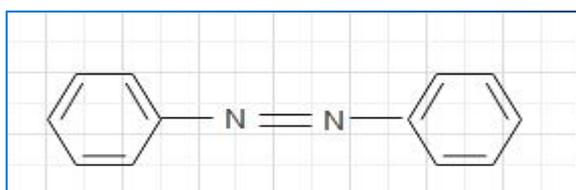


Figure.1.6:structure des colorants azoïques

b.Les colorants triphénylméthanes

C'est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Ils constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils de couvrent la totalité de la gamme de nuances, sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Ainsi dans le domaine médical comme marqueur biologique [13].

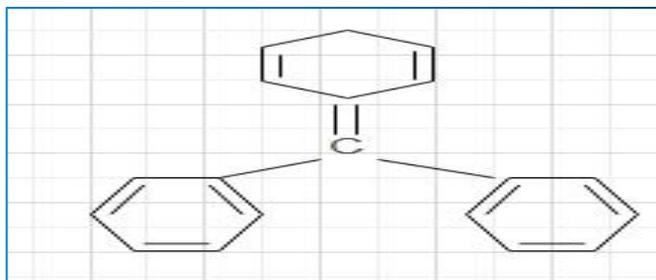


figure.1.7:structure des colorants triphenylmethanes[13]

c-Les colorants anthraquinones

de point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïque. Leur formule générale dérivée de l'antracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [14].

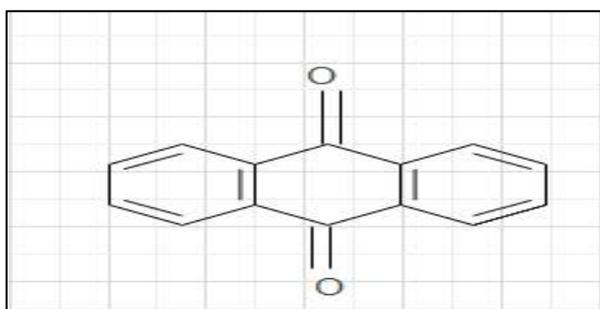


figure.I.8.: structure des colorants anthraquinones[14]

d-les colorants xanthes

Les colorants xanthes sont des composés qui constituent les dérivés de fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des dérivés souterrains est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [15].

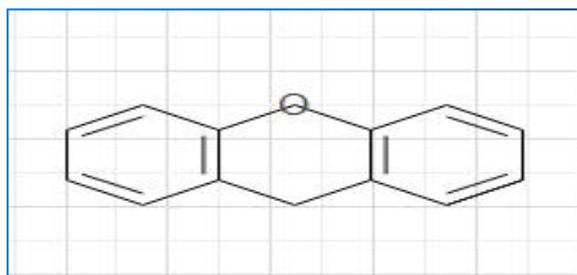


figure.I.9:structure des colorants xanthes[15]

e-Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur application de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues sélénés, soufres et oxygènes du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris en textile, comme additifs en produit pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics medical.

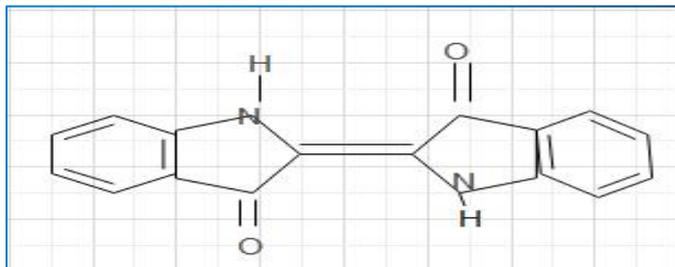


Figure.1.10:structure des colorants indigoïdes[16]

f-Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzene en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.....) [13].

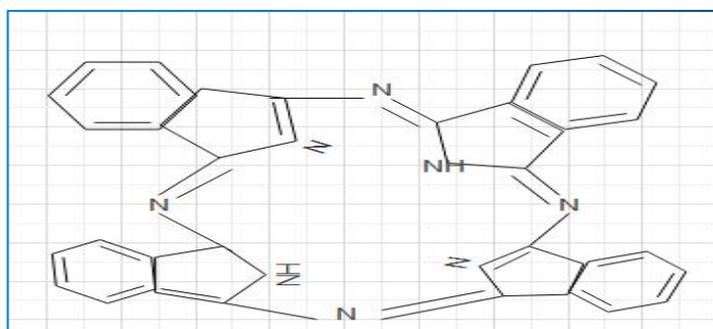


Figure.1.11: structure des colorants phtalocyanines[13]

g-Les colorants nitres et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modère lie a la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe intro (- NO₂) [14].

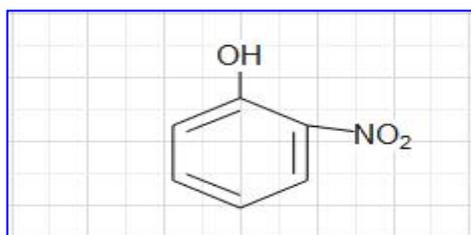


Figure.1.12:structure des colorants nitres etnitroses[14]

II.2.2-Classification tinctorial

a-Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [17].

b-Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [12].

c-Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [16].

d-Les colorants directs

Les colorants directs sont des colorants à caractères anioniques qui contiennent un ou plusieurs groupes de solubilisations (principalement des groupes acides sulfoniques et parfois sont remplacés par des groupes carboxyliques) qui sont ionisés en solution aqueuse. Ils sont solubles dans l'eau, et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques [18].

e-Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [18].

f-Les colorants dispersés

Ce sont des composés non ioniques, peu solubles dans l'eau et solubles dans les phases organiques des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitril...). L'affinité colorant-fibre est le résultat de trois types d'interactions: liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle, forces de Van der Waals [18].

g-les colorants réactifs

Les colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur application est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et polyamides.

II.3-Utilisations et applications des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [19]:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction.
- Dans l'imprimerie (encres, papier);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)

II.4-Toxicité des colorants synthétiques

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez les animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale que des sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Une réglementation plus exigeante a été instaurée en 1960 concernant le test de toxicologique des colorants mis sur le marché. Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou

développer une toxicité neuronale aiguë. La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthylé, nitro et halogène.

II.5-Impact des rejets de colorants

les colorant sont utilisés en excès ce qui induit de grand rejet, et les eaux deviennent fortement contaminées à des concentrations très élevés, Ces rejets sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels. On en distingue deux catégories de dangers pour l'environnement [20].

II.5.1-Dangers évidentes

a-Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.

b-Sous-oxygénation: La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique contenue dans les rejets par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c-Couleur, turbidité, odeur: L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II.5.2-Dangers à long terme

a-Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique.

b-Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

c-Sous-produits de chloration (SPD)

Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.l^{-1} . Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

III.L' adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide), et pour chacune de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

III.1. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [21].

III.2. Définition de l'adsorption

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible: (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant);
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [21].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [22]. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals[23]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel

s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [24],

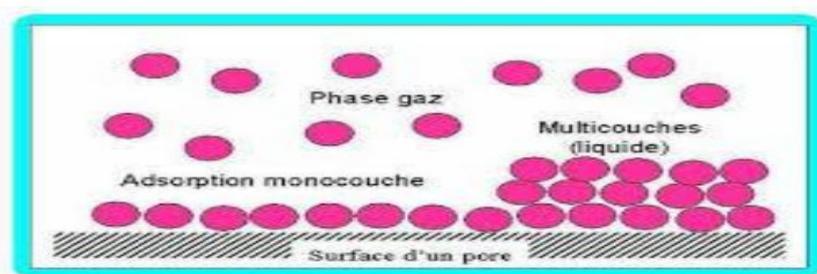


Figure I.13. :schéma simplifié de phénomène d'adsorption[24]

III.3. Nature de l'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique:

III.3.1. L'adsorption physique (ou physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [25].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [26].
- Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [27].

III.3.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité ;

- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.
- Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [25].
- L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [26].

Tableau I: comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[26]

Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus relativement faible	Température du processus plus élevée
Liaisons type Van Der Waals	Liaisons chimiques
Chaleur d'adsorption faible (inferieur à10Kcal/mol)	Chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs des réactions chimiques (supérieur à10Kcal/mol)
Désorption facile	Désorption assez difficile
monocouche	multicouches
Nature des molécules est conserver	Nature des molécules est perdue
Réversibilité relativement facile	Irréversible

III.4. Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que: C'est à dire ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [28].

a - Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

b-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

c-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores a l'échelle d'un grain d adsorbant[27].

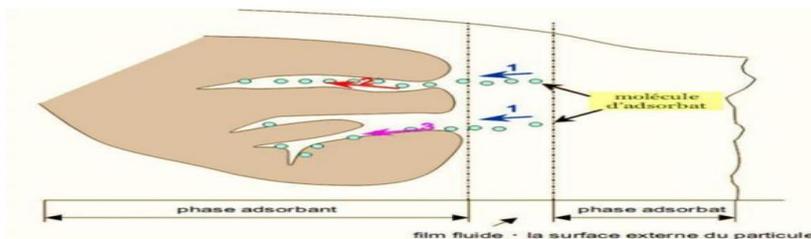


Figure.I.14: schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain[28]

III.5. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [27] sont :

III.5.1. Les caractéristiques de l'adsorbant

- **Polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [29, 30].

- **La surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [31]. Elle est liée à la granulométrie et à la porosité des adsorbants. Une grande surface spécifique est en générale souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures adsorptions [31].

III.5.2. Les caractéristiques de l'adsorbat

a-La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Plus l'affinité de l'adsorbant est élevée pour le soluté que pour le solvant, plus l'adsorption est forte. [32].

b-La solubilité

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus, la solubilité est grande, plus l'adsorption faible sera. Ils n'ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités [33].

c-Masse moléculaire de l'adsorbat

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [33]

III.5.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu

a-La température: L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [32].

b-L'agitation: L'agitation peut avoir une influence sur la distribution des molécules du soluté dans la solution. Elle permet une bonne homogénéisation de la suspension de façon à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre [32].

c-Le pH : Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption [32].

III.6. Les isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \text{ (I-1)} \quad / \quad N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \text{ (I-2)}$$

N_a : représente le nombre de moles adsorbées. Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [34].

III.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Collé [35].

a- Isotherme de type I : L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

b- Isotherme de type II : C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 Å.

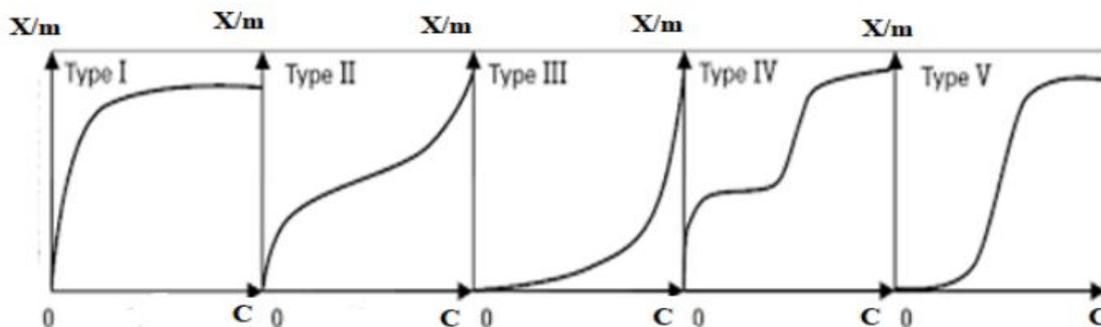
c- Isotherme de type III : Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare,

elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

d-Isotherme de type IV : Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croit a des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

e-Isotherme de type V : Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu a une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-a-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente a la fin, une pente différente attribuée, a la géométrie des pores [36].

De présents cinq types d'isothermes dans la figure (I.3)



I.

Figure.I.15: les différents types d'adsorption[37]

III.6.2.Modélisation des isothermes d'adsorption

a-Modèle de Langmuir

C'est un modèle conceptuel : on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion αS de la surface S . La théorie de Langmuir implique en fait :

- Il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface;
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche;
- L'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption est constante ;
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [38, 39]. L'équation de l'isotherme

de Langmuir est la suivante:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k \cdot l \cdot c_e}{1 + k \cdot l \cdot c_e}$$

q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'absorption) (mg/g);

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l) ;

q_m : capacité d'absorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

K_l : coefficient d'adsorption (L.mg⁻¹) c'est la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot \frac{1}{k_l} + \frac{c_e}{q_m}$$

avec $b=k_l$,le facteur de séparation RL défini par

$$R = \frac{1}{1 + K_l \cdot C_e}$$

RL: facteur de séparation (adimensionnel).

K_l : constante de Langmuir (L/mg)

Selon les valeurs obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $RL > 1$

Linéaire : si $RL=1$

Favorable : si $0 < RL < 1$

Irréversible : si $RL=0$

b- Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [40]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Ou : &

$$\ln q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$$

La valeur de q_e représente l'intensité d'adsorption, qui informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant.

III.6.3. Domaine d'application de l'adsorption

De nombreuses applications de l'adsorption résultent des trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [36]:

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple, des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits, couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications, on cite:
 - Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz ;
 - Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique);
 - Le raffinage des produits pétroliers ;
 - La décoloration des liquides ;
 - La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné);

IV. La chitine et la chitosane:

Selon la définition de l'ADEME (Agence de l'Environnement et De la Maîtrise de l'Energie), Les biopolymères se sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. On distingue cinq types: les polysaccharides (amidon, cellulose), les polypeptides et les protéines (caséine, gélatine...), les polyterpènes appelés aussi élastomères hydrocarbonés (caoutchouc naturel, gutta-percha), les polynucléotides (ADN, ARN).

Pendant ces trois dernières années, la production mondiale des biopolymères a connue une progression permanente supérieure à 2 million de tonnes et elle devrait continuer à augmenter dans les années à venir,

alors qu'elle se limitait, pendant les années 1990, à la fabrication des emballages [41]. Parmi les biopolymères biodégradables la chitine et la chitosane qui seront le l'objet de notre étude. Les coquillages, l'exosquelettes des crevettes , des crustaces, calamrs... sont des bio-déchets qui pourraient être un fateur important dans la pollution côtière. Cependant, ces biodéchets pourraient être valorisés et utilisés comme étant une matière première pour la production de chitine et de chitosane, au moyen de trois étapes d'extraction, à savoir la déminéralisation, la déprotéinisation et la désacétylation [42]

La chitine, en tant que polysaccharide de poids moléculaire élevé, est le deuxième composé organique le plus abondant sur terre après la cellulose [43]. Elle est présente dans les coquilles d'animaux marins, tels que les crevettes, les homards, les coquilles d'insectes et dans les parois de plusieurs champignons et levures (Figure I-02). Elle forme des liaisons covalentes avec les protéines et le réseau complexe de la carapace formé principalement de carbonate et phosphate de calcium[44-45].

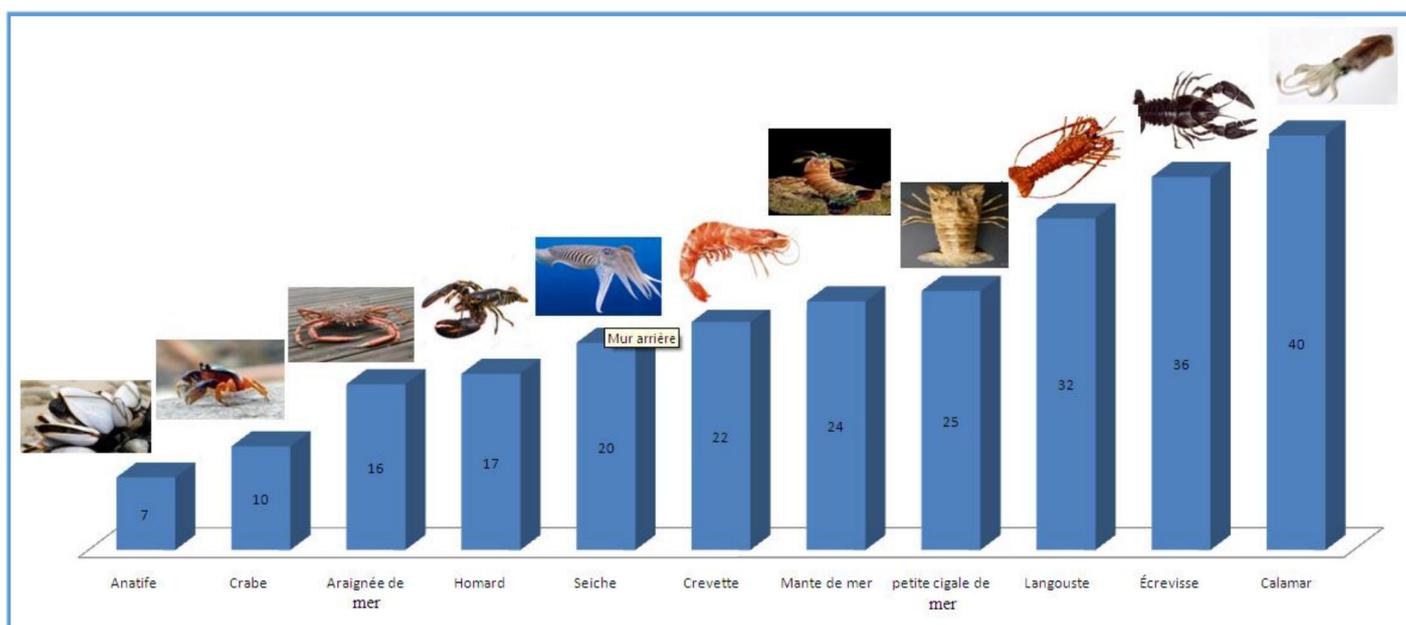


Figure-I.16. Composition en chitine des carapaces de crustacés [46]

IV.1. Historique

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique (NancyFrance) a été le premier à isoler une substance fibreuse d'un certain type de champignons insolubles dans les solutions aqueuses d'acides. En 1823, cette substance nommée chitine provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe a été trouvée dans certains insectes coléoptères. En 1859, le Professeur C. Rouget a remarqué que la chitine présente une différence de solubilité après un traitement basique. Cependant, en 1894, Hoppe Seyler a isolé et confirmé la forme désacétylée de la chitine et lui a donné le nom du chitosane [47-48]. De nos jours, la chitine et le chitosane sont des biomatériaux renouvelables se trouvent abondamment dans la nature.

IV.2. La chitine

C'est une fibre naturelle de nature cristalline de la famille des polysaccharides azotés. La formule chimique de la chitine est très proche de celle de la cellulose, la seule différence entre les deux structures est la

présence de l'acétamide sur le C2 dans la chitine remplacé par l'hydroxyle dans la cellulose (Figure -V02). La chitine est un polymère linéaire de haut poids moléculaire constitué d'une répétition des motifs D-glucosamines (GlcN) et N-acétyl-D-glucosamines (GlcNAc) liés par des ponts osidiques β (1 \rightarrow 4). C'est un matériau azoté blanc, souple, perméable à l'eau et à l'air, biodégradable et biocompatible. Elle est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques grâce à sa nature hydrophobe. En générale, son degré d'acétylation est environ 90% et plus.

IV.3. Le chitosane

est un polysaccharide cationique, semi-cristallin très peu répandu dans les sources marines [49], il provient essentiellement de la désacétylation de la chitine. Il possède une chaîne linéaire des unités répétitives de 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose et 2-acétamido-2-deoxy-D-glucopyranose, liées par des liaisons osidiques de type β (1 \rightarrow 4), dont le degré de désacétylation est supérieur à 50%. Le chitosane est un matériau naturel avec un aspect solide floconneux, blanc et inodore de haut poids moléculaire, non toxique, renouvelable, biodégradable et biocompatible. Il possède également une réactivité chimique et biologique importante. Il présente aussi des propriétés diverses telle que la chélation, le pouvoir filmogène et la capacité d'adsorption.

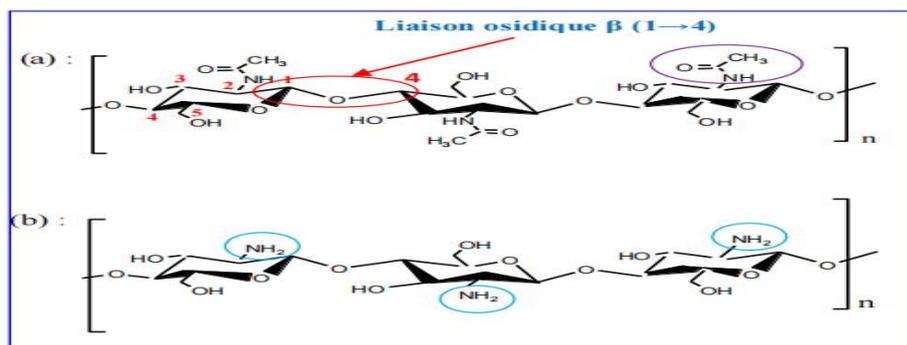


Figure -I.17: structure de la chitine a et de chitosane b

IV.4. la structure de la chitine et du chitosane

En générale la structure de la chitine et du chitosane son définis structurellement par trois principaux groupements fonctionnels réactifs, dans les quels sont identiques au niveau des groupements hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C3 et le carbone C6, et se diffère au niveau des groupements en position C2, acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane (Figure I-03). Ces derniers sont également caractérisés par la fraction des groupements N-acétamide résiduels appelée degré d'acétylisation, noté DA. Dans le cas du chitosane, on préfère utiliser le degré de désacétylation, noté DDA qui correspond à la quantité relative des groupements acétyles retirer à la macromolécule de la chitine lors de la préparation du chitosane[50-51].

IV.5. Extraction de la chitine

La chitine se trouve dans les crustacés, sous forme de complexes chitine/protéines/minéraux, plusieurs protocoles d'extraction à partir des exosquelettes ont été proposés. En générale, la méthode d'extraction du chitosane se fait par un procédé chimique acido-basique qui consiste à éliminer les protéines, les minéraux et la couleur en trois étapes.

a- Étape de déproténisation

Cette étape consiste à éliminer les 30 à 40 % des protéines présents dans la chitine sous forme de chitino-protéines liées par des liaisons covalentes à la chitine dans une solution aqueuse. Cette étape peut se faire par deux façons: une méthode chimique sévère ou une méthode biologique douce.

- **Méthode Chimique:** Elle se fait en milieu basique à température élevée à fin de solubiliser les protéines, en utilisant des bases courantes comme: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , CaHSO_3 , Na_3PO_4 , Na_2S ou le plus souvent utilisée NaOH . Plusieurs modes opératoires ont été développés en variant la température du milieu de 25 à 100 °C, la durée du traitement alcalin de 0,5 à 72 heures et la concentration du milieu basique de 0,1 et 5 M. Cette variation des conditions opératoires est liée principalement aux liaisons entre les protéines et la chitine différente d'une espèce à une autre [52-53].
- **Méthode biologique:** Cette méthode est plus douce utilisant des réactifs non dangereux pour la santé humaine et l'environnement comme les enzymes ou les bactéries plutôt que des agents chimiques sévères. Elle se fait par des protéases pour la dégradation des protéines en peptides solubles dans l'eau. Cependant, le coût élevé des protéases et bactéries, limite l'application industrielle des méthodes biologiques [54].

b-Etape de déminéralisation

Cette étape consiste à éliminer par un traitement acide sous agitation les 30 à 50 % de carbonate de calcium présentes dans les carapaces des crustacés. Elle se fait à température ambiante à des temps de réactions compris entre 1 à 48h, en milieu acide en utilisant: HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , HCOOH et HCl à des concentrations de 1 à 10 M. le HCl est le plus couramment employé[49-51], suivant la réaction ci-dessous:



Au cours de cette étape, le dégagement du CO_2 provoque la production d'une grande quantité de mousse. En revanche, l'addition recommandée d'un agent anti-moussant limite le débordement de la solution qui permet une libération plus constante du gaz[55]. Ce traitement est suivi par un lavage répété, puis une filtration jusqu'à obtenir un produit neutre.

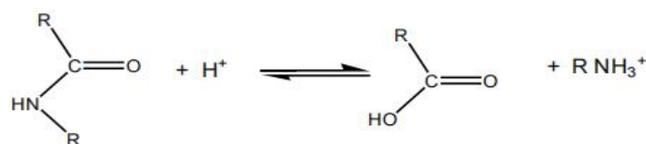
c-Étape de décoloration (blanchiment)

La présence de certains pigments dans les carapaces donne sa couleur rose-orangé. La décoloration est une étape supplémentaire facultative à pour but de minimiser les fortes interactions entre la chitine et les pigments, en outre, éliminer les pigments résiduels comme les caroténoïdes, elle se fait par des agents oxydants (agent de blanchiment) tels que : KMnO_4 , NaOCl , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, I ou H_2O_2 seule ou mélangé avec du HCl , dont la concentration est comprise entre 0,1 et 33 %. Au cours de cette étape, les agents de blanchiment ne doivent en aucun cas avoir varié les paramètres physicochimiques de la chitine et du chitosane[56]. La chitine est ensuite désacétylée pour obtenir le chitosane.

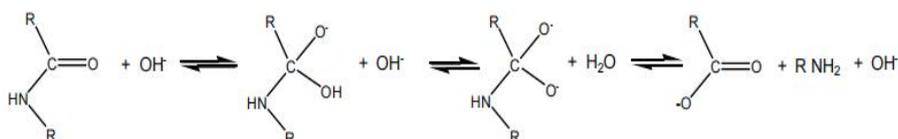
d- Étape de désacétylation

Le désacétylation de la chitine peut être hydrolysée en milieu acide ou basique suivant des mécanismes fondamentalement différents[57]:

Hydrolyse acide:



Hydrolyse basique:



Dans un milieu alcalin, deux ions hydroxydes sont nécessaires pour effectuer la désacétylation, au départ, une attaque du premier OH^- sur le carbone acyle de l'amide, suivie par un second OH^- qui déprotonise l'anion intermédiaire tétraédrique résultant, pour former ensuite un di-anion, qui s'effondre à son tour en donnant les produits. Des concentrations basiques faibles inférieures à 35%, la réaction est lente résultant un DDA faible à des températures élevées [58]. Cette étape se fait par une hydrolyse des groupements acétyles en groupes aminés. Elle peut être effectuée par deux méthodes chimique et enzymatique [59-60].

e.1.Méthode chimique

Elle se fait par hydrolyse en milieu fortement basique souvent par NaOH ou KOH (concentré à 40-50%) à haute température. Le rendement de la désacétylation alcaline dépend des deux étapes précédentes, de la quantité, la densité et la taille de la chitine[59], elle dépend aussi, des conditions opératoires tels que: la

température, le temps réactionnel, la concentration de la base et l'atmosphère (air ou azote). Ce processus suit le schéma réactionnel représenté sur la Figure I-04 :

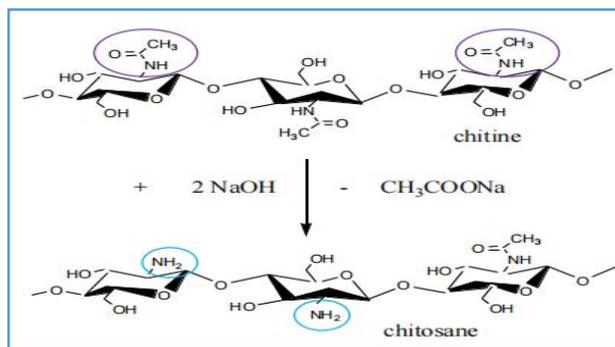
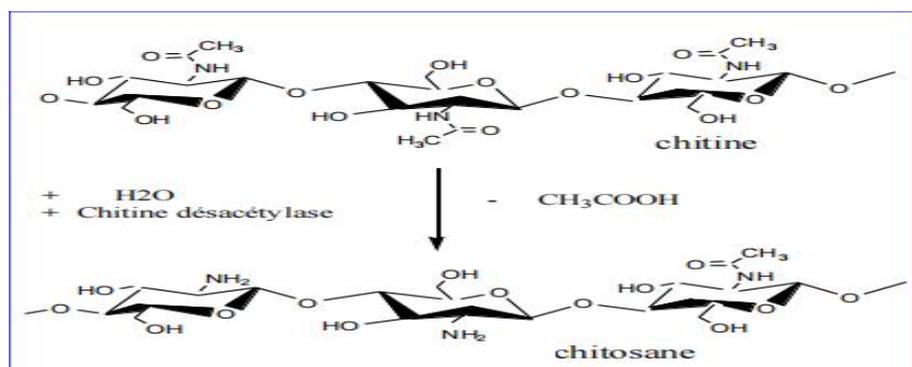


Figure.I.18. Désacétylation chimique de la chitine

e.2.Méthode enzymatique

Elle utilise des enzymes appelés chitine-désacétylases isolées à partir de nombreux organismes comme des champignons Cette technique est moins utilisée en raison du coût très élevé des enzymes, par conséquent, elle reste peu développer à l'échelle industrielle .Ce processus suit le schéma réactionnel ci-dessus (Figure I-05)



FigureI.19. Désacétylation enzymatique de la chitine

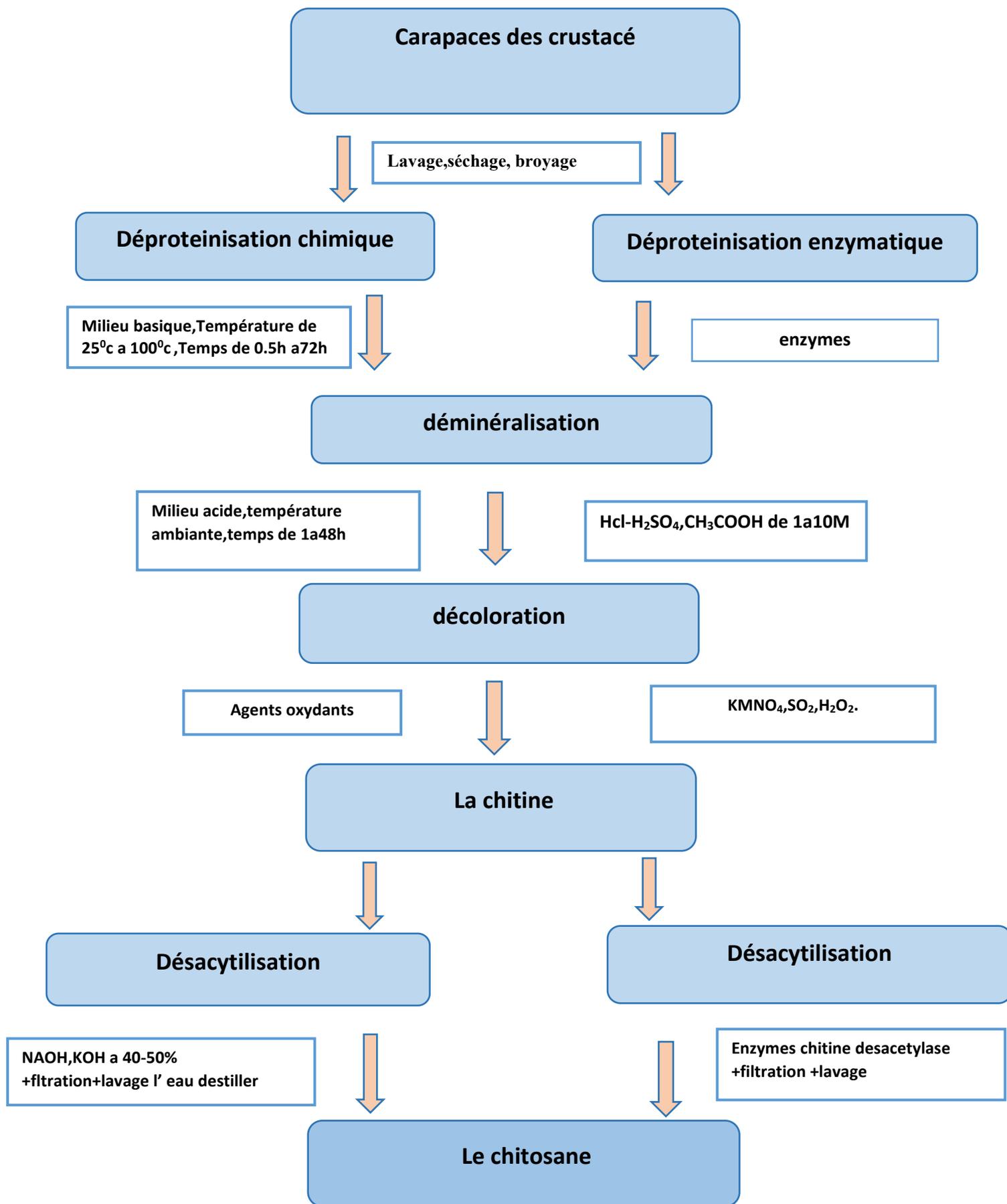


Figure.I.20: procéder d' extraction de la chitine et la chitosane[78]

IV.7. propriétés du chitosane

a-Degré de désacétylation (DDA) ou degré d'acétylation (DA)

La désacétylation est l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. La présence des groupes acétylés est principalement la seule différence structurale entre la chitine et le chitosane ceci est traduit structurellement par le degré d'acétylation (DA), ou le degré de désacétylation (DDA). Le degré d'acétylation (DA) est le rapport entre la fonction acétylée et celle non acétylée, par contre le degré de désacétylation (DDA) présente la quantité des groupements acétylés disparus dans la chitine, c'est la caractéristique la plus importante du chitosane, en matière de ses propriétés physico-chimiques, sa biodégradabilité et son activité biologique [61]. Le DDA peut être déterminé par diverses méthodes, par rapport à son état physique à l'état solide: La spectroscopie infrarouge (FTIR) et par pH métrique[62].

b- Solubilité: Le chitosane possède des fonctions amines primaires, Sorlier et al. ont trouvé un pKa allons de 6,3 à 7,2, il est soluble seulement dans des solutions acides ($\text{pH} < 6,0$), et insoluble dans l'eau, dans les acides concentrés, les bases et dans les solvants organiques[63]. A pH faible, le chitosane subit une protonation des fonctions amines (en ammoniums) est deviennent chargées positivement, le chitosane devient alors un polyélectrolyte cationique hydrosoluble, cette protonation explique son gonflement, sa dissolution et la diminution de sa cristallinité. Le chitosane est soluble dans la plupart des acides minéraux dilués comme: HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , il est aussi soluble dans les acides organiques comme l'acide acétique, maléique et lactique, mais insoluble dans les acides ramifiés comme: l'acide citrique, tartrique et l'EDTA [64-65]. Le CH_3COOH dilué (0,1-1%) est le plus utilisé pour la dissolution du chitosane. A pH élevé, les amines ne sont plus ionisés et le chitosane se précipite et devient insoluble. Le chitosane est connu comme le seul polyélectrolyte cationique d'origine naturelle, contrairement aux autres biopolymères qui sont généralement anioniques[66]. Rinaudo et al. ont montré que la solubilité du chitosane dépend du DDA, de la force ionique, du pH et de la nature de l'acide utilisé[43]. Généralement, le chitosane est peu soluble lorsque le DDA est faible. Dash et al. en 2011 ont démontré que le pKa dépend du DDA et de la neutralisation des NH_3^+ [67].

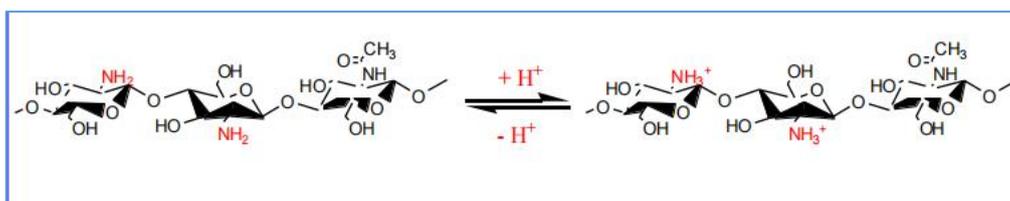


Figure .I.21. Protonation du chitosane

c-Cristallinité: La cristallinité est une caractéristique importante du chitosane, elle permet de contrôler la disponibilité et l'accessibilité des sites internes dans le polymère, le gonflement dans l'eau, les réactions de complexation ou encore les propriétés diffusionnelles [68]. Le chitosane se cristallise dans un

réseau cristallin orthorhombique sous deux formes connues : chitosane I (sels de faible DDA environ 60%) et chitosane II (amine libre de fort DDA environ 90%), autrement dit, une chitine complètement acétylée est plus cristallisée que celle partiellement désacétylée [69-70].

d-Viscosité: Comme la plupart des polysaccharides, en raison des liaisons glycosidiques β (1- 4), le chitosane est un semi-rigide et augmente fortement la viscosité de la solution.

IV.8.Domains d'application du chitosane

Grace à ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et biologiques, le chitosane a suscité un intérêt majeur pour son utilisation dans de nombreux domaines tels que le traitement des eaux, pharmaceutique et médical, cosmétique, alimentaire, agroalimentaire, agricole et cosmétique.

Depuis plusieurs années, des auteurs ont montré que le chitosane possède des propriétés biologiques variées intéressantes, il est impliqué dans divers processus biologiques tels que : l'ingénierie tissulaire, le traitement des tumeurs, dans l'ophtalmologie comme lentille de contact, dans la bio adhésion cellulaires, dans la régénération du cartilage et dans les organes artificiels [71-72]. Il contribuait à améliorer le transport de substances actives à travers les membranes biologiques, il se présente aussi, comme un excellent vecteur pour la libération contrôlée des principes actifs en médecine humaine et animale [73-74].

Dans le domaine du traitement des eaux usées, le chitosane apparaît, dans ce contexte, comme une alternative écologique durable, vu sa grande disponibilité, sa biodégradabilité et sa non-toxicité [75-76]. Parmi les diverse bio-déchets de pêche, le chitosane a montré une meilleure efficacité de complexation, il joue un rôle important dans la performance de l'adsorption des ions métalliques en solution.

D'un point vu environnemental, l'utilisation du chitosane en agriculture est bénéfique pour diminuer l'application excessive de pesticides et de fertilisants. Domard et al. ont prouvé les propriétés phytosanitaires et antifongiques du chitosane en améliorant des mécanismes de défense des plantes(Synthèse de phytoalexines, chitinases et pectinases) contre des infections et les agressions parasitaires. En outre, il a été employé au tant que bio-stimulateur pour favoriser la germination et la croissance des plantes [77].

Partie expérimentale

Les colorants anionique (ou acides) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. Même pour les micro-organismes., Dans ce contexte on a choisie deux colorants réactifs qui sont très utiliser dans l' industrie textile sur l' axe national et mondiale pour étudier leur adsorption par la chitosane commerciale et la chitosane modifier en forme de bille que nous avons préparé au laboratoire de chimie applique de université de Ain temeouchent à partir du chitosane comerciale fournit par sigma aldrich ou on a étudier la caractérisation des interactions chitosane-colorant .Cette étude a donc pour objectif d'évaluer les paramètres limitants l' adsorption du colorants par la chitosane commerciales et la chitosane sous forme de bille et les capacités maximales de fixation de ce matériaux pour le colorant industriel. Deux colorants ont été testés pour évaluer la capacité d'adsorption du chitosane:

I. Matériel

I.1. instruments et verrerie

Étuve, spectrophotomètre, Bécher, éprouvette, erlenmeyer, entonnoirs, papier filtre, buchneret, burette. Agitateur magnétique

I.2. Réactifs chimiques

Les expériences menées dans le cadre de cette étude sont les réactifs cités ci-dessous :

Acide acétique de pureté 99% de formule brute $C_2H_4O_2$ fournie par SIGMA ALDRICH a 39,5-38 %

Hydroxyde de sodium, pureté 99% de formule brute NaOH fournie par SIGMA ALDRICH

I.3. Matériaux et adsorbants

Les biosorbants utilisés au cours de nos expériences sont : le Chitosane commercial obtenu à partir de carapaces de crabes, produit (SIGMA Aldrich), qui est un polysaccharide non toxique, biocompatible et biodégradable et le chitosane bille.

I.4. Adsorbât

Les colorants utilisés dans cette étude sont le noir bezaktiv et le jaune bemacide. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque colorant dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée.

I.5. Caractéristiques des colorants

a-Le noir bezaktive : C'est un colorants de classe chimique réactifs , solide ,soluble dans l'eau appropries pour teinter les fibres de cellulose régénérée et leur mélanges provenons de L'EATIT de Tlemcen.

b-Le jaune bemacide: C'est un colorants réactifs type acide issue pour teinter le polyamide la laine dans le domaine pH neutre a faiblement acide provenant de L'EATIT de Tlemcen.

I.6. Méthodes

La Chitosane commercial : Obtenu à partir de carapaces de crabes, produit (SIGMA Aldrich). Ce chitosane a été utilisé pour synthétiser les billes de chitosane. Il se présente à l'état brut sous forme de poudre de taille variable entre 5 mm et quelques micromètres.

II.la modification du chitosane commerciale en chitosane bille

La Solution de Chitosane est préparé à partir de l'introduction de 2.5g de chitosane commerciale introduite dans 40 ml d'acide acétique. La réaction de dissolution du chitosane est réalisée par l'ajout d'un volume de 2ml d'acide acétique 5%. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation (600 tr/min) pendant deux heures (**figure1**) puis on la laisse reposer pendant 24 heures. Le gel obtenu après dissolution du chitosane est introduit goutte à goutte dans une solution de NaOH (0.5mol/L) par une seringue. Les billes sont laissées dans le bain de soude pendant 24 heures. Elles sont ensuite séparées de la solution par filtration (**figure2**) le produit peser a une masse de 76.32g, puis lavées avec de l'eau distillée sécher dans l'étuve à 70 °C pendant 24 heures (**figure3**) puis broyer (**figure4**). La masse du chitosane bille est 4.60g.

Figure 1

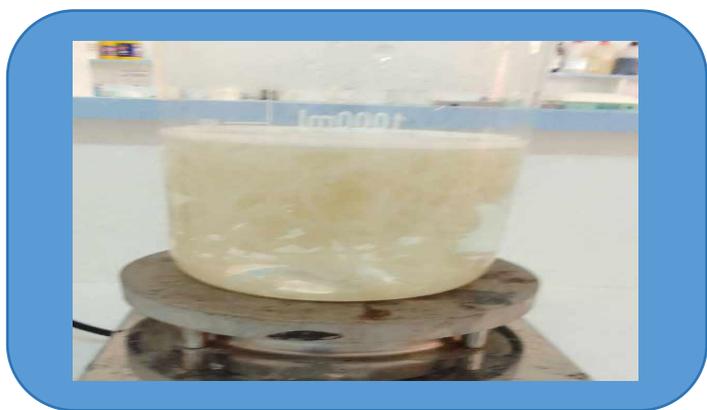


Figure 2



Figure 3



Figure 4

III.Méthode d'Analyse

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

a-Spectrophotométrie UV-Visible

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption se base sur l'excitation des atomes sous l'effet d'un faisceau lumineux qui traverse la solution à étudier dans une cuve. Il est traversé sous épaisseur constante par une radiation lumineuse monochromatique d'intensité I et de la longueur d'onde bien définie. L'intensité transmise I de la radiation émergente, qui est l'intensité du faisceau à la sortie, décroît par rapport à l'intensité du faisceau lumineux I_0 d'entrée ce qui nous explique l'effet de l'absorption régie par la loi de BeerLambert . Cette loi permet de définir deux grandeurs : Transmittance T (exprimée en %) : $T = I/I_0$

Absorbance A :
$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.l.C$$

Avec : I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergeant de la solution,

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),

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

C : concentration de la solution à analyser.

Dans cette étude, les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type thermoscientifique EVOLUTION 220 pilote par un ordinateur. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. La détermination des concentrations résiduelles est déduite à l'aide de la courbe d'étalonnage.

VI.7.Étude des paramètres d'adsorption

Tous les protocoles des expériences sont effectués pour le chitosane commerciale et les billes de chitosane que nous avons préparé avec la même masse et les mêmes conditions opératoires.

a- Étude de l'influence du pH

Une quantité de masse m :0.025g de chitosane est mise en contact dans des flacons */avec un volume V (L) 75 mL de solution de colorant à concentration initiale connue (C_0 : 10 mg L⁻¹) et à différents pH initial compris entre 2,0 -4.0-6.0- 8,0-10.0 ajusté avec une solution molaire Hcl ou NaOH. L'ensemble des expériences est mis sous agitation.Le filtrat est analysé par spectrophotométrie. La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e est définie par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m}$$

b-Conditions pour la réalisation des isothermes

Une quantité de masse 100 mg de chitosane est mise en contact, avec un volume $V(L)$ 75mL de différentes solutions colorantes à des concentrations variables de 5 mg/L à 100 mg/L. L'ensemble des expériences est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Le filtrat est analysé par spectrophotométrie.

c-Conditions pour la réalisation des cinétiques

Une quantité de masse m : 0.025g de chitosane est mise en contact, dans des béchers en verre dans une solution de colorant $V=75$ mL à concentration initiale variable $C_0 =5-10$ mg/L. L'ensemble est mis à la température $T= 25^\circ\text{C}$ sous agitation magnétique 200 trs/min. Des prélèvements réguliers sont effectués à des intervalles connus. Le filtrat est analysé par spectrophotométrie UV-visible.

1.1. Adsorption des colorants sur chitosane

L'équilibre d'adsorption représente une importance fondamentale dans la conception du système d'adsorption. L'isotherme d'adsorption exprime le rapport entre la masse du colorant adsorbé à une température donnée, le pH, la taille des particules et la phase liquide de la concentration du colorant. Pour toute étude d'adsorption l'un de ces paramètres les plus importants est nécessaire à la compréhension du phénomène d'adsorption. La forme d'un isotherme non seulement fournit des informations sur l'affinité des molécules de colorant pour l'adsorption, mais elle reflète aussi le mode possible pour adsorber les molécules de colorant. Le moyen le plus commun pour l'obtention d'une isotherme d'adsorption, est de déterminer la concentration de la solution de colorant, avant et après adsorption, des expériences ont été réalisées pour retrouver la quantité adsorbée.

a-Détermination de la longueur d'onde

On trace les spectres pour la détermination de la longueur d'onde optimale. La détermination de l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour les différents points d'étalonnage. Les longueurs d'ondes d'absorption sont 300, 350, 400, 420, 440, 450, 460, 470, 500, 550 jusqu'à 600 nm, La longueur d'onde maximale d'adsorption est égale à 460 nm.

b-Détermination de la gamme de linéarité

La détermination de la concentration du colorant noir bezaktiv et le jaune bemacide s'effectue par dosage spectrophotométrie dans le domaine du visible. En particulier de la concentration maximale de linéarité par application de la loi de Beer-Lambert.

$$DO = \text{Absorbance} = \epsilon L C$$

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, fonction de la longueur d'onde et de la substance analysé,

L: largeur de la cuve; concentration du colorant).

Tableau III.1.: les valeurs d'étalonnage du jaune bemacide

La concentration (mol/l)	0	10	20	30	40
L'absorbance(A)	0	0.31	0.631	0.916	1.167

Tableau III.2.: les valeurs d'étalonnage du noir bezaktiv

La concentration (mol/l)	0	10	20	30
L'absorbance (A)	0	0.12	0.297	0.523

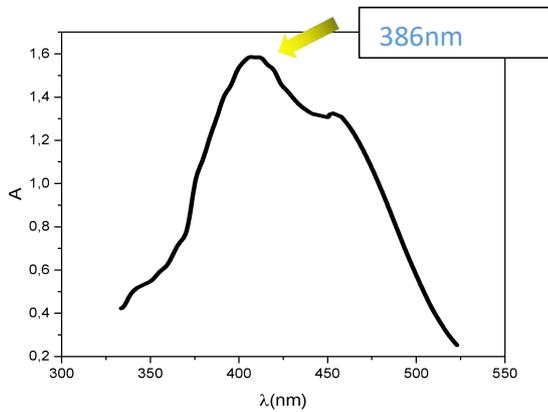


Figure.III.1. : détermination la longueur d'onde de jaune bemacide

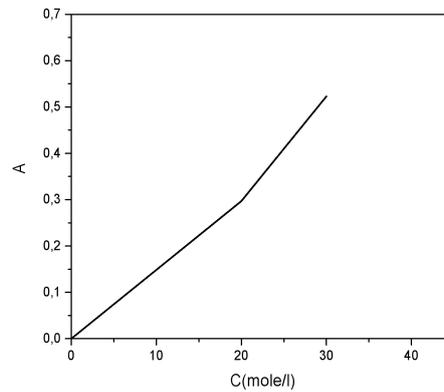


Figure.III.2. : courbe d'étalonnage du jaune bemacide

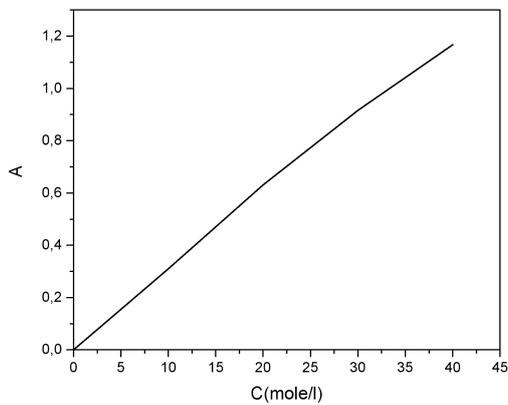


Figure. III.3. : Courbe d'étalonnage du noir bezaktiv

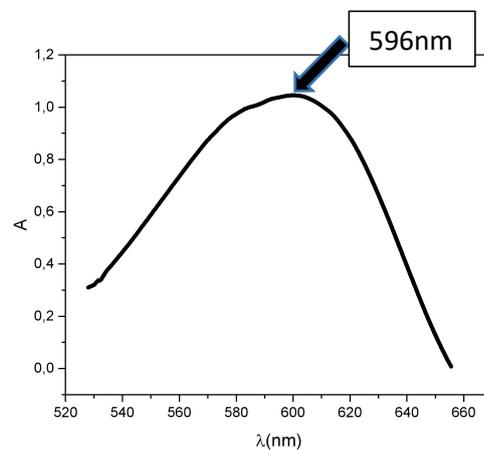


Figure. III.4. : détermination la longueur d'onde du noir bezaktiv

1.2.Caractérisation du biosorbant (Analyses par spectroscopie infrarouge)

Les spectres infrarouges obtenus permettent l'apparition d'une série de pics d'absorption. A partir de la Figure suivante.

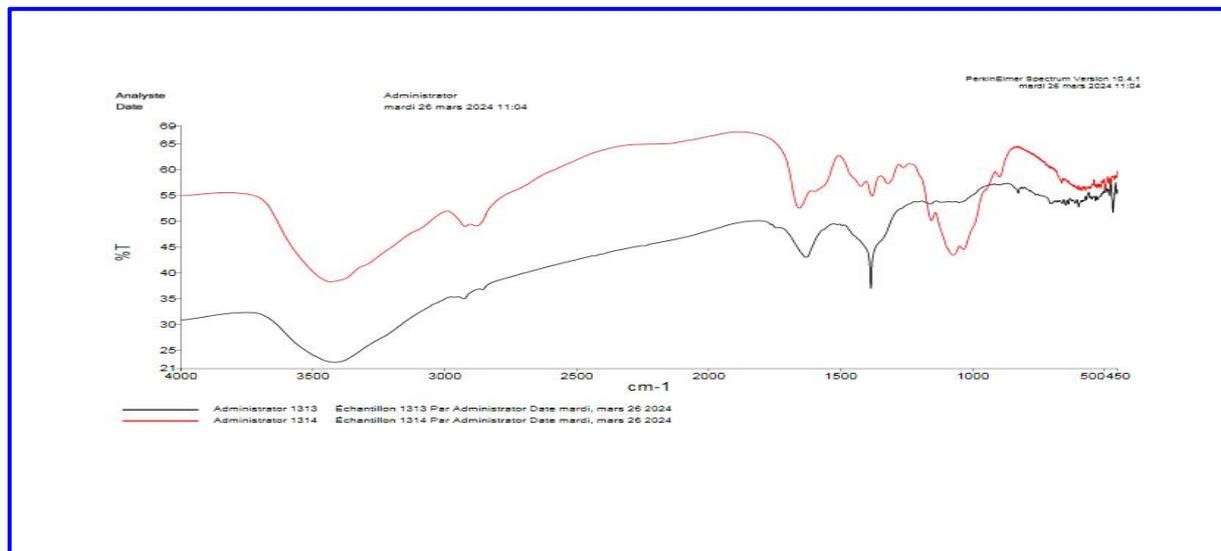


Figure.III.5. :le spectre infrarouge de la chitosane commerciale et la chitosane sous forme de bille(— chitosane commerciale, — chitosane bille.

a-interprétation du spectre IR du chitosane et les bille de chitosane:

Bande d'O-H (hydroxyles) : On observe généralement une large bande d'absorption dans la région des $3200-3500\text{ cm}^{-1}$, associée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles (-OH) présents dans les groupes fonctionnels des monomères de glucosamine et de N-acétylglucosamine constituant le chitosane. Cependant, dans les billes de chitosane, ces groupes sont moins accessibles ou moins nombreux en raison des modifications apportées, ce qui a entraîné une diminution de l'intensité de cette bande.

Bande de C-H (aliphatiques) : Des bandes de vibrations d'étirement des liaisons C-H aliphatiques sont souvent présentes dans la région des $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, indiquant la présence de chaînes carbonées dans la structure du chitosane.

Bande de C=O (amides) : Les liaisons C=O des groupes amides se situent généralement dans la région des $1650-1750\text{ cm}^{-1}$. Dans le cas du chitosane, on peut observer des bandes d'absorption associées aux vibrations d'étirement du groupe amide I (C=O) et du groupe amide II (N-H). Cette bande peut être moins intense ou absente dans les billes de chitosane, à cause des modifications chimiques qui ont été appliquées à la surface des billes.

Bande de C-N (amides) : Les vibrations d'étirement des liaisons C-N des groupes amides se situent généralement dans la région des $1000-1300\text{ cm}^{-1}$. Cette région peut présenter plusieurs bandes distinctes associées aux différents types de liaisons C-N présents dans la structure du chitosane. Cette bande peut être moins intense ou absente dans les billes de chitosane.

Bande de C-O-C (glycosidique) : Les liaisons C-O-C des liaisons glycosidiques dans la structure polysaccharidique du chitosane peuvent apparaître dans la région des $1000-1150\text{ cm}^{-1}$ indiquant la présence de la structure polysaccharidique du chitosane dans les billes.

1.3. Étude de l'influence des paramètres opératoire sur l'adsorption

a- Effet du pH sur l'adsorption du colorant jaune bemacide

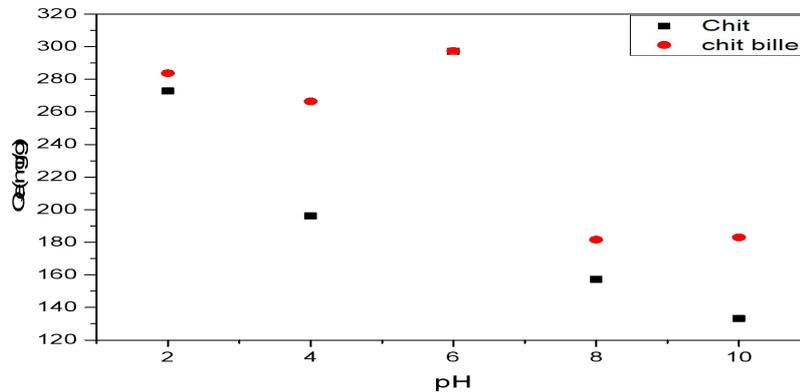


Figure.III.6. : Effet du pH initial sur l'adsorption du jaune bémacide.

Le pH est un paramètre important en matière d'adsorption des colorants sur le chitosane. De nombreuses données expérimentales de la littérature montrent que la capacité d'adsorption est fortement influencée par le pH [79]. Selon la (figureVII.3.) nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH de la solution qui signifie une diminution de la rétention des colorants.

La rétention des colorants est maximale à pH=2 pour le chitosane commerciale. L'adsorption est plus intéressante pour les billes chitosane. L'ajout d'une quantité croissante de solution acide du chitosane conduit à un changement du pH ; le bon paramètre pour une utilisation efficace du chitosane ne semble pas être le pH final, mais plutôt le pH initial.avec l'augmentation du pH de 4 à 10, le degré de protonation de groupes fonctionnels adsorbants diminue progressivement. Pour les billes de chitosane pour un pH =4, ou en dessous, on a plus des groupes aminés sont protonés qui est due à la surface des billes qui est plus grande que celle de chitosane commerciales donc une interaction entre les groupes fonctionnels NH^{3+} et les particules anioniques du colorants jaune bemacide est plus importantes qui explique la bonne rétention de colorants par les billes de chitosane.

b-Effet de l'agitation sur l'adsorption des colorants

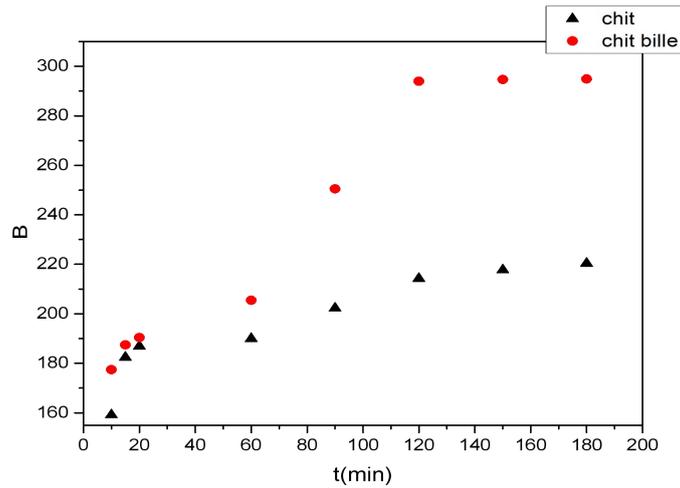


Figure.III.7: Etude cinétique de l'adsorption du noir bézactive par le chitosane et le chitosane bille avec agitation.

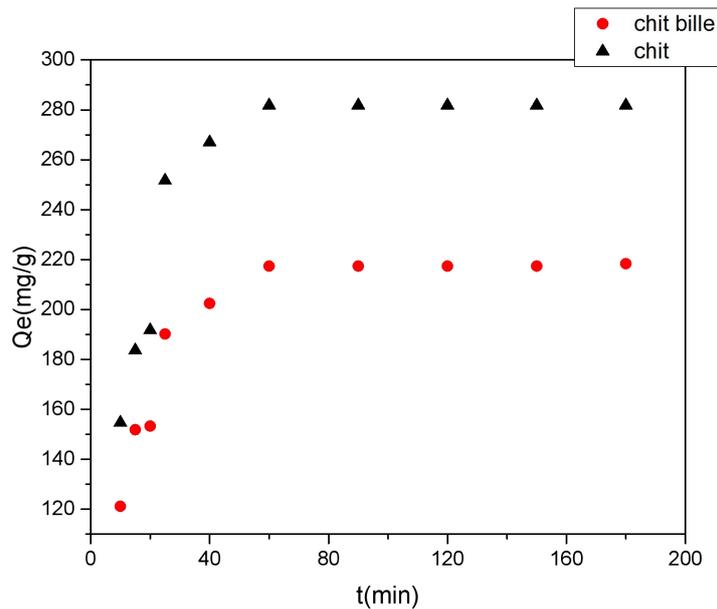


Figure.III.8.: Etude cinétique de l'adsorption du noir bézactive par le chitosane et le chitosane bille sans agitation

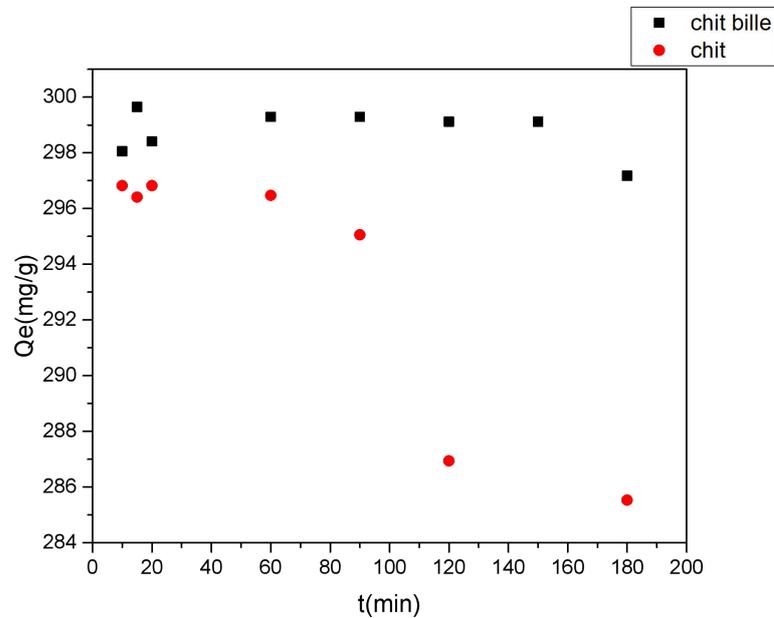


Figure .III.9: Étude cinétique d'adsorption du jaune bémacide sans agitation.

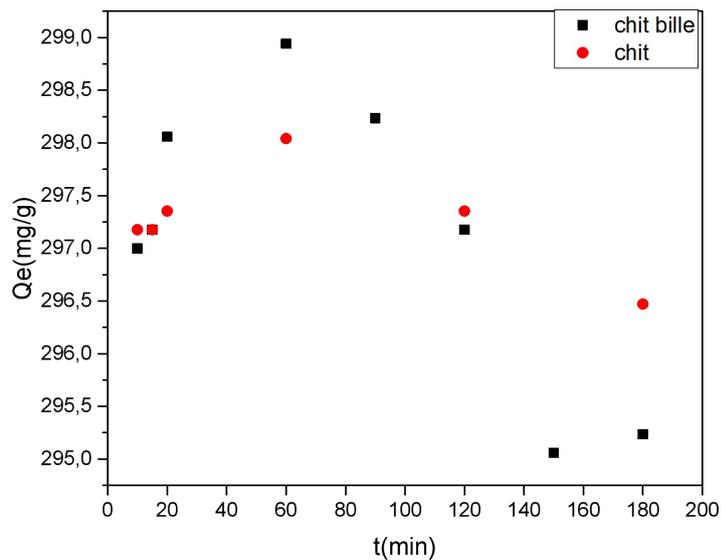


Figure.III.10. : Étude cinétique d'adsorption du jaune bémacide avec agitation.

Selon les graphes on remarque que ; sans agitation et lors de l'addition du chitosane bille, un petit éclaircissement de la solution ; pour le chitosane commerciale, au bout de 10mn l'éclaircissement de la solution apparaît plus important que celui de bille de chitosane vue la capacité d'adsorption qui est de l'ordre de 160mg/g , soit une rétention des colorants très intéressante par rapport au bille de chitosane. Au bout de 45minute la capacité d'adsorption est devenue constante avec une quantité adsorbée égale a 200/mg par contre au chitosane ou la capacité s'est conservé après 45mn a une quantité d'adsorption égale a 280mg ;cette conservation est due a la saturation des sites actifs a la surface de la chitosane qui est plus intéressantes pour le chitosane bille ,par contre avec agitation les bille de chitosane montrent une capacité

d'adsorbance plus importante que le chitosane commerciale. donc l'augmentation de la vitesse d' agitation s'accompagne d'une augmentation de d'élimination des colorants ceci peut être explique par le fait que l'augmentation de la vitesse d' agitation entraîne une diminution de épaisseur du film liquide a l'interface solide-liquide(couche limite qui entoure les particules et qui consistue une résistance au transfert de la matiere)ce qui facilite le transfert du soluté de la solution vers l'adsorbant.

f-Effet de temps de contact sur l'adsorption des colorants

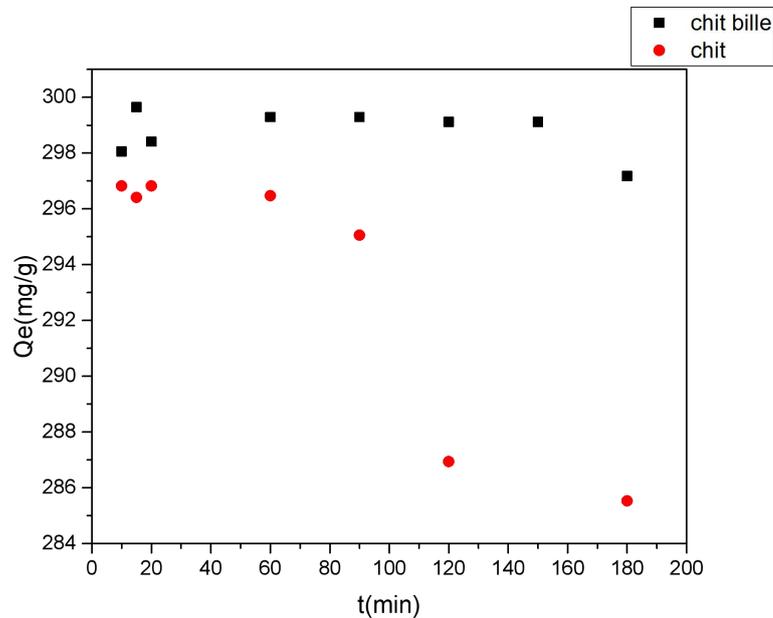


Figure III.11. : effet de temps sur d'adsorption du jaune bémacide par le chitosane et le chitosane bille

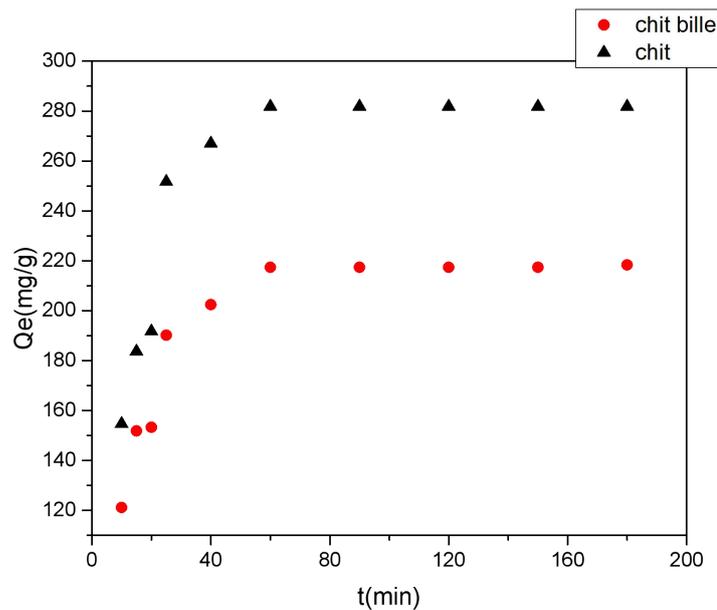


Figure III.12. : effet de temps sur l'adsorption du noir bézactive par le chitosane et le chitosane bille

Afin d'établir un temps de contact approprié entre les supports et les polluants, la capacité d'adsorption des différents colorants a été mesurée en fonction du temps.

La cinétique d'adsorption est définie comme étant la quantité du polluant en milligramme fixé par gramme d'adsorbant en variation avec le temps.

L'évolution rapide des différentes courbes d'adsorptions pendant les premières minutes peut être expliquée par le fait qu'au début de l'adsorption il y'a plusieurs sites actifs disponible qu'après un certain temps de contact. On constate d'après la figure que le taux d'élimination d'adsorption de Jaune Bemacide augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante, le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est égale à 40mn pour les deux supports.

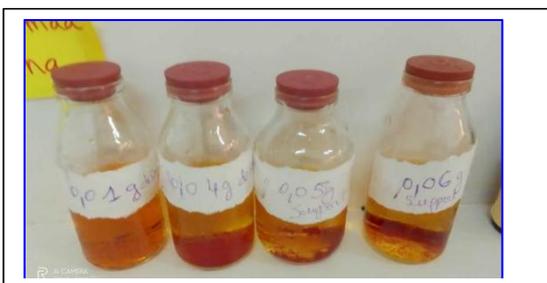
Les deux courbes présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption des différents colorants par le chitosane commerciale et les bille de chitosane dès les premières minutes de contact qui est due à la présence des sites actifs disponible à la surface des adsorbants puis une augmentation relativement lente (due à la diminution de ces derniers) jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Le temps d'équilibre d'adsorption des différents colorants sur le chitosane est atteint après 60min pour le noir bezaktiv et après 40mn pour le jaune bemacide. Les quantités des polluants fixées à l'équilibre par les billes de chitosane est plus importante que pour les chitosane commerciale a cause du nombre des centres actives à la surface des billes que celle du chitosane commerciale.

c-Effet de la masse des adsorbants sur l'adsorption des colorants

Dans tous les paramètres étudiés, le dosage du chitosane, et chitosane bille est particulièrement important parce qu'il détermine l'ampleur de la coloration et peut être également employé pour prévoir le coût de chitosane par unité de solution traitée.

Selon la (**Figure.III.13.**) et (**la Figure.III.14.**), La quantité d'adsorbant utilisée a été variée de 0.01mg à 0.08mg, on constate qu'il y a une augmentation de la quantité adsorbée du noir bezaktiv et du jaune bemacide augmente avec l'augmentation du dosage de l'adsorbant, ceci est prévisible, quand on augmente la masse de l'adsorbant le nombre d'emplacement d'adsorption disponibles pour l'interaction adsorbant-adsorbé augmente aussi.

L'adsorption du jaune bemacide :



L'adsorption du noir bezaktiv :



Quant à l'application du chitosane bille, nous constatons une forte diminution de la coloration dans l'intervalle 0 – 0.01 mg/l. Au-delà de cette dose, on remarque une forte diminution dans la capacité d'adsorption ou la solution redevient colorantes.

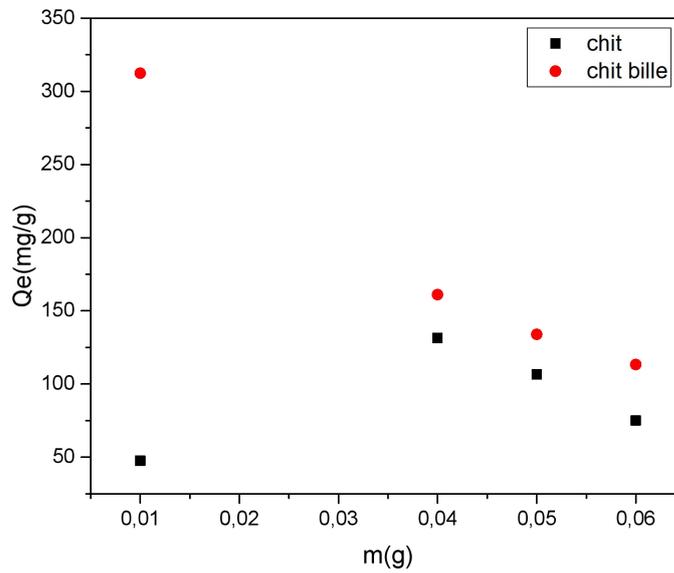


Figure.III.13. : Effet de la masse des adsorbants sur l'adsorption du jaune bémacide.

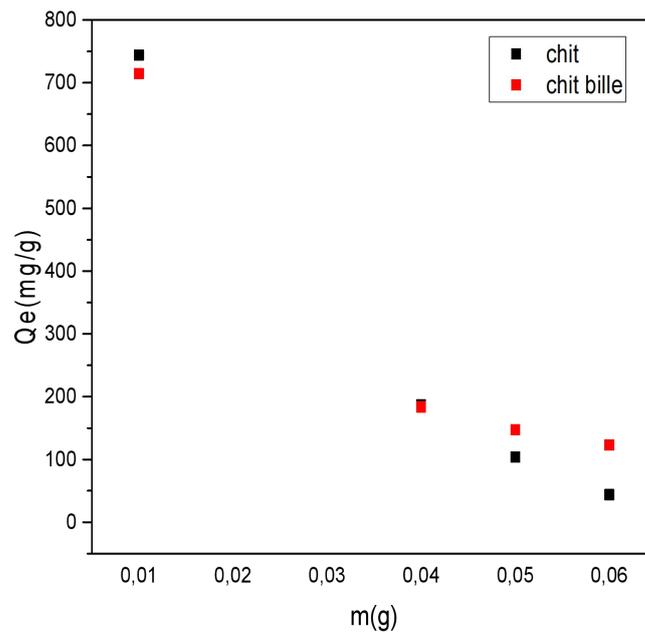


Figure.III.14 : effet de masse sur l'adsorption du chitosane et le chitosane bille pour le noir bezaktiv.

D'après les résultats nous constatons que cette capacité change et qu'elle est inversement proportionnelle à la quantité de bille utilisée, en effet la capacité d'adsorption baisse au fur et à mesure que la quantité de bille augmente. L'augmentation de la dose de l'adsorbant chitosane et de la bille de chitosan diminue la rétention du colorant. L'adsorption des différents colorants sur les différents supports est influencée par la concentration initiale des solutions. Donc l'élimination des colorants augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface disponible et la disponibilité des sites actifs qui sont en quantité plus importantes pour les billes de chitosane que pour le chitosane commercial.

d-Effet de la concentration des adsorbants sur l'adsorption des colorants

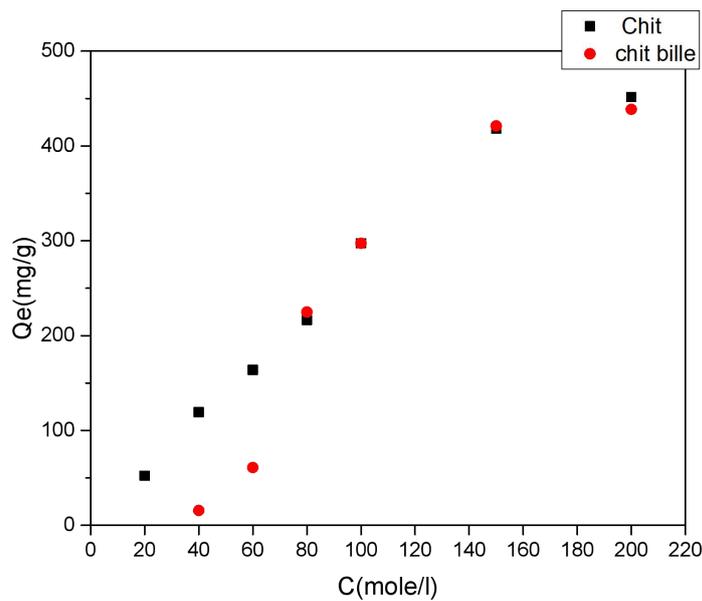


Figure.III.15.: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du jaune bémacide.

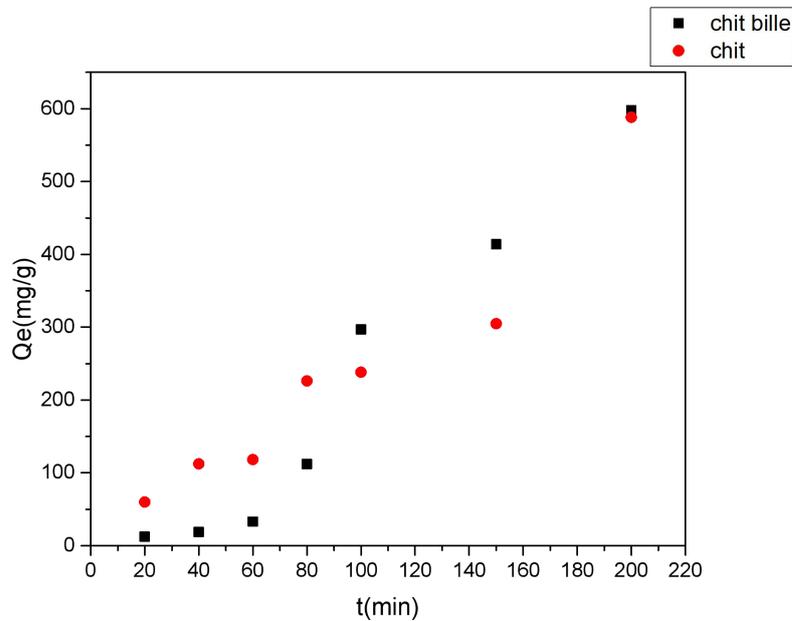


Figure.III.16. : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du noir bezactive.

L'effet de la concentration initiale des colorants est un des paramètres les plus étudiés dans le processus d'adsorption. La capacité de rétention des colorants subit une augmentation rapide aux faibles concentrations qui continue à augmenter avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à atteindre un état d'équilibre due à l'augmentation du nombre des sites d'adsorption sur la surface de chitosane bille qui sont en quantité plus importante que le chitosane commerciale. L'effet de la dose d'adsorbant. Parmi tous les facteurs étudiés, la dose d'adsorbant est considérée comme le paramètre le plus important dans le procédé d'adsorption des colorants. L'élimination des ions organique est fortement influencée par la quantité d'adsorbant (chitosane) en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié cette relation et ont trouvé que la capacité d'adsorption des colorants augmente considérablement avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Ceci a été assigné au fait qu'en augmentant la dose d'adsorbant, on accroît le nombre des sites actifs disponibles pour l'adsorption et par conséquent, on améliore la capacité et la vitesse d'adsorption des ions actifs qui entre en concurrence pour atteindre les sites visés et ce qui a été prouvé par les bille de chitosane qui ont prouvé durant cette recherche une capacité de rétention de colorants plus importante que le chitosane commerciale.

1.4. Modélisation des isothermes d'adsorptions

a-Isotherme d'adsorption du Jaune Bemacide et noir bezaktiv

A partir des résultats obtenus par l'effet de la concentration initiale sur la quantité des colorants adsorbée par les deux supports, une modélisation des résultats par des modèles mathématiques a été effectuée afin de décrire les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé en utilisant les isothermes d'adsorption.

Les équilibres d'adsorption sont souvent décrits par des équations d'isothermes d'adsorption de Freundlich, Langmuir et Temkin caractérisés par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surfaces et l'affinité des supports solides pour les espèces à adsorber. Les modèles d'isothermes de Freundlich, Langmuir ont été utilisés en portant graphiquement :

$$\ln q_e = f(\ln C_e) \text{ pour Freundlich afin de déterminer } n \text{ et } K ;$$

$$C_e/q_e = f(C_e) \text{ pour Langmuir afin de déterminer } q_m \text{ et } b ;$$

Les représentations de ces modèles sont rassemblées dans les figures. IV.69 –IV et les résultats des différents paramètres obtenus sont récapitulés dans le tableau suivants :

Tableau.III.3. : les paramètres de modélisation des isothermes d'adsorption des colorants par le chitosane bille.

	Modèle de lungmuir	Modèle de freundlich
Noir bezaktiv	$Q_m=298(\text{mg/g})$ $b=1.67$ $R^2=0.99$	$K=2.03*10^{-6}(\text{L/g})$ $N=0.01$ $R^2=0.97$
Jaune bemacide	$Q_m=299(\text{mg/g})$ $b=-1.11$ $R^2=0.99$	$K=3.53*10^{-6}(\text{L/g})$ $n=0.0764$ $R^2=0.98$

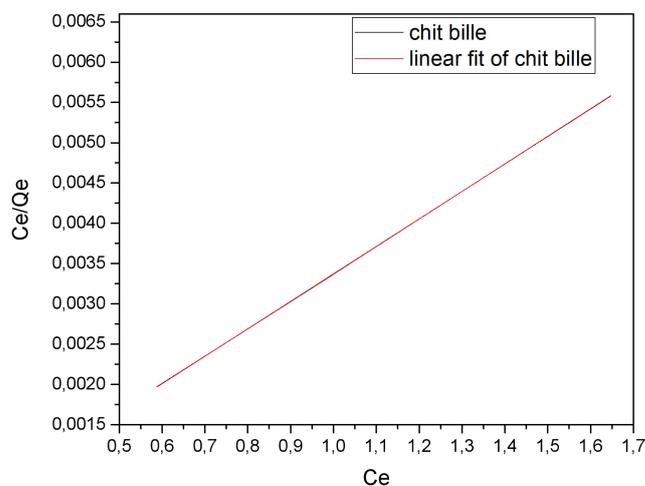


Figure.III.17. : modélisation de l'isotherme d'adsorption du jaune bémacide selon le modèle de Langmuir

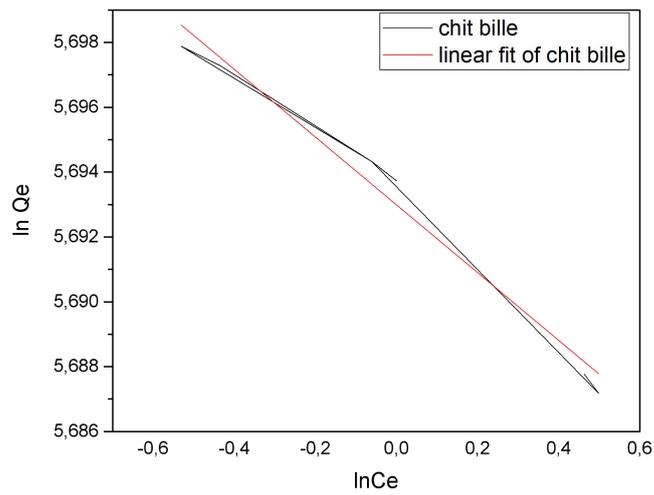


Figure.III.18.: modélisation de l'isotherme d'adsorption du jaune bémacide selon le modèle de Freundlich

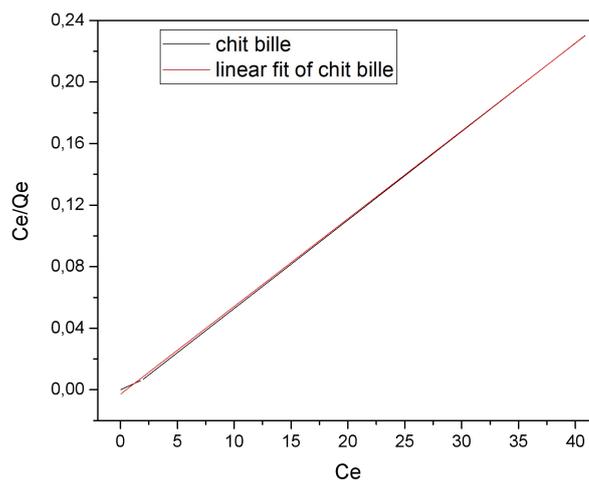


Figure.III.19.: modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bézactive selon le modèle de Langmuir

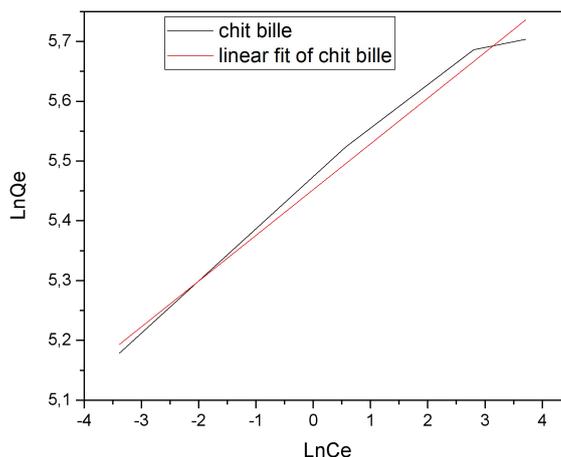


Figure.III.20.: modélisation de l'isotherme d'adsorption du noir bézactive selon le modèle de Freundlich

❖ Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation expérimentale décrivant des systèmes hétérogènes. Les valeurs des coefficients de corrélation du modèle de Freundlich sont 0,97 et 0,98. Les valeurs de l'intensité d'adsorption obtenus indiquent un caractère favorable de l'adsorption des deux colorants sur les adsorbants étudiés.

❖ Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu dans des sites spécifiques homogènes dans l'adsorbant. La linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des deux colorants sur les deux supports (les deux graphes sont superposables) est satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation $R^2=0.99$.

Les valeurs de la capacité maximale d'adsorption q_m pour l'adsorption des deux colorants sont très proches des valeurs expérimentales, ce qui permet de conclure que pour l'adsorption dans le domaine de concentration choisis, il y'a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir. Ces valeurs sont confirmées par les constantes de Langmuir b et q_m ainsi que le coefficient de corrélation R^2 mentionnées dans le tableau.III.a., ce qui signifie que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir.

En conclusion, le matériaux (les bille de chitosane) préparés à partir chitosane commerciale présentent des propriétés d'adsorptions significatives et encourageantes et dont la capacité d'adsorption $Q_e=298\text{mg/g}$ pour

le jaune bemaide et de $Q_e=299\text{mg/g}$ pour le noir bezaktiv, vue Ces matériaux préparés au laboratoire à base déchets des crevettes peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants organiques.

I.5.CONCLUSION

Les bille de chitosane ont été préparé avec succès à partir de chitosane commerciale fournie par sigma aldrich. Les propriétés fonctionnelles et physicochimiques des billes de chitosane produit ont été évaluées par la méthode spectrométrie infrarouge qui ont été analogue à la recherche scientifique.

Ce biosorbant utilisé aussi bien dans les milieux alcalins que dans le milieu faiblement acide, peut être un moyen efficace pour l'adsorption des colorants. Le chitosane est souhaitable dans ces applications, car il est un produit naturel, non toxique et biodégradable. En effet ; le chitosane sous forme de bille a prouvé son efficacité expérimentalement et tous les résultats été en faveurs des billes qui ont prouvé une adsorption efficace que le chitosane commerciale .

Conclusion générale

Conclusion générale:

Notre travail consiste à étudier le pouvoir d'adsorption du biosorbant extraire de ressources marines dans un premier but qui consiste à valoriser un déchet naturel et un second qui consiste au traitement des eaux usées par élimination des colorants ainsi de comparer l'adsorption de ces deux matériaux dans le traitement d'une eau colorée. Pour cela, deux chitosanes de même source (chitine de crabe) et de différentes caractéristiques ont été utilisés. Le premier est commercial. Le second a été préparé au laboratoire. En outre, la performance de ce dernier est comparée à celle du polymère modifié, il ressort de notre étude expérimentale les principales conclusions suivantes :

Le chitosane est le produit de la désacétylation (traitement alcalin) de la chitine et ne diffère de celle-ci que par les groupes amines sur la chaîne moléculaire. Il est caractérisé par le degré de désacétylation, la viscosité et le poids moléculaire.

La spectroscopie infrarouge a donné les différents centres actifs présents dans les deux polymères ainsi la différence entre ces deux biopolymères.

Le chitosane peut être efficace dans une large gamme de pH une faible dose de chitosane est suffisante pour réduire considérablement la coloration de la solution acide. Cependant, il est nécessaire d'augmenter cette dose dans les solutions alcalines.

L'ajout d'une quantité croissante de solution acide au chitosane conduit à un changement de pH ; le paramètre clé pour une utilisation efficace du chitosane ne semble pas être le pH final, mais plutôt le pH initial.

Relativement au chitosane bille, le chitosane est exceptionnellement performant pour adsorber et éliminer les particules en suspension, vu son caractère polyélectrolytique très élevé. En effet, la nature du biosorbant influe sur le processus de l'adsorption.

Vu sa biodégradabilité, le chitosane permet d'éviter d'éventuels problèmes liés à la santé humaine et l'environnement causés par certains produits chimiques. Du fait qu'il est naturel, il permet de réduire considérablement le coût de traitement.

Dans le but de compléter notre présente investigation, il serait souhaitable d'étudier d'autres méthodes de modification pour ces biopolymères pour le traitement de toutes les catégories de colorants non seulement les colorants anioniques (acides), ainsi que l'étude de la possibilité de rétention de polymères après saturation. étudier l'influence d'autres paramètres sur le processus d'adsorption (température), Caractériser les billes de chitosane ; Tester d'autres polluants (inorganiques).

References

- [1]:UNESCO, « Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017: Les eaux usées: une ressource inexploitée », Organisation des Nations unies. [En ligne]. Disponible sur: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247551>.
- [2]:P. Calza et al., « Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 67, no 3–4, p. 197-205, oct. 2006.
- [3]:L. Tahrani et al., « Isolation and characterization of antibiotic-resistant bacteria from pharmaceutical industrial wastewaters », *Microbial Pathogenesis*, vol. 89, p. 54-61, déc. 2015.
- [4]:M. Minière, « Etude du couplage d'un procédé d'oxydation en voie humide et d'un bioprocédé à biofilm aérobie en lit fixe pour le traitement de composés organiques réfractaires aux traitements conventionnels. », PhD Thesis, Aix-Marseille University, France, 2016
- [5]:D. J. Conley et al., « ECOLOGY: Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus », *Science*, vol. 323, no 5917, p. 1014-1015, févr. 2009
- [6]:C. F. Bustillo-Lecompte, S. Ghafoori, et M. Mehrvar, « Photochemical degradation of an actual slaughterhouse wastewater by continuous UV/H₂O₂ photoreactor with recycle », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no 1, p. 719-732, mars 2016
- [7]:C. A. Lutterbeck, Ê. L. Machado, et K. Kümmerer, « Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiency UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes », *Chemosphere*, vol. 120, p. 538-546, févr. 2015.
- [8]:F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Revue des sciences de l'eau*, vol. 22, no 4, p. 535, 2009
- [9]:M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, et J. Peral, « Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: an economic study », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no 5, p. 525-532, mai 2002
- [10]: Brigitte.M, Dégradation Des Effluents Textiles (Cas D'un Colorant Synthétique : Le Bleu De Méthylène) Par Procède Fenton En Utilisant La Latérite, Mémoire Master II, 2014.
- [11]:Saidi.F.Z, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Mémoire De Magister, Université Tlemcen 2013
- [12]:D. J. Conley et al., « ECOLOGY: Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus », *Science*, vol. 323, no 5917, p. 1014-1015, févr. 2009.

- [16] :C. F. Bustillo-Lecompte, S. Ghafoori, et M. Mehrvar, « Photochemical degradation of an actual slaughterhouse wastewater by continuous UV/H₂O₂ photoreactor with recycle », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no 1, p. 719-732, mars 2016.
- [17] :C. A. Lutterbeck, Ê. L. Machado, et K. Kümmerer, « Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiencies of UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes », *Chemosphere*, vol. 120, p. 538-546, févr. 2015.
- [18] :F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Revue des sciences de l'eau*, vol. 22, no 4, p. 535, 2009.
- [19] :M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, et J. Peral, « Removal of organic contaminants in paper pulpeffluents by AOPs: an economic study », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no 5, p. 525-532, mai 2002. 85-95, janv. 2003.
- [20]: J. M. Poyatos, M. M. Munio, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria, et F. Osorio, « Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of Art », 2009.
- [21]: Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte«La StreptomycesRimosus » Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue .
- [22]: SREEREMYA S. Adsorption-Review .International Journal of Advance Research and Development. 2017, Volume2, N°.2, p1-4 .disponible : sur <www.ijarnd.com>.
- [23]:TROKOUREY A, KRA DO, KOUADIO N A, ATHEBA GP and all, (2015). Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (auriculiformis et mangium). *International Journal of Innovation and Scientific Research* ISSN 2351-8014 Vol. 13 No. 2, pp: 542-553.
- [24]: Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [25]:Wan Ngaha W.S, Teonga L.C, Hanafiaha M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers*, (2011) 1446–1456
- [26] : Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009
- [27]:Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [28]: Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, UniversitéKasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012.

- [29]: Degremont, Memoto Technique de l'eau Lavoisier et documentation. Degermot suez : 1989 .
- [30]: Chittour Chams Eddine, Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. 2^e Edition : Office des publications universitaires, 2004, p 415 .
- [31]: T.Sato, R.Ruch ; «Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption »; Marcel Dekker ; Surfactant Science Series. New York ; 1980 ; Volume 32 ; Chapitre I.
- [32]: G.Mahuzier, M.Hamon, P.Prognon, D.Ferrier ; Chimie Analytique : Tome 2 : « Méthodes de séparation »; Elsevier/Masson ; 3^eme édition ; 1999.
- [33]: [14] Lourghi L, Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de magister, 2014.
- [34]: SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [35]: Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougaraBoumerdès, 2009/2010.
- [36]: CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013 .
- [37]: Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamedBougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [38]: P.WVITHEIR, Le pétrole, raffinage et génie chimique, 2eme édition, Tome 1, (1972).
- [39]: A. MELLAH, A. BOUALIA, KMENACER, T. AISSAOUI, A. SILEM, applied science, 7 (1993) 431-445.
- [40]: Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, <http://natureplast.eu/marche-des-bioplastiques-2017-2022/>
- [41]: <http://natureplast.eu/marche-des-bioplastiques-2017-2022/>
- [42]: Mohammed M.H., Williams P.A., Tverezovskaya O. (2013) Extraction of chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan. Food Hydrocolloids. 31(2), 166–171.
- [43]: Muzzarelli R.A.A, Chitin, Pergamom, Oxford, 1977 .
- [44]: Rinaudo M. (2006) Chitin and chitosan: properties and applications. Progress in Polymer Science, 31,7, 603–632
- [45]: Kumari S., Rath P.K. (2014) Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (Labeo Rohit) Fish Scales. Procedia Material Science, 6, 482–489.
- [46]: Tolaimate A., Desbrières J., Rhazi M., Alagui A. (2003) Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. Polymer, 44, 7939- 7952.
- [47]: Muzzarelli R.A., Jeuniaux C., Gooday G.W. eds. (1986) Chitin in nature and technology. Plenum Press. New York 385
- [48]: Rouget Ch. (1859) Des substances amylicées dans les tissus des animaux, spécialement des Articulés (chitine). Comp. Rend., 48, 792-795.

- [49]: Peter M.G. (2002) In Biopolymers; Steinbüchel, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Biopolymers, Vol. 6: Polysaccharides II (Steinbüchel A, Ed), 481-557.
- [50]: Desbrières J. (2002). Chitin and chitosan. *Actualite Chimique*, 11/12, 39-44.
- [51]: Rauchf M., Dornish (2006) chitosan in: An introduction to biomaterials. SA. Guelcher, JO. Hollinger, Eds CRC press. 14, 249.
- [52]: Sandford P.A. (2003) Commercial sources of chitin and their utilization in: *Advances in chitin science*. KM .Varum; O. Smidsrod; Eds.Trondheim: NTNU6. 35.
- [53]: Charoenvuttitham P., Shi J., Mittal G.S. (2006) Chitin extraction from black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) waste using organic acids. *Separation Science and Technology*, 41(6), 1135-1153.
- [54]: Bruck W.M., Slater J.W., Carney B.F. (2009) Chitin and Chitosan from Marine Organisms. In S.-K. Kim. *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications* (p. 643). New York: Taylor & Francis.
- [55]: Percot A., Viton C., Domard A. (2003b) Optimization of chitin extraction from shrimp shells. *Biomacromolecules*, 4(1), 12-18.
- [56]: No H.K., Hur E.Y. (1998) Control of Foam Formation by Antifoam during Demineralization of Crustacean Shell in Préparation of Chitin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 9. 3844-3846
- [57]: No H.K., Meyers S.P., Lee K.S. (1989) Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 575-579.
- [58]: Solomons T.W.G., Fryhle C. (2009) *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons.
- [59]: Lamarque G., Viton C., Domard A. (2004b) Comparative study of the second and third heterogeneous deacetylations of alpha- and beta-chitins in a multistep process. *Biomacromolecules*, 5(5), 1899-1907.
- [60]: Md Monarul I., Shah Md. M., M. Mahbubur R., Md. Ashraful I. M., Shaikh A.A., Roy S.K. (2011) Preparation of chitosane from shrimp shell and investigation of its properties, *Internat. J. of Basic & Applied Sc.*, 11 No: 01
- [61]: Tolaimate A., Desbrières J., Rhazi M., Alagui A., Vincendon M., Vottero P. (1999) On The Influence of Deacetylation Process on the Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin. *Polymer*, 41, 2463-2469.
- [62]: Kurita K., Sannan T., Iwakura Y. (1977) Studies on Chitin, .4. Evidence for Formation of Block and Random copolymers of N-Acetyl-D-Glucosamine and D-Glucosamine by Heterogeneous and Homogeneous Hydrolyses. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 178(12), 3197-3202.
- [63]: Sorlier P., Deunuzière A., Vitron C., Domard A. (2001) Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan, *Biomacromolecules*, 2(3), 765-772.
- [64]: M. Rinaudo, G. Pavlov, J. Desbrieres (1999) Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*, Elsevier, 40 (25), 7029-7032.
- [65]: Gyliene O., Nivinskiene O., Vengris T. (2008) Sorption of tartrate, citrate, and EDTA onto chitosan and its regeneration applying electrolysis. *Carbohydrate Research*, 343 (8), 1324- 1332
- [66]: Shahidi F., Abuzaytoun R (2005) Chitin, chitosan, and co-products: Chemistry, production, applications and health effects. *Advances in Food and Nutrition Research*, 49, 93-135.
- [67]: Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini E. (2011) Chitosan - a versatile semi synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 36, 981-1014.
- [68]: Sakurai K, Gaudon P, Guibal E. (2003) Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. *Polym. Int.*, 52, 198-205.

- [69]:Ogawa K. (1991) Effect of Heating an Aqueous Suspension of Chitosan on the Crystallinity and Polymorphs. *Agric. Biol. Chem.*, 55, 2375–9.
- [70]:Nystrom B., Kjaniksen A.L. Iversen C. (1999) Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 79, 81-103
- [71]:Senel S., Mc. Clure S.J. (2004) Potential applications of chitosan in veterinary medicine. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 56(10), 1467–1480.
- [72]:Kim I-Y., Seo S-J., Moon H-S., Yoo M-K., Park I-Y., Kim B-C., Cho C-S. (2007) Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications. *Biotechnol. advances*, 26, 1-21.
- [73]:Chen S., Liu M., Jin S., Wang B. (2007) Preparation of ionic-crosslinked chitosan-based gel beads and effect, *Inter. J. Pharm.*, 349, (1-2), 180-7.
- [74]:Guo B.L., Gao Q.L. (2007) Preparation and properties of a pH/temperature-responsive Carbohydr. *Res.*, 342(16), 2416-22
- [75]:Dinu M.V., Dragan E.S. (2010). Evaluation of Cu 2+, Co2+, and Ni ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, 160, 157–163. 50.
- [76]:Zhu H.Y., Jiang R., Xiao L. (2010). Adsorption of an anionic dye by chitosane / kaolin / Fe₂O composites. *Applied Clay Science*, 48, 522–526.
- [77]: Domard A., (1999) Du crustacé au tissu., *Pour Sci.*, 266, 124-131.
- [78]:Chen S, Liu M, Jin S, Wang B. (2008) Preparation of ionic crosslinked chitosan-based gel beads and effect of reaction conditions on drug release behaviors. *Int. J. Pharm.*, 349, 180-187
- [79]:Chiou et al. 2004; Morais et al. 2008 ; Huang et al. 2013.

ملخص

يكمن بحثنا في دراسة فعالية الكيتوزان في تصفية المياه الملوثة بواسطة الاصبغ من اجل ذلك استعملنا الكيتوزان التجاري المزود من طرف شركة سيقما الدريش والكيتوزان المعدل على شكل حبة كعامل ملبذ-مخثر دوا الخصائص الفيزيائية و الكيميائية مختلفة(درجة الاسيتل-اللزوجة و الكتلة المولية).الكيتوزان الثاني على شكل حبة قمنا بتحضيره في المخبر من خلال معالجة الكيتوزان التجاري في وسط قلوي .تم تقييم اداء الامتزاز من خلال قياس قدرة الامتصاص لمختلف المعاملات منهم ، الوقت،تركيز الملون ، تركيز الكيتوزان في حالتيه، درجة حموضة الوسط، النتائج المحصل عليها كانت لصالح الكيتوزان المعدل في شكل حبة.

الكلمات المفتاحية:الكيتوزان،الكيتوزان المعدل في شكل حب ، الامتزاز، الملونات، معالجة المياه الملوثة.

Résumé

Notre étude consiste à étudier l'efficacité du chitosane et du chitosane modifier en forme de bille comme agent coagulant-floculant dans le traitement d'une eau usée à base de colorants. Pour cela, deux chitosanes de même source (fournie sigma aldrich) et de différentes caractéristiques (degré de désacétylation, viscosité et poids moléculaire) ont été utilisés. Le premier est commercial, Le second a été préparé au laboratoire par un traitement alcalin pour le rendre sous forme de bille. La performance de l'adsorption a été évaluée par la mesure de la capacité d'adsorbance résiduelle pour divers paramètres, à savoir, le temps, la concentration de colorants, la dose du chitosane et le pH de la solution .la performance du chitosane préparé a été comparée à celle utilisant un polymère commercial. Les résultats sont en faveur du chitosane sous forme de bille.

Mots clés : chitine, chitosane, adsorption, , colorants, traitement des eaux usée.

Abstract

Our study consists of studying the effectiveness of chitosan and ball-shaped chitosan as a coagulant-flocculating agent in the treatment of waste water based on dyes. For this, two chitosans from the same source (provided by Sigma Aldrich) and with different characteristics (degree of deacetylation, viscosity and molecular weight) were used. The first is commercial. The second was prepared in the laboratory by an alkaline treatment to make it in ball form. The adsorbance was evaluated by measuring the residual adsorbance capacity for various parameters, namely, time, the concentration of dyes, the dose of chitosan and the pH of the solution.the performance of the prepared chitosan was compared to that using a commercial polymer. The results are in favor of chitosan in ball form.

Key words : chitin, chitosan, adsorption, dyes, water treatment.