

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire de Biotechnologies
Environnementales et Génie des
Procédés (BIOGEP)



Thèse de Doctorat

en Génie de l'Environnement

présentée par ZEMMOURI épouse TEGUAR Hassiba

Thème

**VALORISATION D'UN BIOMATERIAU, LE CHITOSANE,
DANS LE TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE
ET DANS LE CONDITIONNEMENT DES BOUES**

Soutenu publiquement le 15 Mars 2012 devant le jury :

Président	MAMERI N.	Professeur, ENP.
Examineurs	AZIZA M. A.	Directrice de Recherche, CDER.
	BENYOUSSEF E. H.	Professeur, ENP.
	NACEUR M. W.	Professeur, U. de Blida
	PAUSS A.	Professeur, U. de Compiègne, France
Directeur de Thèse	LOUNICI H.	Professeur, C.U. de Bouira/BioGeP

Mars 2012

REMERCIEMENTS

Ce document présente l'ensemble des travaux de recherche réalisés durant ma Thèse de Doctorat au sein du Laboratoire de Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés (BioGeP) du Département de Génie de l'Environnement de l'École Nationale Polytechnique (ENP), sous la Direction Scientifique de Monsieur Hakim LOUNICI, Professeur au Centre Universitaire de Bouïra et Membre du Laboratoire BioGeP/ENP.

Qu'il me soit permis, à cette occasion, de lui exprimer ma profonde gratitude et ma très sincère reconnaissance pour son apport scientifique remarquable, ses précieuses directives, sa grande disponibilité, ses fructueux conseils et critiques, ses suggestions pertinentes, son suivi constant, sa courtoisie et ses qualités humaines, et sans lesquels cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

L'ensemble des travaux présentés a pu être mené grâce à la collaboration du Laboratoire de Contrôle de la Station de Traitement des eaux de Boudouaou et du Laboratoire de Suivi de la Station d'Épuration des eaux usées de Barakí.

Mes vifs remerciements et mes sincères reconnaissances vont donc aux personnels, notamment aux responsables, des deux Laboratoires susmentionnés, de m'avoir accueilli et procuré tous les moyens nécessaires au bon déroulement de mes travaux expérimentaux, mais également pour leur aide précieuse et leur très grande disponibilité.

Je souhaite également faire preuve de gratitude envers toutes les personnes qui ont permis l'aboutissement et la bonne mise en œuvre de cette thèse, à travers les années d'étude, de réalisation, de rédaction et de correction.

Que Monsieur le Professeur Nabil MAMERI trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du Jury.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Mademoiselle Amina Majda AZIZA, Directrice de Recherche au Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER) et à Messieurs André PAUSS, Professeur à l'Université de Compiègne (France), Mohamed Wahib NACEUR, Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, et El-Hadi BENYOUSSEF, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, qui ont bien voulu juger mon travail et m'honorer de leur participation dans le Jury.

Un grand merci à toutes les équipes du Laboratoire BioGeP et de la Division Bioénergie du CDER pour l'ambiance chaleureuse de travail qu'elles ont su créer, pour les idées fructueuses que nous avons échangées et aussi pour les moments sympathiques que j'ai passés parmi elles.

Que Monsieur Maïfouf BELHAMEL, Directeur du CDER, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son appui moral et ses qualités humaines si raffinées.

Au terme de ces remerciements, je souhaiterais rendre hommage aux membres de ma famille, en particulier à ma très chère mère et mes très chers défunts grands parents et père, à qui cette thèse est dédiée et qui m'ont, depuis ma tendre enfance, toujours encouragé à persévérer dans mes études.

Je tiens à remercier mes beaux-parents ainsi que ma belle-famille pour leurs encouragements soutenus et surtout pour leur soutien moral.

Je remercie d'une façon très particulière mon époux, compagnon exceptionnel, pour son soutien inconditionnel, sa patience illimitée et ses encouragements incessants jusqu'à l'achèvement de cette thèse.

Je n'oublie pas mes adorables enfants Meriem, Marwa, Youcef et Khalil qui ont dû supporter mes longues absences et mes sautes d'humeur sans jamais remettre en question le bien fondé de la voie que je me suis tracée.

DEDICACES

*A la mémoire de mes très chers défunts père et grands parents,
que la clémence du Dieu soit sur eux.*

A ma très chère mère.

A mes très chers beau père et belle mère.

A mon très cher époux et à mes adorables enfants.

A mes très chers frères et sœur.

A toute ma famille et ma belle famille.

A tous ceux qui me sont chers.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES TRAITEMENTS DES EAUX	
I.1 EAUX DE SURFACE	4
I.1.1 Source et qualité	4
I.1.1.1 Matières en suspension (MES)	4
I.1.1.2 Matières colloïdales.	5
I.1.2 Traitement de potabilisation des eaux de surface	5
I.2 ETAT DE CONNAISSANCES SUR LES BOUES ET LEUR CONDITIONNEMENT	6
I.2.1 Boues : définition, origine et production	6
I.2.2 Caractéristiques des boues	7
I.2.3 Eau des boues	8
I.2.4 Filière boue	8
I.2.4.1 Stabilisation	8
I.2.4.1.1 Stabilisation par digestion anaérobie	9
I.2.4.1.2 Stabilisation aérobie thermophile	9
I.2.4.1.3 Stabilisation chimique	10
I.2.4.2 Conditionnement et déshydratation des boues	10
I.2.4.2.1 Conditionnement thermique	10
I.2.4.2.2 Conditionnement chimique	11
I.2.4.3 Techniques de déshydratation : centrifugation et filtration	11
I.2.4.3.1 Centrifugation	11
I.2.4.3.2 Filtration	12
I.3 COAGULATION FLOCCULATION	14
I.3.1 Stabilité des particules	14
I.3.2 Potentiel Zêta	16
I.3.3 Définitions de la coagulation et de la floculation	16

I.3.3.1 Mécanismes de la coagulation	17
I.3.3.1.1 Compression de la double couche	17
I.3.3.1.2 Adsorption et neutralisation des charges	17
I.3.3.1.3 Emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité	17
I.3.3.1.4 Adsorption et pontage entre les particules	18
I.3.3.1.5 Paramètres affectant la coagulation	18
I.3.3.2 Mécanismes de floculation	20
I.3.3.2.1 Floculation péricinétique	20
I.3.3.1.2 Floculation orthocinétique	20
I.3.4 Application de la coagulation floculation	20
I.3.5 Coagulants et floculants	21
I.3.5.1 Sels de fer et d'aluminium	21
I.3.5.2 Coagulants et floculants organiques synthétiques	23
I.3.5.3 Floculants organiques naturels	23

CHAPITRE II : LE CHITOSANE ET SES APPLICATIONS

II.1 SITUATION DES DECHETS MARINS DANS LE MONDE	24
II.2 CHITINE ET CHITOSANE	24
II.3 PRODUCTION ET CARACTERISATION DU CHITOSANE	27
II.3.1 Production du chitosane	27
II.3.1.1 Techniques chimiques	27
II.3.1.2 Technique enzymatique et biotechnologique	30
II.3.2 Caractérisation du chitosane	30
II.3.2.1 Degré de désacétylation (DD)	31
II.3.2.2 Viscosité	31
II.3.2.3 Poids moléculaire	32
II.4 PRINCIPALES PROPRIETES DU CHITOSANE	33
II.4.1 Cristallinité	33

II.4.2 Solubilité	34
II.4.3 Polyélectrolyte en milieu acide	34
II.4.4 Propriétés physico-chimiques	35
II.4.5 propriétés biologiques	35
II.5 FONCTIONNALITE ET APPLICATIONS DU CHITOSANE	35
II.6 APPLICATION DU CHITOSANE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX	38
II.7 APPLICATION DU CHITOSANE COMME COAGULANT FLOCCULANT	38
II.8 PRINCIPAUX TRAVAUX DEVELOPPES DANS LE DOMAINE DE L'APPLICATION DU CHITOSANE DANS LA COAGULATION FLOCCULATION	40
CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES	
III.1 STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX DE BOUDOUAOU ET D'EPURATION DES EAUX USEES BARAKI	42
III.1.1 Station de traitement des eaux de Boudouaou	42
III.1.1.1 Présentation de la station	42
III.1.1.2 Processus de traitement ou système d'exploitation	43
III.1.1.2.1 Ouvrages hydrauliques	43
III.1.1.2.2 Fonctionnement de la station (procédés de traitement)	44
III.1.2 Station d'épuration de Baraki	46
III.1.2.1 Présentation de la station	46
III.1.2.2 Fonctionnement de la station	47
III.2 MATERIEL ET METHODES	48
III.2.1 Utilisation du chitosane dans le traitement des eaux de surface	48
III.2.1.1 Provenance des eaux utilisées dans l'expérimentation	48
III.2.1.2 Matériel	48

III.2.1.3 Méthodes	50
III.2.1.3.1 Préparation des échantillons d'eaux	50
III.2.1.3.2 Tests de coagulation floculation (Jar Test)	52
III.2.1.3.3 Conditions opératoires fixes	52
III.2.1.3.4 Méthodes analytiques	53
III.1.1.3.5 Protocoles expérimentaux	53
III.2.2 Utilisation du chitosane dans le conditionnement et déshydratation des boues	54
III.2.2.1 Provenance des boues	54
III.2.2.2 Matériels	55
III.2.2.3 Méthodes	55
III.2.2.3.1 Echantillonnage des boues utilisées	55
III.2.2.3.2 Méthodes de caractérisation de la boue	55
III.2.2.3.3 Conditionnement des boues	58
III.2.2.2.4.3 Méthodologies de déshydratation de la boue	60
III.2.2.4 Traitement des résultats	62
III.2.2.4.1 Détermination de la résistance spécifique à la filtration (RSF ou α)	62
III.2.2.2.4.2 Détermination du coefficient de compressibilité	64

CHAPITRE IV : UTILISATION DU CHITOSANE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE

IV.1 UTILISATION DU CHITOSANE DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU DE SYNTHÈSE	66
IV.1.1 Corrélacion entre la turbidité et la matière en suspension (MES)	66
IV.1.2 Effet du pH initial sur la turbidité initiale	68
IV.1.3 Effet de la dose du chitosane	72
IV.1.4 Approche du mécanisme de coagulation floculation induit par le chitosane	75
IV.2 UTILISATION DU CHITOSANE DANS DES EAUX DE BARRAGES (KEDDARA ET BENI-AMRANE)	77

IV.2.1 Caractérisation physico-chimique des eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane	77
IV.2.2 Choix du solvant acide pour la dissolution du chitosane	78
IV.2.3 Enlèvement de la turbidité des eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane	80
IV.2.3.1 Utilisation du chitosane comme coagulant primaire	80
IV.2.3.2 Utilisation du chitosane comme aide coagulant au sulfate d'aluminium (alun)	81
IV.2.4 Effet du traitement sur l'UV ₂₅₄ des eaux de barrages (Keddara et Beni-Amrane)	87
VI.2.5 Impact du traitement en utilisant le chitosane sur le pH final des eaux traitées	90
IV.2.6 Impact du traitement sur l'alcalinité et la dureté des eaux de barrages (Kaddara et de Beni-Amrane)	91
IV.2.7 Aluminium résiduel dans les eaux de Keddara et Beni-Amrane traitées par le chitosane et l'alun	94

CHAPITRE V : UTILISATION DU CHITOSANE DANS LE CONDITIONNEMENT DES BOUES

V.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES BOUES	99
V.2 DECANTEUSE CENTRIFUGE	100
V.2.1 Influence de la dose du flocculant sur la siccité du culot	100
V.2.2 Influence de la dose du flocculant sur la turbidité du surnageant	102
V.2.3 Influence de la dose du flocculant sur la variation du pH du surnageant	105
V.3 FILTRATION SOUS PRESSION	106
V.3.1 Influence de la dose du flocculant sur le volume du filtrat	106
V.3.2 Influence de la dose du flocculant sur la RSF du gâteau	108
V.3.3 Influence de la dose du flocculant sur la siccité du gâteau	110
V.3.4 Efficacité du flocculant dans l'enlèvement de la turbidité	113
V.3.5 Influence du dosage du flocculant sur le volume d'égouttage du filtrat	114
V.3.6 Influence de la pression de filtration sur la RSF	114

V.3.7 Influence de la pression de filtration sur la siccité du gâteau	116
V.3.8 Influence de la pression de filtration sur la turbidité du filtrat	116
V.3.9 Efficacité du chitosane pour l'enlèvement de la DCO	117
V.4 DISCUSSION DES RESULTATS	118
Conclusion Générale	121
Références Bibliographiques	125

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Désignation
a :	Constante de Mark-Houwink
b :	Pente de la droite de Carman
C :	Teneur en solide (kg.m^{-3})
CCP :	Polyelectrolyte Cationic Conjugué
Chito :	Chitosane
COS :	Oligomère chitine/chitosane
Da :	Dalton
DA :	Degré d'Acétylation
DBO ₅ :	Demande Biologique en Oxygène pendant cinq jours
DCO :	Demande Chimique en Oxygène
DD :	Degré de Désacétylation
DADMAC :	Chlorure de Diallylmethylammonium
DC :	Décoloration
DM :	Déminéralisation
DP :	Déprotéinisation
DPD :	Sulfate de N, N – diéthylphénylène - 1.4 diamine
E :	Résultante des deux potentiels d'attraction et de répulsion
E _A :	Potentiel (de type Van der Waals)
E _B :	Potentiel de répulsion
EH :	Equivalent Habitant
EPS :	Substances polymériques extracellulaires
FTIR :	Spectroscopie Infrarouge à Transformier de Fourier
g :	Gramme
GlcNAc :	Glucosamin N-acétyl
IR :	Infra Rouge (Infra Red)
k :	Constante de Mark-Houwink
kDa :	Kilo Dalton
l :	Litre
M :	Masse molaire
MES :	Matière en suspension
MH :	Masse (matière) Humide
mg :	Milligrammes
MS :	Masse (matière) Sèche

MV :	Matière Volatile
NTU :	Unité de Turbidité Nephelometrique
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé
P :	Pression (Pa)
PAC	Polychlorure basique
PACS:	Polychlorosulfate basique
PAF :	Perte au feu
PM :	Poids Moléculaire
pKa :	Constante d'acidité
pH :	Potentiel d'hydrogène
R_m :	Résistance de la membrane (m^{-1})
RSF :	Résistance spécifique à la filtration
S :	Surface de filtration (m^2)
Sc :	Siccité
SS :	Solide en Suspension
TAC :	Alcalinité
TH :	Dureté
COT :	Carbone Organique Total
t :	Temps (sec)
UV :	Ultraviolet
UV ₂₄₅ :	Ultraviolet à 254 nm
V :	Volume du filtrat (m^3)
V_0 :	Volume d'égouttage (m^3)
α :	Résistance spécifique à la filtration ($m.kg^{-1}$)
α_0 :	Constante
σ :	Coefficient de compressibilité
μ :	Viscosité dynamique de la boue (Pa.sec)

Liste des figures

Figure I.1 :	Double couche et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère	15
Figure I.2 :	Représentation schématique du profil d'interaction de type DLVO	15
Figure I.3 :	Phénomène de coagulation floculation	16
Figure I.4 :	Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation	18
Figure I.5 :	Adsorption et pontage à l'aide de polymères	18
Figure II.1 :	Structures chimiques (a) de la chitine, (b) du chitosane	25
Figure II.2 :	Arrangement structural de la chitine	26
Figure II.3 :	Principales étapes de l'extraction de la chitine à sa transformation en chitosane	28
Figure II.4 :	Réaction chimique de désacétylation de la chitine (DA est le degré d'acétylation)	29
Figure III.1 :	Les différentes filières de traitement de la station	44
Figure III.2 :	Schéma synoptique de la filière de traitement	45
Figure III.3 :	Cellule de filtration sous pression	61
Figure III.4 :	Graphe t/V en fonction de V montrant l'existence d'une zone linéaire, suivie par une zone de pente croissante (Boeglin, 1970)	64
Figure III.5 :	Variation de la RSF en fonction de la pression appliquée	65
Figure IV.1 :	Turbidité résiduelle en fonction de la concentration de la bentonite	66
Figure IV.2 :	Décantation naturelle de la bentonite	67
Figure IV.3 :	Turbidité résiduelle en fonction du pH de la solution	68
Figure IV.4 :	Turbidité en fonction du pH, pour différents temps de décantation et une dose du chitosane de (a) 0,25 mg/l, (b) 0,5 mg/l	70
Figure IV.5 :	Turbidité en fonction du pH, pour différents temps de décantation et une dose du chitosane de 1 mg/l	71
Figure IV.6 :	Turbidité en fonction du pH, pour différents temps de décantation et une dose du chitosane de (a) 1,5 mg/l, (b) 2	71

	mg/l	
Figure IV.7 :	Turbidité en fonction de la dose du chitosane, pour différents temps de décantation et une concentration de la bentonite de (a) 10 mg/l, (b) 100 mg/l, et (c) 300 mg/l	73
Figure IV.8 :	Turbidité en fonction du temps de décantation pour différentes doses du chitosane et une concentration de la bentonite de (a) 10 mg/l, (b), 100 mg/l et (c) 300 mg/l	74
Figure IV.9 :	Performance du chitosane (0,2 mg/l)	75
Figure IV.10 :	Comparaison du pouvoir flocculant du chitosane dissous dans l'acide Acétique et l'HCl	79
Figure IV.11 :	Variation du taux d'abattement de la turbidité en fonction de la dose du chitosane	81
Figure IV.12 :	Enlèvement de la turbidité par le sulfate d'aluminium des eaux brutes de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane	82
Figure IV.13:	Utilisation du chitosane comme aide coagulant en conjonction avec l'alun pour l'enlèvement de la turbidité des eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane	83
Figure IV.14 :	Evolution de la turbidité résiduelle des eaux traitées de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane, en fonction du pH	86
Figure IV.15 :	Variation de l'UV ₂₅₄ de l'eau de Beni-Amrane en fonction de la dose du chitosane utilisé comme coagulant primaire	87
Figure IV.16 :	Variation l'UV ₂₅₄ en fonction de la dose de l'alun et du chitosane utilisé comme aide coagulant pour les eaux des eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane	88
Figure IV.17 :	Variation du pH final de l'eau de Beni Amrane en fonction de la dose du chitosane utilisé comme coagulant primaire	90
Figure IV.18 :	Variation du pH final en fonction de la dose du chitosane pour différentes concentration de l'alun utilisé comme aide coagulant pour les eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane	91
Figure IV.19 :	Variation de l'alcalinité en fonction de la concentration du chitosane utilisé comme aide coagulant à l'Alun des eaux de(a) Keddara et (b) Beni-Amrane	92
Figure VI.20 :	Variation de la dureté de l'eau de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane en fonction de la concentration du chitosane et de l'alun utilisé comme aide coagulant	93
Figure IV.21 :	Variation d'aluminium résiduel dans l'eau de Keddara en fonction de la concentration de l'alun	94
Figure IV.22 :	Variation de l'aluminium résiduel dans l'eau de Kaddara en	95

	fonction de la dose du polyélectrolyte et 60 mg/l de l'alun	
Figure IV.23 :	Concentration de l'Aluminium résiduel dans les eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane en fonction des doses de l'Alun et du chitosane utilisé comme aide coagulant	96
Figure IV.24 :	Variation de l'Aluminium résiduel dissous dans l'eau de Keddara en fonction de la dose du chitosane	97
Figure IV.25 :	Variation de l'Aluminium résiduel détecté dans l'eau de Keddara et Beni-Amrane après les différents essais de traitabilité	98
Figure V.1 :	Influence de la dose du flocculant sur la siccité du culot	101
Figure V.2 :	Influence de la dose de flocculant sur la turbidité du surnageant	104
Figure V.3 :	Evolution du volume de filtrat en fonction du temps pour différentes doses du flocculant	107
Figure V.4 :	Influence de la dose de flocculant sur la RSF du gâteau	109
Figure V.5 :	Influence de la dose de flocculant sur la siccité du gâteau	111
Figure V.6 :	Photos des gâteaux récupérés après filtration sous pression pour les doses optimale des flocculants	112
Figure V.7 :	Evolution du taux d'abattement de la turbidité du filtra après filtration sous pression	113
Figure V.8 :	Volumes d'égouttages récoltés au cours de la filtration avec le filtre-presse	114
Figure V.9 :	Influence de la pression de filtration sur la RSF	115
Figure V.10 :	Influence de la pression de filtration sur la siccité du gâteau	116
Figure V.11 :	Influence de la pression de filtration sur la turbidité du filtrat	117

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Classement des MES selon la taille	5
Tableau I.2 :	Avantages et inconvénients de la centrifugation	12
Tableau I.3 :	Avantages et inconvénients de la filtration sous vide (Leonard, 2002)	13
Tableau I.4 :	Avantages et inconvénients des filtres à bandes presseuses	13
Tableau I.5 :	Avantages et inconvénients des filtres-presses	14
Tableau I.6 :	Dérivés des sels d'aluminium et de fer	22
Tableau II.1 :	Principales sources de la chitine	26
Tableau II.2 :	Principales propriétés du chitosane	33
Tableau II.3 :	Applications du chitosane et de ses dérivés	37
Tableau III.1 :	Capacité de traitement et débit moyen de la STEP de Baraki	46
Tableau III.2 :	Propriétés physico-chimiques du chitosane utilisé	49
Tableau III.3 :	Analyse chimique de la bentonite utilisée (Bouras, 2003	50
Tableau III.4 :	Méthodes analytiques	53
Tableau III.5 :	Caractéristiques des flocculants utilisés	59
Tableau IV.1.	Caractéristiques des eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane	77
Tableau V.1:	Caractéristiques physico-chimiques de la boue	99
Tableau V.2 :	Variations du pH final en fonction de la dose du flocculant	105
Tableau V.3 :	Coefficient de compressibilité utilisant le chitosane et le Sedipur CF802	115
Tableau V.4 :	Abattements en DCO obtenus en absence et en présence du chitosane	117

ملخص

الكيتوزان هو بوليمر حيوي ، قابل للتحلل ، غير سام ، ومتوافر للغاية في الطبيعة. يكمن بحثنا هذا في دراسة فعالية هذا البوليمر الحيوي كعامل ترويب لمعالجة المياه السطحية (مياه اصطناعية ومياه سبتي قنارة وبنى عمران) و في تجفيف الحمأة مأخوذة من محطة بزاقي لمعالجة مياه الصرف الصحي. لقد استخدمت مادة الكيتوزان كمروب أولي و كداعم للترويب مع كبريتات الألمنيوم. تم تقييم عملية الترويب عن طريق قياس العكر المتبقى في المياه المعالجة لمختلف العوامل المؤثرة المتمثلة في تركيز " الكيتوزان " وجرعات كبريتات الألمنيوم، درجة التعكس الإبتدائي، ودرجة الحموضة وزمن الترسيب. تمت متابعة تغيرات الترويب وفقا للجرعات المستعملة، درجة القاعدية، الصلابة، الألمنيوم المتبقى. بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء التصنيف الفيزيائي والكيميائي للحمأة موضوع الدراسة. تم تجفيف الحمأة عن طريق الطرد المركزي أو الترشيح تحت الضغط و ذلك باستخدام خلية للتصفية مصممة في المختبر. تم فحص أداء التجفيف من خلال قياس المقاومة الخاصة للترشيح. وقد درس أيضا حجم الترشيح تحت الفراغ، و زمن الترشيح ووزن الحمأة المجففة. النتائج المتحصل عليها لصالح الكيتوزان. بتركيز منخفضة، الكيتوزان قادر على الحد من العكارة وتقليل حجم الحمأة ، إلى جانب هذه الخصائص، يعتبر الكيتوزان لكونه غير سام وذو سعر منخفض، أفضل بديل للبوليمرات الاصطناعية التقليدية المستخدمة حتى الآن.

الكلمات المفتاحية: الكيتوزان ، الترويب، معالجة المياه السطحية، تجفيف الحمأة.

Résumé

Le chitosane est un biopolymère biodégradable non toxique et très abondant dans la nature. Notre étude présente une investigation sur l'application de ce biopolymère, dans le traitement des eaux de surfaces (eaux synthétique et brutes de barrages de Keddara et Beni-Amrane) et dans le conditionnement des boues issues de la station d'épuration des eaux usées de Baraki, par le processus de coagulation floculation. Le chitosane a été utilisé comme coagulant primaire et aide coagulant en conjonction avec le sulfate d'aluminium (alun). La performance de la coagulation floculation a été évaluée par la mesure de la turbidité résiduelle du surnageant de la solution aqueuse, en fonction de divers paramètres, à savoir, la concentration du chitosane, la dose de l'alun, la turbidité initiale, le pH et le temps de décantation. Les variations en fonction des doses des coagulants, de l'alcalinité, la dureté et l'aluminium résiduel, ont été également examinées. Par ailleurs, une caractérisation physico-chimique des boues sujettes d'étude a été effectuée. La boue conditionnée a été déshydratée par le biais d'une centrifugation et/ou par une filtration sous pression à l'aide d'une cellule, conçue au laboratoire. La performance du conditionnement a été examinée par la mesure de la résistance spécifique à la filtration (RSF). Le volume de la filtration sous vide, le temps de filtration et la masse du gâteau ont été également étudiés. Les résultats obtenus sont en faveur du chitosane. A des faibles concentrations, le chitosane est apte à réduire la turbidité et le volume des boues. Ces propriétés, ajoutées à sa non-toxicité et son faible prix, font du chitosane le meilleur substitut aux polyélectrolytes synthétiques conventionnels utilisés jusqu'à présent.

Mots clés: chitosane, coagulation floculation, traitement des eaux de surface, conditionnement des boues.

Abstract

Chitosan is a biopolymer, biodegradable, non-toxic and widely abundant in nature. Our study presents an investigation on the application of this biopolymer in treatment of surface water (synthetic water and Keddara and Beni-Amrane raw water dams) and in sludge conditioning from wastewater treatment plant of Baraki by coagulation flocculation process. Chitosan was used as a primary coagulant and as an aid coagulant in conjunction with aluminum sulfate (alum). Coagulation flocculation performance was evaluated by measuring the supernatant residual turbidity, for various parameters, namely, chitosan concentration, alum dosage, initial turbidity, pH and settling time. Changes according to the doses of coagulants, alkalinity, hardness, and residual aluminum were also examined. In addition, a physico-chemical characterization of sludge subject of our study was conducted. Conditioned sludge was dried through centrifugation and/or pressure filtration using a filter press cell, designed in the laboratory. Conditioning performance was examined by measuring the specific resistance to filtration (RSF). The filtration volume, filtration time and cake weight were also studied. The obtained results are in favor of chitosan. With low concentrations, chitosane is able to reducing turbidity and sludge volume. These properties, combined with its non-toxicity and low price, make the chitosan as the best substitute to conventional synthetic polyelectrolytes used so far.

Keywords: chitosan, coagulation flocculation, water surface treatment, sludge conditioning.

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation universelle de la contamination des systèmes d'eau douce est l'un des problèmes cruciaux d'environnement auxquels l'humanité fait face aujourd'hui. En effet, les évolutions urbaine et industrielle des pays ont créé non seulement des besoins accrus en eaux d'alimentation et industrielle, mais ont également engendré des sources supérieures en pollution.

Pour parer à cette pollution, une multitude de procédés de purification d'eau ont été proposées tels que, la coagulation floculation, la précipitation, l'extraction, l'évaporation, l'adsorption et les techniques membranaires (tendance actuelle)(Razali et al., 2011). La coagulation floculation, largement utilisée pour son rendement élevé et son faible coût, est l'un des processus les plus importants dans le traitement des eaux. Ce processus joue un rôle majeur dans le traitement des eaux de surface (pour réduire les impuretés, turbidité, bactéries, virus, algues, couleur, matières organiques naturelles, etc.), des eaux usées (pour éliminer les matières organiques et solides en suspension) et dans le conditionnement des boues ayant une teneur très élevée en eau et issues du processus diverses de séparation (afin d'améliorer leur déshydratation et minimiser les coûts de transport).

L'efficacité de la coagulation floculation dépend principalement du choix des coagulants floculants. A ce jour, les coagulants inorganiques et les polymères synthétiques sont amplement utilisés, en raison de leurs performances exceptionnelles. Cependant, plusieurs études signalent que l'utilisation des sels minéraux, des polymères synthétiques et leurs dérivés, suscite des inquiétudes quant à leurs conséquences sur la santé humaine et l'environnement. L'augmentation de la concentration de métaux, particulièrement les résidus d'aluminium, dans l'eau peut avoir des implications sur la santé humaine à long terme (Renault et al., 2009). Les formulations des polyélectrolytes contiennent des contaminants, provenant du procédé de fabrication, sous forme de résidus dispersés de monomères ou d'oligomères tels que les acrylamides, les éthylamides, les polyacrilamides, etc. Une exposition chronique à des faibles concentrations de ces contaminants peut, par conséquent, entraîner des conséquences sanitaires de plus en plus avérées. (Rojas-Reyna et al., 2010).

Par ailleurs, les boues contaminées par les polyélectrolytes peuvent entraîner, après leur traitement, des effets nuisibles dans le milieu naturel. Une mauvaise gestion de celles-ci peut provoquer la contamination de différents plans d'eau qui représentent une véritable source d'approvisionnement en eau potable.

Le principe de prévention de la pollution suggère que les coagulants utilisés, que se soit dans le traitement des eaux ou dans le conditionnement des boues, doivent être chimiquement non toxiques et biodégradables pour permettre la réutilisation et la

rentabilisation des boues produites. L'utilisation des coagulants naturels pourrait améliorer la qualité des eaux potables sans toutefois compromettre la santé humaine, ni nuire à l'environnement.

Récemment, la recherche sur les flocculants de type polymères naturels, dont l'amidon (Vandamme et al., 2010), le chitosane (Garcia et al., 2010 ; Wen et al., 2010), la cellulose (Song et al., 2010), le konjac glucomannane (Tian et al., 2010), l'alginate (Sand et al., 2010) et ainsi de suite, a eu plus d'attention, par rapport aux coagulants traditionnels, en raison de leurs avantageuses caractéristiques concernant la faible dose exigée, la compatibilité environnementale, la disponibilité, la source renouvelable et la non toxicité (Ji et al., 2010)

La valorisation et l'exploitation des déchets d'industrie de la pêche principalement les produits chitineux, seraient aussi un moyen de réduction du volume des déchets et une mesure de protection de l'environnement aquatique. Ceci rentre dans le contexte mondial du développement durable.

Le chitosane est un polysaccharide cationique naturel, formé d'unités D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine, et dérivé par désacétylation de la chitine (deuxième polymère naturel très abondant dans la nature et grandement similaire à la cellulose). Le chitosane est l'un des candidats les plus prometteurs. Ses propriétés uniques sont dues à la présence de groupes amines primaires (Renault et al., 2009). Vu sa biodégradabilité, sa biocompatibilité, sa propriété d'absorption, son aptitude à la floculation, sa nature polyélectrolytique et ses possibilités de régénération, le chitosane peut remédier aux insuffisances des coagulants traditionnels.

Notre étude présente une investigation sur l'application d'un bioflocculant, le chitosane, dans le traitement des eaux de surfaces, qui constituent une seule phase liquide et dans le conditionnement des boues d'épuration, qui représente une phase hétérogène et complexe.

Des essais de coagulation-floculation ont été effectués au laboratoire dans un premier temps, sur une eau synthétique, à base de bentonite, préparée au laboratoire. En second lieu, les tests ont été portés sur les eaux brutes de barrages. Deux barrages ont servi comme source d'eau pour nos essais. Il s'agit du barrage Keddara contenant une eau brute caractérisée par une faible turbidité initiale, et du barrage Beni-Amrane ayant une eau brute très chargée en matière de suspension (forte turbidité initiale).

Le chitosane a été utilisé comme coagulant primaire pour l'eau de synthèse. Pour les eaux de barrages, le chitosane a été appliqué, initialement, comme coagulant primaire. Sa

performance est ensuite comparée à celle du sulfate d'aluminium (alun). L'interaction du chitosane et l'alun a été testée en mélange successif, c'est-à-dire, le chitosane est utilisé comme aide coagulant en conjonction avec l'alun.

Une étude a été également réalisée sur la faisabilité de l'utilisation du chitosane dans le conditionnement chimique de boues issues de la station d'épuration de Baraki. Le but principal de cette partie est d'évaluer la performance de ce biopolymère comme conditionneur des boues issues du traitement des eaux urbaines d'une part, et de comparer son efficacité à celles des polymères synthétiques commercialisés (y compris celui de la station d'épuration) d'autre part. Le conditionnement des boues a été réalisé en se basant sur le processus de coagulation floculation assurée par un Jar test conventionnel. Ce conditionnement a été suivi d'un test de déshydratation. Ce dernier est assuré par une centrifugation utilisant une centrifugeuse de laboratoire et une filtration sous pression à l'aide d'une cellule à filtre presse, conçue au laboratoire.

Ainsi, la présente thèse comporte cinq chapitres distincts. Une revue bibliographique sur la qualité et le traitement des eaux potables, l'état de connaissance sur les boues et leur conditionnement, est présenté dans le premier chapitre. Ce chapitre expose aussi la théorie de coagulation floculation et les différents coagulants floculants les plus communément utilisés.

Le deuxième chapitre est dédié aux généralités concernant le chitosane, sa structure, ses différentes sources, ses méthodes de préparation, ses propriétés et ses applications notamment dans le domaine.

Le troisième chapitre décrit le volet expérimental, c'est-à-dire la méthodologie, le matériel et les produits utilisés dans les différents essais au laboratoire. Une présentation de la station de traitement des eaux de Boudouaou et de l'usine d'épuration des eaux usées de Bararki, y est également évoquée.

Les résultats expérimentaux concernant l'utilisation du chitosane dans le traitement des eaux de surfaces sont analysés et commentés dans le quatrième chapitre. Le cinquième chapitre est consacré aux résultats, discussions et interprétations obtenus lors des essais de conditionnement des boues par le chitosane.

Enfin, la conclusion générale vient étoffer ce document en présentant une synthèse des résultats pertinents issus de cette recherche.

VOLET 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES

TRAITEMENTS DES EAUX

Ce chapitre expose des généralités sur les eaux de surfaces et leurs traitements. La filière boue avec toutes ses étapes est également présentée. Nous avons abordé aussi la théorie de la coagulation floculation, ses différentes applications ainsi que les coagulants floculants les plus utilisés.

I.1 EAUX DE SURFACE

I.1.1 Source et qualité

L'eau de surface constitue une source importante d'approvisionnement en eau potable. Elle représente l'eau qui coule ou qui stagne à la surface du sol. Il s'agit des masses d'eau naturelles, comme les fleuves, les rivières, les ruisseaux, les lacs, etc., et des masses d'eau artificielles comme les canaux d'irrigation, industriels et de navigation, les réseaux de drainage et les réservoirs artificiels. La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains qu'elles traversent durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants (Degremont, 2005). Ces eaux rarement potables, sont le siège d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur.

La qualité de l'eau dépend de plusieurs facteurs naturels déterminants (sol, sous-sol, etc.) et d'activités humaines (agricole, industrielle et domestique) produisant des rejets qui se retrouvent directement ou indirectement dans les milieux aquatiques. Les paramètres permettant de juger de la qualité d'une eau de surface sont de types organoleptique (couleur, odeur et goût), physico-chimique (température, pH, conductivité, chlorures, sulfates, matières en suspension, O₂ dissous, DBO5, DCO et oxydabilité KMnO₄), substances indésirables (nitrates, NTK, ammonium, baryum, phosphate total, fer total, cuivre, zinc, manganèse, fluorures, hydrocarbures, phénols et détergents anioniques), et microbiologique (bactéries, virus et algues) (Degremont 2005).

Les paramètres utilisés pour caractériser la qualité d'une eau, sont multiples et diversifiés suivant sa destination (Dihang, 2007). La qualité de l'eau potable doit répondre à un ensemble de critères relatifs aux paramètres physiques, chimiques et biologiques. Ce travail se limite aux paramètres physico-chimiques.

I.1.1.1 Matières en suspension (MES)

Les MES rencontrées dans les eaux sont très diverses. Elles peuvent être classées selon leurs origines, nature, et/ou dimension. Dans une eau de surface, les MES proviennent en grande partie de l'érosion des roches, de la dissolution des minéraux et de la décomposition des matières organiques. L'apport du déversement des eaux des égouts domestiques, industriels et agricoles est un paramètre à ne pas écarter. Les MES peuvent contenir les matières inorganiques en suspension, les minéraux dissous, les particules organiques de dégradation animale ou végétale et des micro-organismes (Dihang, 2007).

Selon leurs dimensions, les MES peuvent être globalement regroupées en trois catégories : les matières en suspensions, les matières colloïdales et les matières dissoutes (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Classement des MES selon la taille (Valentin, 2000)

Matières en suspensions (dispersions grossières)	Supérieures à $1\mu\text{m}$	Supérieures à 10^9 atomes
Matières colloïdales (dispersions colloïdales)	10^{-3} - $1\mu\text{m}$	10^3 - 10^9 atomes
Matières dissoutes (dispersions moléculaires)	Inférieures à 10^{-3}	Inférieures à 10^3

Ces particules peuvent être empêchées de décanter dans l'eau pour deux raisons (Valentin, 2000) :

- leur taille très petite qui selon la loi de Stokes, induit une vitesse de chute d'autant plus faible que leur taille est faible ;
- leur charge électrostatique (souvent négative) apportée par les ions en solution provoque une répulsion (force de Coulomb) et contrarie leur rapprochement.

Les MES confèrent à l'eau les propriétés indésirables, desquelles on peut distinguer :

- la turbidité ;
- la coloration des eaux ;
- les composés organiques et les détergents qui, en raison de leurs propriétés émulsifiantes, adhèrent aux particules des hydrophiles, les rendant ainsi hydrophobes et donc plus difficiles à éliminer par le traitement courant.

I.1.1.2 Matières colloïdales

Les colloïdes sont des particules hydrophiles qui créent des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Cette liaison s'oppose au rapprochement des particules et constitue un facteur de stabilisation.

I.1.2 Traitement de potabilisation des eaux de surface

Afin de fournir un produit fini conforme aux normes de potabilité, la transformation d'une eau de surface en une eau potable fait appel à un ensemble de procédés de traitement

extrêmement divers : prétraitement, pré-oxydation, clarification, désinfection et affinage (Degremont, 2005).

L'eau de surface passe par un prétraitement (dégrillage et tamisage) afin d'éliminer tous les éléments dont la nature et la dimension constitueraient une gêne pour les traitements ultérieurs.

Une pré-oxydation succède l'étape du prétraitement pour détruire les particules colloïdales en suspension qui peuvent s'oxyder spontanément en présence d'air. La pré-oxydation peut être faite en ajoutant du chlore (pré-chloration), du dioxyde de chlore ou d'ozone (pré-ozonation).

La clarification est un ensemble d'opérations permettant d'éliminer les matières en suspension (MES) et colloïdales d'une eau brute. La clarification comprend la coagulation floculation, la décantation flottation et la filtration.

A l'issue du système de clarification, la désinfection est l'étape ultime du traitement de l'eau de consommation avant distribution. Elle permet d'éliminer tous les micro-organismes pathogènes présents dans l'eau. Son principe est de mettre en contact l'eau, supposée contaminée, avec un désinfectant comme le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone et/ou le rayonnement UV, à une certaine concentration et une certaine intensité pour l'UV pendant un certain temps.

L'affinage a pour objectif d'aboutir à l'équilibre calco-carbonique de l'eau. Il y a typiquement deux problèmes distincts : corriger une eau agressive (très chargée en CO_2 dissous), et corriger une eau incrustante (charge en calcium Ca^{2+} et en ions bicarbonates HCO_3^-). La correction d'une eau agressive peut s'effectuer par élimination du CO_2 par aération ou par ajout d'une base à l'eau.

L'efficacité du traitement adopté dépendra, de plus, de la façon dont sera conduite l'exploitation de l'usine.

I.2 ETAT DE CONNAISSANCES SUR LES BOUES ET LEUR CONDITIONNEMENT

I.2.1 Boues : définition, origine et production

Le terme « boues » est le terme générique employé pour caractériser les résidus ou sous-produits issus des procédés de séparation liquide-solide des installations de traitement et d'épuration des eaux usées résiduaires.

La production de boues résulte d'une accumulation consécutive de trois phénomènes combinés : la production de micro-organismes actifs ou morts, l'accumulation de matières en suspension minérales et l'accumulation de matières organiques non biodégradables. Cette production de boue se développe sur une matière organique qui se trouve sous forme soluble, colloïdale (0,08 - 1 μm), supra-colloïdale (1-100 μm) et enfin, particulaire (matière en suspension) (Léonard, 2002). Chaque fraction est divisée en sous fractions biodégradable, non biodégradable, organique ou minérale.

Les boues sont composées d'éléments recueillis à différents stades de l'épuration d'une eau usée : matières minérales inertes, d'azote, de phosphore et de matières organiques (Emilian, 2004). Ces boues sont considérées comme un déchet et sont aussi susceptibles de polluer l'environnement. Elles peuvent être urbaines ou industrielles. Les premières sont produites dans les stations d'épuration traitant des effluents dits 'urbains', c'est-à-dire majoritairement des eaux usées d'origine domestique. Les secondes sont issues du traitement d'eaux usées industrielles (Emilian, 2004). Les boues sont classées suivant le système d'où elles sont soutirées. Selon le stade de traitement, on les réfère à des boues primaires, secondaires, tertiaires ou la combinaison des trois, et peuvent être digérées ou non (Degremont, 2005).

I.2.2 Caractéristiques des boues

Trois facteurs importants affectent la variation des volumes générés et les caractéristiques des boues. Ce sont le type de traitement exercé, la population desservie et la nature des rejets industriels déversés dans les réseaux des eaux usées. Les boues résiduelles générées du système d'épuration sont des produits (Léonard, 2002) :

- ✓ peu concentrés, renfermant généralement plus de 5% d'eau ;
- ✓ fermentescibles, du fait de la teneur importante en matière organique ;
- ✓ contenant des agents pathogènes, en partie d'origine fécale.

Ces trois caractéristiques en font des boues un déchet défavorable pour utilisation ultérieure. Le traitement de ces boues est, par conséquent, indispensable. Ce traitement consiste en un ensemble d'opérations visant à modifier les caractéristiques défavorables des boues pour rendre leur destination finale fiable et sans risque environnemental. Généralement, l'objectif principal du traitement des boues est de réduire leur volume et leurs nuisances liées au caractère putrescible. Le conditionnement des boues est un parmi les opérations de traitement permettant d'améliorer leurs caractéristiques de déshydratation.

I.2.3 Eau des boues

Les boues résiduaires, en général, contiennent une part importante d'eau qui interagit plus ou moins fortement avec la matière environnante. Selon la force des interactions, on peut définir plusieurs types d'eaux, qui donnent des indications sur les structures liquides, pâteuses ou solides de la boue :

- l'eau libre qui est la part la plus importante de l'eau dans la boue liquide. Elle peut s'éliminer par simple épaissement, sous l'action de la gravité. Par sa présence ou son absence, cette eau libre distingue les notions de boue liquide et de boue pâteuse (Baudez, 2001),
- l'eau interstitielle qui est l'eau prisonnière des enchevêtrements des polymères ou enfermée dans les pores des floccs suite à l'agglomération des particules. Elle serait libérée par déstructuration du flocc,
- l'eau vicinale qui est la fraction liée à la surface des particules solides par des liaisons hydrogènes fortes. Elle est éliminée par séchage thermique à plus de 65°C (Baudez, 2001),
- l'eau d'hydratation qui est la fraction d'eau chimiquement liée aux particules (Foster, 1995). Par exemple, l'eau d'hydratation est l'eau qui forme la chaux éteinte $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ à partir de chaux vive $[\text{CaO}]$. Elle ne peut être éliminée que par des dépenses très importantes d'énergie thermique (Baudez, 2001).

I.2.4 Filière boue

A côté des traitements ciblés sur l'épuration de l'eau, la filière boue reprend les opérations concernant spécialement les boues. En pied de décanteur, les boues contiennent encore une forte proportion d'eau, plus de 95% pour les boues primaires et plus de 99% pour les boues secondaires (Emilian, 2004). Les différentes étapes du traitement des boues ont pour but leur stabilisation et leur concentration par déshydratation.

I.2.4.1 Stabilisation

La stabilisation, qui n'est pas effectuée de manière systématique, a pour but d'éviter une reprise de la fermentation des boues qui entraînerait des nuisances olfactives. Dans le même temps, le taux d'agents pathogènes est réduit dans des proportions qui varient selon le type de traitement (Perron et Hébert, 2007). On distingue les stabilisations biologique,

chimique et thermique. La stabilisation biologique peut être atteinte par méthanisation (digestion anaérobie mésophile), stabilisation aérobie thermophile ou compostage. Le traitement chimique peut s'effectuer par un chaulage ou une stabilisation aux nitrites. Le séchage (siccité supérieure à 90%) quant à lui constitue une forme de stabilisation thermique.

I.2.4.1.1 Stabilisation par digestion anaérobie

La stabilisation par voie anaérobie, appelée digestion anaérobie, est une fermentation bactérienne réalisée dans une cuve appelée digesteur. Les bactéries dégradent la matière organique en dioxyde de carbone et en méthane. Cette technique s'applique aux boues épaissies et a pour objectif la réduction de la masse de boue en dégradant une partie des matières volatiles (MV) et donc matières sèches (MS).

La digestion agit de la manière suivante sur les caractéristiques des boues (Perez Fabiel, 2009). :

- Disparition de 1/3 environ des MES boueuses (45 à 50% de matières organiques disparaissent), d'où la production d'une boue non putride et moins organique.
- Minéralisation de l'azote organique : eau interstitielle riche en NH_4^+ (1 à 2 g/l).
- Boue plus homogène (disparition des corps fibreux) et plus diluée.

I.2.4.1.2 Stabilisation aérobie thermophile

C'est une transformation de la substance organique par oxydation en milieu aérobie avec dégagement de chaleur et production de CO_2 . Pour être optimale, la réaction doit se dérouler à une température comprise entre 50 et 55 °C (Degrément).

Les applications actuelles de ce procédé visent deux objectifs différents :

- Réaliser un prétraitement (pasteurisation et chauffage) avant une digestion anaérobie (temps de séjour de 18 à 36 heures).
- Opérer en 6 à 10 jours un traitement de stabilisation des boues avant leur évacuation.

I.2.4.1.3 Stabilisation chimique

Cette technique de stabilisation des boues comporte une opération consistant à ajouter des réactifs chimiques qui permettent de diminuer leur pouvoir fermentescible. Cet apport ne modifie pas la quantité de matières biodégradables, mais agit essentiellement par action bactéricide. Parmi les nombreux produits susceptibles d'inhiber le développement bactérien, la chaux s'impose économiquement, les boues, ayant subi une stabilisation chimique, sont assez favorables à la déshydratation, mais souvent difficiles à flocculer à cause des pH élevés (plus de 11) (Bratby, 2007).

I.2.4.2 Conditionnement et déshydratation des boues

Les boues soutirées en pied de décanteurs subissent deux opérations successives de concentration : l'épaississement et la déshydratation. L'épaississement est une opération complémentaire optionnelle de décantation qui permet de concentrer les boues liquides de 3 à 10 fois, selon le procédé et la nature de départ de la boue (Léonard, 2002).

L'étape de déshydratation mécanique permet de donner une consistance plus solide à la boue en atteignant des siccités variant de 15 à 40 % (Léonard, 2002). Telle quelle, la boue peut être difficilement déshydratée (et parfois épaissie) et doit être conditionnée pour améliorer sa traitabilité. En effet, les matières organiques qui constituent la boue ont un caractère hydrophile marqué, et font de la boue un système colloïdal stable dont l'eau interstitielle est fortement liée. Il est nécessaire de rompre cette stabilité colloïdale afin de libérer l'eau et permettre la déshydratation mécanique. On regroupe sous le terme « conditionnement » les différentes opérations permettant la rupture de la structure colloïdale. Les conditionnements thermique et chimique sont les techniques les plus utilisées (Emilian, 2004).

I.2.4.2.1 Conditionnement thermique

Le conditionnement thermique est surtout mis en œuvre dans des grandes stations munies de digesteurs. Il consiste à traiter les boues par cuisson. Lorsque la boue atteint une température suffisante (160 à 210°C), il se produit une transformation irréversible de sa structure qui libère une grande partie de l'eau liée. Lors de cette opération, deux phénomènes se produisent simultanément (Degremont, 2007):

- solubilisation de certaines MES (hydrolyse de l'amidon avec formation de sucre) et ammonisation de l'azote organique ;

- précipitation de certaines matières dissoutes, selon le type de boues. La cuisson solubilise 20 à 40 % des matières organiques, et conduit à des jus présentant des DBO5 de 2 à 5 g/l. L'azote est présent dans la phase liquide à des taux relativement élevés (0,5 à 1,5 g/l en NH^{+4}). Le phosphore ainsi que les métaux restent précipiter dans les boues.

I.2.4.2.2 Conditionnement chimique

Les Boues, principalement originaires de ressources biologiques telles que les boues activées, sont connues par leur faible pouvoir à la déshydrations. Ceci est dû à la présence de substances polymériques extracellulaires (EPS) qui forment un réseau de polymère chargé négativement (Saveyn et al., 2005).

En vue de réduire l'effet de l'EPS et d'améliorer la déshydratation, il faut procéder à la floculation de la boue pour casser la stabilité colloïdale et augmenter artificiellement la taille des particules. Pour cela, les boues sont généralement traitées par des polymères inorganiques ou organiques chargés positivement, appelés polyélectrolytes. Il en résulte une agglomération des particules sous la forme d'un réseau tridimensionnel : les floccs. Un tel traitement est appelé « conditionnement chimique des boues » (Dentel, 2000).

Les polyélectrolytes commercialisés se présentent sous forme liquide, solide, émulsions ou sous forme des microbilles. Leur utilisation nécessite une étape de dilution très importante afin de favoriser le mélange au moment de l'injection dans la boue (Savey et al., 2005). La structure de ces floccs dépend fortement du type de réactifs utilisés. Les réactifs minéraux (sels de fer, sels d'aluminium, chaux, ...) donnent des floccs relativement fins et stables, adaptés à la filtration sous forte pression et sous vide utilisant une toile au maillage fin. Les polymères organiques quant à eux, conduisent à des floccs volumineux (plusieurs millimètres), plus fragiles, et adaptés à la centrifugation ou à la filtration sur filtre à bandes dont les mailles sont larges (Léonard, 2002). L'usage de ces polyélectrolytes de synthèse se généralise même pour la filtration sous pression (Saveyn et al., 2005).

I.2.4.3 Techniques de déshydratation : centrifugation et filtration

I.2.4.3.1 Centrifugation

La centrifugation sépare l'eau de la boue sous l'effet d'une accélération de la vitesse de rotation. Les centrifugeuses sont constituées d'un bol tournant à grande vitesse et d'une vis racleuse hélicoïdale coaxiale au bol qui permet l'extraction des boues déshydratées en

continu. L'alimentation peut être centrale ou tangentielle. La circulation de la suspension et de la boue déshydratée peut s'effectuer à co-ou contrecourant.

D'autres variables de type constructif (géométrie du bol, rapport longueur/diamètre, angle de conicité, ...) peuvent également distinguer les différentes machines commercialisées. Le diamètre du bol se situe généralement entre 0,3 et 1 m. On obtient ainsi une siccité de l'ordre de 19-23 % (boues biologiques) (Degremont, 2007). Les avantages et inconvénients de la technique sont repris dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 : Avantages et inconvénients de la centrifugation (Leonard, 2002)

AVANTAGES	INCONVENIENTS
<ul style="list-style-type: none"> - Technique bien adaptée aux boues difficiles à traiter (boues huileuses) - Compacité de l'équipement - Coût d'investissement compétitif par rapport à la filtration - Permet de travailler en milieu confiné, sans odeur 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible consistance de la boue déshydratée - Nécessité de dessabler pour éviter l'usure de la vis d'extraction - Frais d'exploitation supérieurs à ceux d'un filtre à bandes ou filtre-presse

I.2.4.3.2 Filtration

La filtration peut être menée sous vide ou sous pression. Dans le premier cas, les filtres sont des tambours rotatifs ouverts. Dans le second cas, la filtration est effectuée dans un filtre à bandes ou un filtre à plateaux.

a) Filtration sous vide

Le système de filtration est constitué de cylindres rotatifs dont la partie inférieure est immergée dans la suspension de boue. Le filtrat traverse les toiles qui recouvrent le cylindre et un gâteau se forme à la surface de la toile. Ce gâteau est égoutté au cours de la rotation puis décollé de la toile. Le nettoyage régulier de cette dernière nécessite l'arrêt de la filtration.

La filtration sous vide constitue le procédé traditionnel de déshydratation. Elle est en recul actuellement au profit de la filtration sous pression ou de la centrifugation. Diverses raisons expliquent l'abandon progressif de la technique : encombrement important, frais d'exploitation élevés, productivité moyenne. Le tableau (I.3) résume les avantages et les inconvénients d'une telle filtration (Emilian, 2004).

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients de la filtration sous vide (Leonard, 2002)

AVANTAGES	INCONVINIENTS
- Fonctionnement parfaitement maîtrisé	- Encombrement important
- Souplesse de fonctionnement	- Frais d'exploitation élevée
	- Productivité moyenne

b) Filtration sous pression

Dans les filtres à bandes, la suspension floculée est injectée directement sur la toile filtrante. La pression est exercée par des rouleaux, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une bande presseuse. Le procédé peut être mené à basse (400 kPa), moyenne (500 kPa) ou haute (700 kPa) pressions (Léonard, 2002). Les filtres à basse et moyenne pressions sont les plus couramment utilisés, particulièrement dans les petites et moyennes stations qui valorisent les boues en agriculture.

Dans les filtres-presses, la boue est comprimée entre deux plateaux creux recouverts d'une toile métallique en acier ou en tissu synthétique à une pression se situant typiquement entre 500 et 1500 kPa. Les plateaux sont de forme carrée dont la dimension du côté varie de 0,3 à 1,5 m. Un filtre classique est constitué d'un assemblage de 100 à 120 couples de plateaux, appelés chambres, pour une surface totale de filtration de 400 à 450 m². Des membranes gonflables à l'air ou à l'eau, peuvent être ajoutées afin d'augmenter la compression dans les chambres de filtration. Les avantages et inconvénients de la technique sont exposés dans le tableau (I.4) (Léonard, 2002).

Tableau I.4 : Avantages et inconvénients des filtres à bandes presseuses

AVANTAGES	INCONVENIENTS
- Robustesse, simplicité de construction et de conduite des appareillages	- Grande consommation d'eau propre pour le lavage des toiles
- Procédé continu	- Coût d'investissements élevé pour les filtres les plus performants
- Frais d'exploitation très faibles	- Siccités plus faibles que pour le filtre- presse

Cette technique permet d'atteindre des siccités plus grandes que les filtres à bandes, mais elle opère en discontinu, car ce type de filtre nécessite un 'débâtissage' des gâteaux de filtration après chaque cycle. Les toiles doivent être également régulièrement nettoyées. Cependant, dans les nouvelles versions, le débâtissage et le rebâtissage sont automatisés,

permettant la réduction des temps morts (Emilian, 2004). Leonard (2002) a résumé les avantages et inconvénient de cette technique dans le tableau (I.5).

Tableau I.5 : Avantages et inconvénients des filtres-presses

AVANTAGES	INCONVINIENTS
- Siccité élevée	- Fonctionnement discontinu
- Solidité	- Main d'œuvre importante (sauf pour les versions modernes)
- Grande fiabilité	

Comme illustré dans les tableaux (I.2) à (I.5), chaque technique de déshydratation possède ses propres caractéristiques, tant avantageuses que désavantageuses. Le choix vers l'un des procédés repose généralement sur des exigences de siccité finale figurant dans le cahier des charges, tout en tenant compte des coûts d'investissement et d'exploitation. Le type de boue et les quantités à traiter peuvent également orienter le choix final.

Des essais en laboratoire sont souvent nécessaires afin de déterminer la meilleure stratégie de conditionnement et d'estimer la siccité finale qui pourra être atteinte. Une fois déshydratées, les boues vont être éliminées ou valorisées.

I.3 Coagulation floculation

I.3.1 Stabilité des particules

Les particules colloïdales dans l'eau possèdent une charge électrique qui est généralement négative. Comme elles ont toutes la même charge, elles se repoussent et n'ont pas tendance à former de gros agrégats facilement éliminés. Elles demeurent donc stables. Une particule typique est représentée sur la figure (I.1) (Dihang, 2007).

Les ions positifs présents dans l'eau neutralisent la charge à la surface de la particule, et forment, selon la théorie de Helmholtz, une « couche liée ». Cette dernière se déplace avec la particule. Cette couche attire à son tour des ions négatifs inégalement réparties et forme, selon la théorie de Gouy-Chapman, la « couche diffuse ». Cette dernière ne se déplace pas avec la particule, d'où l'inégalité dans la densité et la répartition des ions qu'ils la composent. La figure (I.1) est, en fait, un rassemblement des deux théories, communément appelée théorie de la « double couche » (Dégrement, 2005 ; Dihang, 2007).

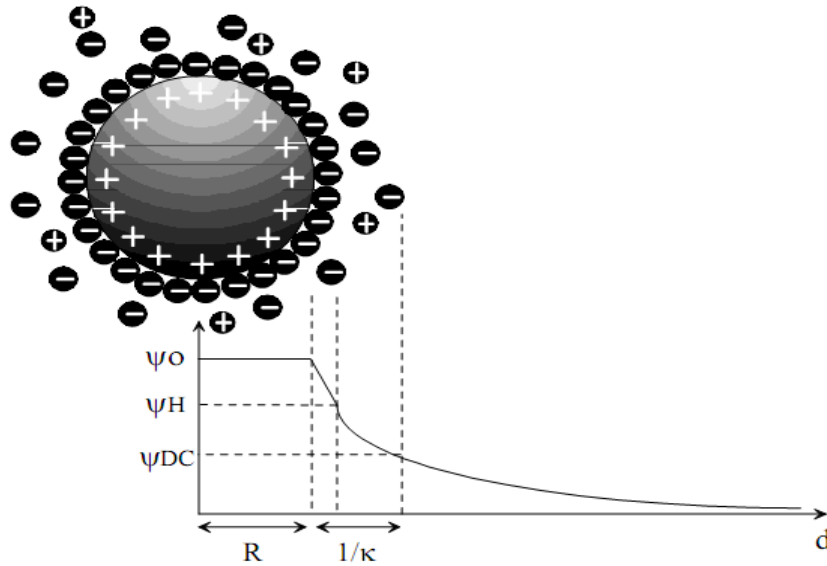


Figure I.1 : Double couche et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère

Lorsque deux particules sont sur le point d'entrer en contact, elles sont essentiellement soumises à deux forces : la force d'attraction de Van der Waals, et celle de répulsion électrostatique (Degremont, 2005). Le potentiel de répulsion est défini par E_B , et le potentiel d'attraction est défini par E_A . La résultante E des deux potentiels traduit l'interaction énergétique nette entre les deux particules telle que décrite sur la figure (I.2) (Degremont, 2005 ; Bratby, 2007).

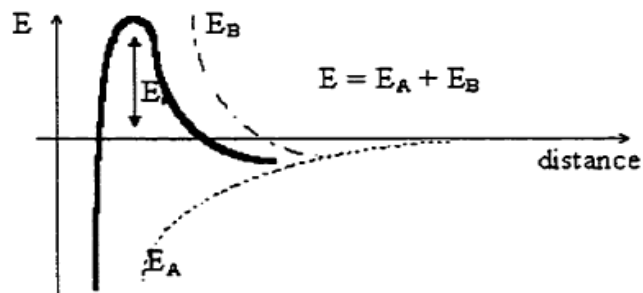


Figure I.2 : Représentation schématique du profil d'interaction de type DLVO

Si, le potentiel de répulsion est plus élevé que le potentiel d'attraction, la particule est dite électrostatiquement stabilisée, et doit subir un traitement pour être déstabilisée. La déstabilisation dans ce cas, se ferait en diminuant les forces de répulsion électrostatique.

I.3.2 Potentiel Zêta

Le potentiel électrostatique diminue au fur et à mesure où l'on s'éloigne de la particule. Le potentiel Zêta se situe à la limite extérieure de la couche liée. C'est ce potentiel qui persiste lorsque la particule se déplace. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les particules ayant un potentiel Zêta négatif se déplacent en direction de l'électrode positive (Siangsanun, 2010).

Le potentiel Zêta est important, car il définit le comportement électrocinétique des particules, et par voie de conséquence, leur stabilité dans la solution. L'annulation du potentiel Zêta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leur agglomération.

I.3.3 Définitions de la coagulation et de la floculation

La coagulation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant une suspension stable ou « sol » de particules de très petite taille en solution, les colloïdes, à se séparer en deux phases distinctes.

La floculation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques menant à l'agrégation de particules stabilisées pour former des flocons ou « flocs » (Figure I.3). 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 (Bratby, 2007).

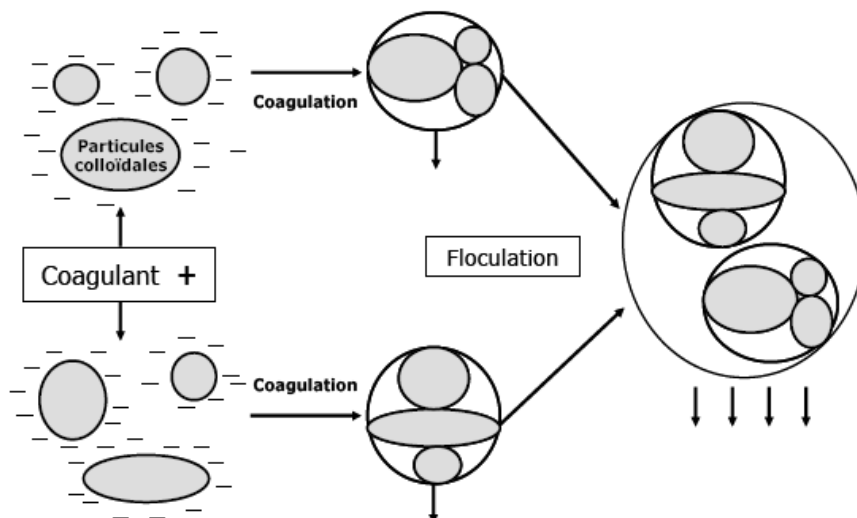


Figure I.3 : Phénomène de coagulation floculation

I.3.3.1 Mécanismes de la coagulation

Le principe de la technique de la coagulation floculation est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation. Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter, sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration) (Bratby, 2007).

Les mécanismes conduisant à la déstabilisation des colloïdes ont été largement étudiés et peuvent être récapitulés comme suit (Bratby, 2007) :

- ✓ la compression de la double couche,
- ✓ l'adsorption et neutralisation des charges,
- ✓ l'emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité,
- ✓ l'adsorption et pontage entre les particules.

I.3.3.1.1 Compression de la double couche

L'augmentation de la force ionique de l'eau réduit le volume et l'épaisseur de la couche diffuse. Les forces de répulsion sont considérablement réduites alors que les forces d'attraction de Van der Waals ne sont pas affectées (Hernández De León, 2006).

Les concentrations nécessaires des ions Na^- , Ca^{2+} et Al^{3+} varient approximativement dans des rapports de $1 : 10^{-2} : 10^{-3}$ respectivement à cause de leur valence différente.

I.3.3.1.2 Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations, afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi réstabilisées (Hernández De León, 2006).

I.3.3.1.3 Emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme le $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou le FeCl_3 sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau

doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation (Figure I.4) (Hernández De León, 2006).

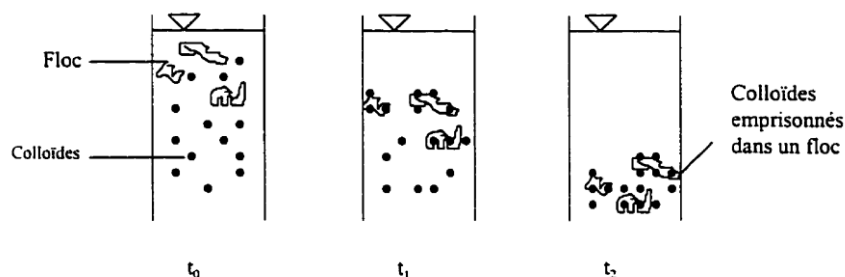


Figure I.4 : Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation

I.3.3.1.4 Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, non-anioniques ou anioniques, ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ces groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par pontage des polymères (Figure I.5). Par contre, une concentration de polymères trop élevée peut ré-stabiliser les colloïdes (Bratby, 2007).

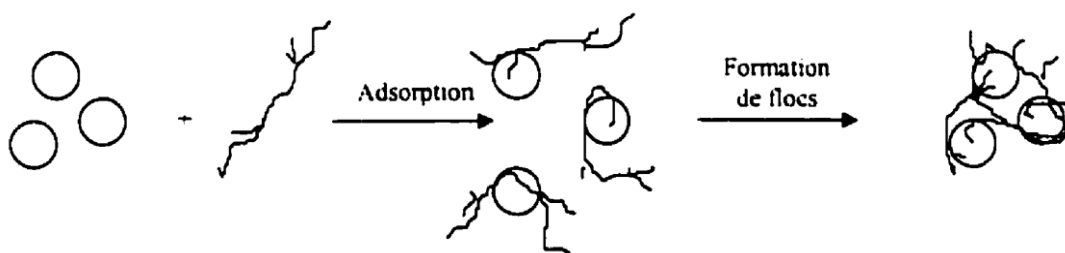


Figure I.5 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères

I.3.3.1.5 Paramètres affectant la coagulation

Le processus de coagulation est un procédé complexe. Ce dernier peut être influencé par plusieurs paramètres, certains sont liés à la qualité de l'eau brute, d'autres le sont au traitement lui-même. Toutefois, il convient de préciser que d'autres paramètres sont importants, tels que la couleur, et le potentiel Zêta (Hernández De León, 2006).

a) Paramètres liés à la qualité de l'eau brute (Tourbin, 2006 ; Hernández De León, 2006)

Effet du pH : Le pH est un des paramètres qui affecte le plus la coagulation floculation. Son contrôle est donc suggéré. Selon les caractéristiques d'une eau, il existe un pH optimal permettant la meilleure coagulation. Ce pH se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant utilisé est minimale, ce qui permet une meilleure précipitation. Le contrôle du pH permet aussi d'améliorer la coagulation lorsque la température de l'eau est faible.

Influence de la température : La température joue un rôle important. En effet, une température basse, entraînant une augmentation de la viscosité de l'eau, crée une série de difficultés dans le déroulement du processus : la coagulation et la décantation du floc sont ralenties et la plage du pH optimal diminue. Pour éviter ces difficultés, une solution consiste à changer de coagulant en fonction des saisons.

Effet des sels dissous : Les sels dissous dans une eau influent beaucoup sur la coagulation et la floculation. Ils peuvent modifier la plage du pH optimale, le temps requis pour la coagulation, et la quantité du coagulant.

Influence de la turbidité : La turbidité est, elle aussi, un paramètre affectant le bon fonctionnement du procédé de coagulation. Dans une certaine plage de turbidité, l'augmentation de la concentration en particules doit être suivie d'une augmentation de la dose de coagulant. Quand la turbidité de l'eau est trop faible, on peut augmenter la concentration en particules par addition d'argiles. Enfin, pour grossir et alourdir le floc, on ajoute un adjuvant de floculation.

b) Paramètres liés au traitement

Influence de la dose de coagulant : La dose de réactif est un paramètre à prendre en compte. Le coagulant qui est habituellement fortement acide a tendance à abaisser le pH de l'eau. Pour se placer au pH optimal, il est possible d'ajouter un acide ou une base. Une dose de coagulant excessive entraîne une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante.

Influence du mélange : L'injection du coagulant doit être extrêmement énergétiquement pour qu'il se disperse rapidement et uniformément dans toute la masse d'eau. Ceci est dû à l'importance du contact entre les paramètres et le coagulant évitant la déperdition de ce

dernier dans l'eau, et à l'instabilité de certaines espèces (en particulier les espèces polycationiques) qui tendent à s'hydrolyser, ce qui défavorise le processus.

I.3.3.2 Mécanismes de floculation

La floculation est le processus qui favorise les contacts entre les particules colloïdales déstabilisées et leur agglomération. Deux mécanismes assurent la mobilité des particules :

I.3.3.2.1 Floculation péricinétique

Le mouvement brownien des particules est fonction de la température de l'eau. Lorsqu'elles entrent en contact, les particules ont tendance à s'agglutiner les unes aux autres. Le taux de variation du nombre de particules, lors de la floculation péricinétique, est important lorsque la taille des particules est inférieure à 1 micron. Au-delà de cette taille, d'autres mécanismes doivent être utilisés afin d'assurer un taux raisonnable d'agrégation des particules (Hernández De León, 2006). Le nombre total de particules varie donc selon le modèle de Von Smoluchowski réalisé en 1971 (Desjardins, 1999).

I.3.3.1.2 Floculation orthocinétique

Ce type de floculation est fonction de l'énergie dissipée dans le fluide. Elle est donc causée par le brassage de l'eau qui permet d'augmenter les chances de contacts entre les particules (Desjardins, 1999).

I.3.4 Application de la coagulation floculation

Le procédé de coagulation floculation peut être employé pour retirer plusieurs types de substances organiques et inorganiques : les graisses, les huiles, le phosphore, la matière en suspension (MES), les métaux lourds, etc. Ce procédé permet donc la réduction de la demande biochimique (DBO) et chimique en oxygène (DCO), de même qu'une réduction des populations bactériennes. La coagulation floculation est fréquemment utilisée dans le traitement de potabilisation (Degremont, 2005).

Les applications industrielles de la coagulation floculation sont nombreuses (Mottot, 2000). La séparation de la caséine du lait est l'une des premières étapes de la fabrication de nombreuses spécialités fromagères. Toujours dans l'industrie agroalimentaire, on trouve également des étapes de coagulation ou floculation dans la clarification de boissons. Dans un autre secteur industriel et dans la fabrication du papier, des coagulants sont utilisés pour

retenir les pigments minéraux opacifiants au sein des fibres de cellulose lors de la formation des feuilles.

La principale application de la coagulation floculation est dans le traitement des eaux. Une eau de rivière, une eau municipale usée ou une eau utilisée dans un procédé industriel, contiennent de nombreux composés qui sont à l'origine de la turbidité, la couleur, voire la toxicité de cette eau : des matières en suspension, des colloïdes et des matières dissoutes. On utilise la coagulation floculation pour éliminer la majorité de ces composés et purifier l'eau avant ou après sont utilisation (Bloto, 2006).

I.3.5 Coagulants et floculants

Le type et la dose des produits de coagulation floculation ont une influence sur la (bonne ou mauvaise) qualité de l'eau clarifiée, le (bon ou mauvais) fonctionnement de la floculation et la filtration, et le coût d'exploitation. Les réactifs de coagulation et de floculation sont des produits d'origine minérale (sels d'aluminium et de fer), des polymères naturels et des polymères de synthèse. Les polymères sont beaucoup plus chers que les coagulants minéraux, mais leur dose d'emploi est faible, ce qui peut compenser l'écart de prix (Mottot, 2000).

I.3.5.1 Sels de fer et d'aluminium

Ils sont souvent appelés « coagulants minéraux », bien que certains d'entre eux, comme les sels d'aluminium polymérisés aient des propriétés de floculants. Mais ce sont bien les coagulants les plus efficaces, car ils présentent une densité de charge positive particulièrement élevée. Les sels d'aluminium commerciaux sont généralement caractérisés par leur teneur en aluminium, exprimée en % Al_2O_3 (représentative de la matière active contenue) et par la « basicité » du produit, exprimée par le rapport molaire $(\text{OH}^-)/3(\text{Al}^{3+})$ (représentative du degré de polymérisation des ions d'aluminium). La réaction de base, lors de l'ajout d'un sel d'aluminium dans une eau, est la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium et la libération d'acide (Degremont, 2005) :



Les sulfates d'aluminium dont les principaux produits commercialisés sont, le chlorure d'aluminium, l'aluminate de sodium, et les sels polymérisés : polychlorure et polychloro-sulfate d'aluminium. Le sulfate d'aluminium reste le produit le plus utilisé, mais il est peu à peu déplacé par des polymères minéraux plus performants. Dans le monde des coagulants et

floculants, il est représentatif du produit de commodité, peu onéreux, mais sans valeur ajoutée particulière.

Le seul critère différenciant les produits du marché est la pureté du produit. En effet, il est possible de trouver des produits recyclés contenant de nombreuses impuretés. Cependant, les principaux producteurs proposent des produits de très bonne qualité, répondant aux critères d'acceptation pour le traitement des eaux potables. Les coagulants les plus efficaces sont cités dans le tableau (I.6).

Tableau I.6 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer

<i>Sels d'aluminium</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Sels de fer</i>	<i>Formules</i>
Sulfate d'aluminium (alun)	$Al_2(SO_4)_3$	Chlorure ferrique	$FeCl_3$
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	Sulfate ferrique	$Fe(SO_4)_3$
Aluminium de sodium	$NaAlO_2$	Sulfate ferreux	$FeSO_4$

Les polymères d'aluminium Ce sont des polychlorosulfates basiques (PACS) de formule générale $Al_nOH_mCl_{(3n-m-2k)}SO_4(k)$. Ils agissent à la fois par neutralisation des charge électrostatique et par pontage des colloïdes. Certains produits ne contiennent pas de sulfates : ce sont les polychlorures basiques d'aluminium (PAC). Plus chers que les sels non polymérisés, leur utilisation conduit à une dose de traitement inférieure et surtout à une excellente qualité de l'eau traitée, une meilleure cohésion des boues et une faible teneur en aluminium résiduel. Ces produits sont particulièrement recommandés pour le traitement des eaux de surface (Degremont, 2005).

Les sels de fer (Muttot, 2000) commercialisés en traitement des eaux sont principalement le chlorure ferrique, le chlorosulfate ferrique et le sulfate ferreux. Ce sont des produits de commodité et contrairement aux sels d'aluminium, il n'existe pas de sels polymérisés à haut degré de basicité. Les sels ferriques, plus chargés, ont un meilleur pouvoir coagulant que les sels ferreux. Comme pour les sels d'aluminium, des espèces polycondensées apparaissent au cours du traitement, et sont fortement dépendantes du pH. L'utilisation d'un sel ferrique à dose élevée induit souvent une coloration rouille de l'eau traitée : c'est le principal inconvénient de ces produits.

I.3.5.2 Coagulants et floculants organiques synthétiques

Se sont des polyélectrolytes hydrosolubles de haut poids moléculaire et de différentes ionicités, obtenus par polymérisation d'un ou de plusieurs monomères. On distingue les coagulants à forte charge cationique et poids moléculaire relativement bas (10^4 à 10^5 Da), dont un exemple est le DADMAC (chlorure de diallylméthylammonium), et les floculants de très haut poids moléculaire (10^6 à 10^7 Da) et charge ionique très variable dont les principaux sont les polyacrylamides (Muttot, 2000).

Contrairement aux polymères à base d'aluminium, l'utilisation de ces substances chimiques peut avoir plusieurs conséquences sur l'environnement (i) une augmentation de la concentration des métaux dans l'eau (qui peut avoir des implications de santé) ; (ii) la production de grands volumes des boues toxiques. Pour ces raisons, des coagulants et des floculants alternatifs ont été envisagés pour des applications environnementales (Gregory, 2007).

I.3.5.3 Floculants organiques naturels

Se sont des polymères hydrosolubles d'origine animale ou végétale. Généralement non ioniques, ils peuvent être modifiés chimiquement. Leur poids moléculaire est plus faible que celui des polymères de synthèse, ce qui leur confère de moins bonnes propriétés de floculation. Leur intérêt réside dans leur caractère "naturel", non toxique, biodégradable, ...

Les plus utilisés sont les amidons, les alginates et les gommes guar ou xanthane. Ces produits sont cependant réservés à des applications très spécifiques car ils sont chers, parfois rares comparativement à la taille du marché de traitement d'eau (cas des gommes guar par exemple), et ont une efficacité réduite en raison de leur faible longueur de chaîne (Bratby, 2006).

CHAPITRE II

LE CHITOSANE ET SES APPLICATIONS

Ce chapitre est dédié aux généralités concernant le chitosan, sa structure ses différentes sources, ses propriétés, ses méthodes de préparation et ses applications. Une brève revue de la littérature relative à l'application ce biopolymère dans le processus de coagulation floculation est également abordée.

II.1 SITUATION DES DECHETS MARINE DANS LE MONDE

Environ 70% de la pêche marine est utilisée pour les l'industrie alimentaire, ce qui en résulte une quantité considérable de déchets (Kim et Mendis, 2006). Les rejets dépassent 20 millions de tonnes par an, qui est l'équivalent de 25% de la production annuelle totale. Pour les crustacés, les déchets représentent environ 45% en poids des coquilles, têtes jeté, thorax, et griffes (Nwe et al., 2011).

En raison de leur nature hautement périssable, ces déchets chitineux sont considérés comme dangereux une fois disposés dans la nature (Nwe et al., 2011). Dans la mer, les déchets chitineux conduit rapidement à l'eutrophisation et peut fortement augmenter la demande en oxygène (DBO). Tandis que sur terre, ces déchets sont rapidement colonisés par des organismes et des agents pathogènes provoquant des altérations environnementales (Islam et al., 2004, Beaney et al., 2005).

Dans un contexte mondial de réduction globale du volume de déchets, la réutilisation de coproduits de fabrication ou de déchets eux-mêmes fait partie aujourd'hui des priorités en matière de développement durable. La production mondiale de la chitine a été estimée à environ 10^{11} tonnes par an, ce qui en fait l'un des composés les plus abondants sur la Terre (Kurita, 2006) dont la moitié représente des déchets.

II.2 CHITINE ET CHITOSANE

La chitine et son dérivé, le chitosane, sont les polymères naturels les plus abondants au monde (Kurita, 2006), après la cellulose. Ils suscitent un intérêt de plus en plus grand. Ces polysaccharides (ou biopolymères) ont démontré d'excellentes propriétés intrinsèques, physico-chimiques et biologiques Ils sont exploités dans de nombreux secteurs industriels ou de recherche tels que, la pharmacie, le biomédical, la cosmétologie, l'agriculture, l'agroalimentaire, l'environnement, le textile et les industries du papier (Renault et al., 2009).

Le chitosane est un aminopolysaccharide d'origine biologique : c'est un enchaînement monomériques de D-glucosamine et de N-acétyl- D-glucosamine relié par une liaison glycosidique (1→4). Ce biopolymère est caractérisé par son degré d'acétylation inférieur à 50 % (DA) (Shahidi et Abuzaytoun, 2005). La similarité structurale de la chitine et du chitosane est illustrée sur la figure (II.1).

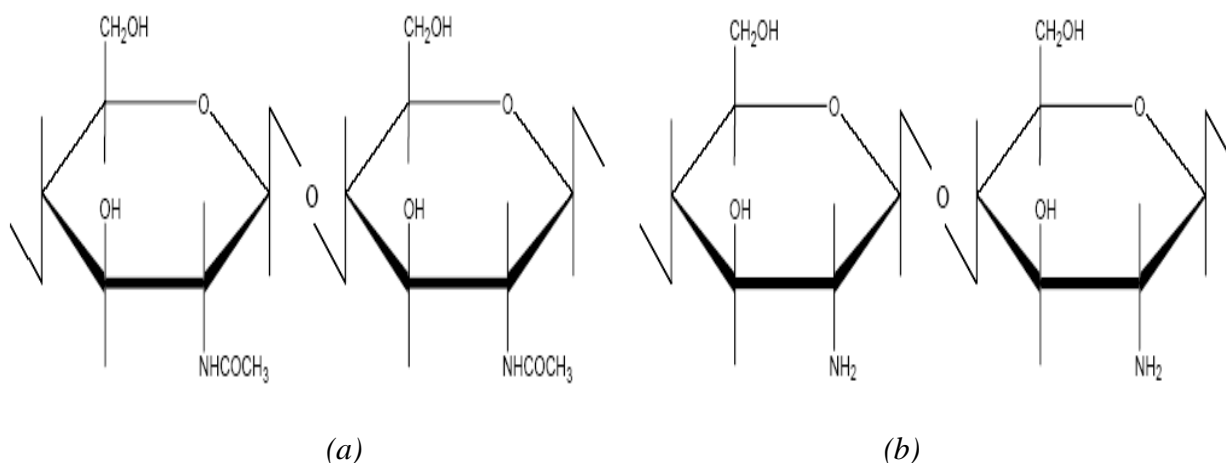


Figure II.1 : Structure chimique (a) de la chitine, (b) du chitosane

Le chitosane est une substance peu répandue dans la nature. Il est présent dans la paroi cellulaire de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes), dans le mycélium de *Mucor rouxii*, *Rhizopus oryzae* et *Absidia coerulea*, et dans les exosquelettes de certaines insectes (la paroi abdominale des termites) (Kim, 2011). La source majeure du chitosane vendu commercialement, provient, en effet, de la désacétylation de la chitine. Cette dernière est un biopolymère insoluble constitué d'unités de N-acétyl-D-glucosamine.

La chitine est une substance extraite des déchets de crustacés tels que les crevettes, crabes, homards, krills, calmars et tous les déchets provenant du traitement de l'industrie marine sont devenues la principale ressource utilisée aujourd'hui (Chakraborty, 2010). C'est également la composante fondamentale de l'exosquelette de ces invertébrés marins et des insectes, en plus d'être une molécule structurante chez les champignons, certaines algues chlorophycées, levures et bactéries (Hayes et al., 2008). La chitine est un composé grandement similaire à la cellulose, se trouvant dans plusieurs écosystèmes. Le tableau (II.1) donne les principales sources de la chitine (Crini et al., 2009).

A l'état solide, la chitine se trouve en trois formes polymorphiques α , β , γ qui diffèrent dans leur degré d'hydratation, de la taille de la maille, et du nombre de chaînes de chitines par maille (Einbu, 2007). Les chaînes de GlcNAc peuvent être disposées dans une structure cristalline bien compactée, des feuillets antiparallèles et une étendue de liaisons hydrogènes intermoléculaires (α -chitine), en une plus grande mobilité allomorphe de feuillets parallèles (β -chitine), ou en une combinaison des deux (γ -chitine) (Figure II.2) (Kurita, 2006).

Tableau II.1 : Principales sources de la chitine

Sources	Sites de présence
<ul style="list-style-type: none"> • Arthropodes : ✓ Crustacés ✓ Insectes ✓ Arachides • Mollusque: • Polyplacophores ✓ Gastéropodes ✓ Céphalopodes • Annélides ✓ polychètes • Brachiopodes ✓ Articulés ✓ Inarticulés • Cnidaires ✓ Anthozoaires ✓ Hydrozoaires • Champignons ✓ Ascomycètes ✓ Basidiomycètes ✓ Phycomycètes • Algues ✓ Chlorophycées ✓ Diatomées marines 	<p>Exosquelettes, cuticules, membranes</p> <p>Coquilles, stomacales, dents, plaques, plumes,</p> <p>Soies</p> <p>Cuticules, Coquilles</p> <p>Capsules d'œufs, membranes</p> <p>Parois cellulaire, mycéliums, tiges, spores</p> <p>Paroi cellulaire</p>

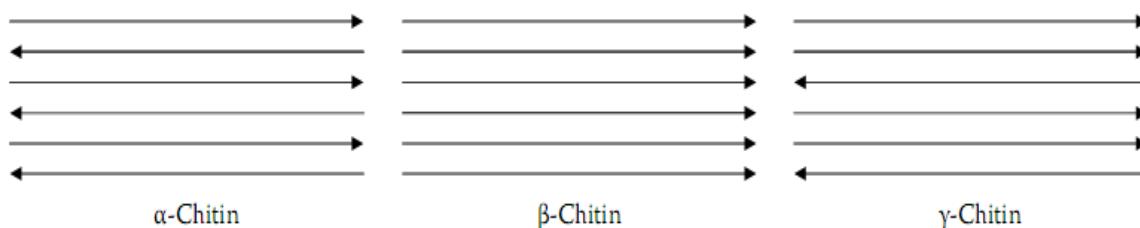


Figure II.2 : Arrangement structural de la chitine

La α -chitine est la plus abondante et se trouve dans les exosquelettes des crustacés et les parois des cellules fongiques. La β -chitine se trouve principalement dans la plume du calmar et les diatomées. Alors que la γ -chitine est peut-être prédominante dans les muqueuses de l'estomac des calmars et des seiches.

L'isolement des différents types d' α -oligomères de chitine diffère largement et nécessite des méthodes plus sévères que celle de la β -chitine (Kurita, 2006). En raison de sa faible liaison intermoléculaire, la β -chitine est soluble dans une variété de solvants et gonfle facilement dans l'eau (Abdou et al., 2008). En outre, la β -chitine peut être facilement et irréversiblement transformée en α -chitine par la vapeur (Kurita, 2001).

Comme la chitine, le chitosane est une β (1 \rightarrow 4) glycane et a été décrit comme un biomatériau de nature polyvalente (kim, 2011). Bien qu'à un niveau moléculaire, la chitine et le chitosane semblent similaires, les deux possèdent des groupes réactifs hydroxyle et amino, le chitosane est plus accessible aux réactifs. Cette accessibilité est peut être due à sa faible structure cristalline. Bien qu'il existe peu de solvants pour la chitine, presque tous les acides aqueux dont les plus couramment utilisés, l'acide formique, chloridrique et acétique, dissolvent facilement le chitosane (Rudrapatnam et al., 2002).

L'hydrolyse acide à température ambiante ou à 0 ° C clive efficacement les liaisons glycosidiques de la chitine et les chaînes principales du chitosane, et abaisse leurs poids moléculaire (Kurita, 2006). Il en résulte des oligomères chitine/chitosane (COS) avec un poids moléculaire faible de 10 kDa et une longueur de chaîne jusqu'à $n = 15$ (Kim et Rajapakse, 2005). Contrairement à la chitine ou au chitosane, le COS a une viscosité plus faible, avec une plus grande solubilité dans l'eau à pH neutre, en raison de sa courte longueur de chaîne et de la présence des groupes amines libres dans les unités de GlcN (Kim et Rajapakse, 2005). Ces aspects ont fait du COS des cibles attrayantes pour des applications en médecine, en nutrition, et en biotechnologie (Einbu, 2007).

II.3 PRODUCTION ET CARACTERISATION DU CHITOSANE

II.3.1 Production du chitosane

De nombreuses méthodes ont été développées, afin de préparer la chitine à partir des crevettes et des crabes. Parmi ces méthodes nous citons les méthodes chimique, enzymatique et fermentescible. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments minéraux (démminéralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment) (Kim, 2011).

II.3.1.1 Techniques chimiques

L'isolement de la chitine à partir des déchets des crustacées se compose de trois étapes: déprotéinisation (DP), la déminéralisation (DM), et décoloration (DC). L'ordre des deux premières étapes est généralement considérée comme non pertinent, si la récupération de

protéines ou des pigments n'est pas un objectif. Une représentation du procédé industriel chimique de la chitine est résumée sur la figure (II.3).

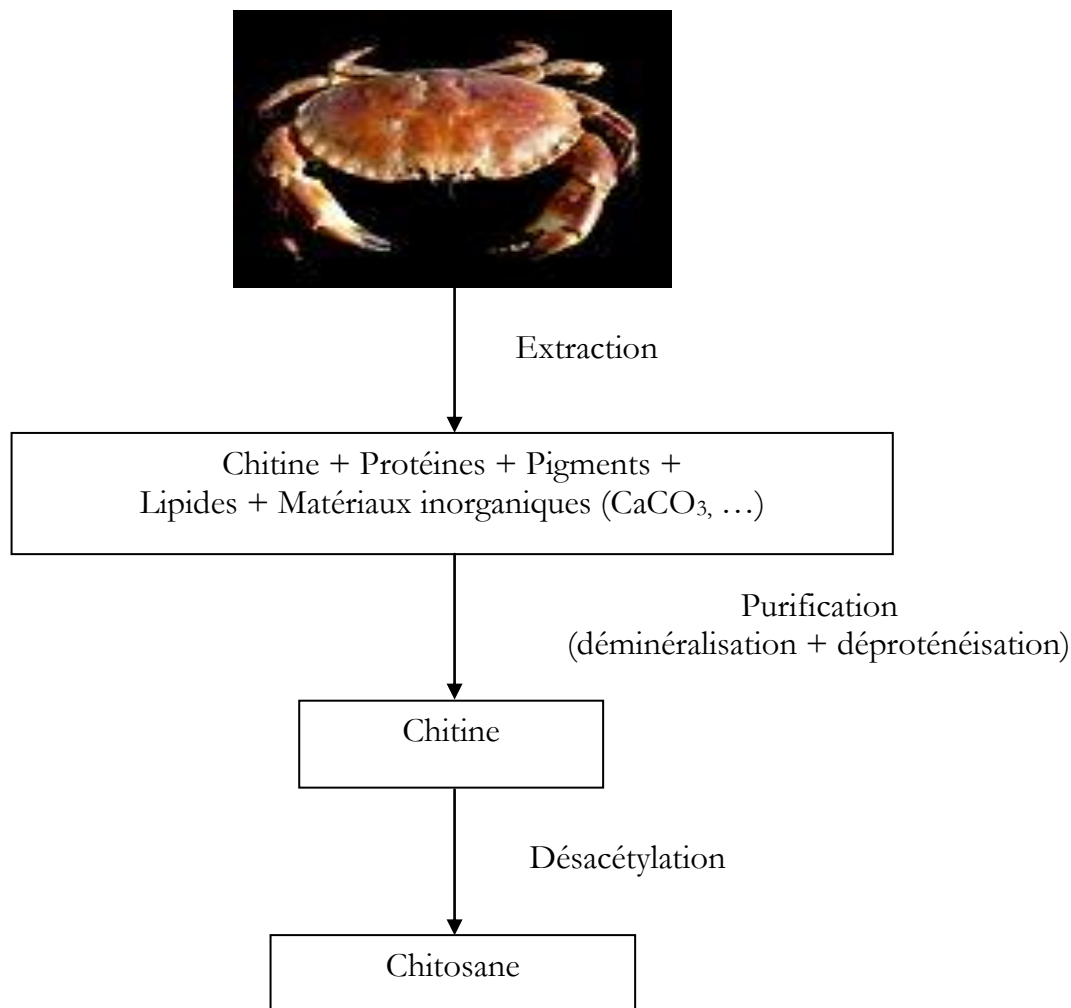


Figure II.3 : Principales étapes de l'extraction de la chitine et sa transformation en chitosane

Le détail des différentes méthodes d'extraction chimique pour la chitine à partir des déchets des carapaces disponibles entre 1954 et 1993, a été réalisé par No et Meyers (1995).

La première étape consiste à broyer finement les carapaces des crevettes ou des crabes. Dans la deuxième étape, les carapaces finement broyées sont traitées par une solution aqueuse de NaOH 3-5% pour l'enlèvement des protéines ; c'est la déprotéinisation (DP). La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures, à hautes températures (65 – 100 °C). Les carapaces déprotéinisées sont à leur tour traitées par une solution aqueuse d'HCl 3-5% ; il s'agit de l'étape de la déminéralisation (DM). Ce traitement dure de 1 à 48 heures, à la température ambiante et sous agitation. Le produit obtenu est légèrement rose ;

c'est la chitine. Les pigments caroténoïdes sont extraits par certains solvants tels que l'huile comestible à 60°C, l'acétone ou le propanol (Chandumpai et al., 2004)

Le processus de désacétylation (production du chitosane) implique l'élimination des groupements acétyles de la chaîne moléculaire de la chitine en laissant des groupements amines à leurs places. Elle se réalise en traitant la chitine par une solution d'hydroxyde de sodium 40-45% à une température de 110 à 115° C pendant quelques heures (No et Meyers, 1995).

Il existe une multitude de méthodes de préparation du chitosane, dont la principale est une réaction de désacétylation en milieu basique. L'objectif idéal de la désacétylation est donc de préparer un chitosane, qui est non dégradé et parfaitement soluble, dans l'acide dilué (Suyatma, 2006). Le chitosane est quasi-insoluble lorsque le pH de l'eau est supérieur à 6,5 (No et Meyers, 1995). Il est généralement dissous à une concentration de près de 1% dans une solution d'acide acétique (Figure II.4).

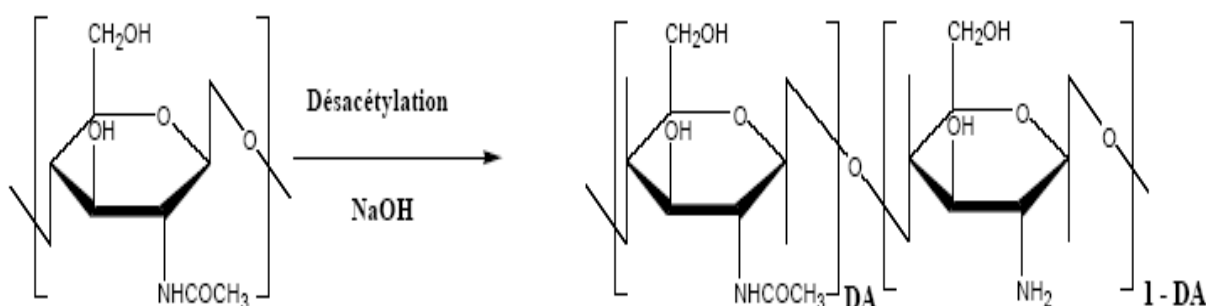


Figure II.4 : Réaction chimique de désacétylation de la chitine (DA est le degré d'acétylation)

Le rendement de désacétylation et la qualité du chitosane varient selon l'origine de la matière première utilisée (crevettes, crabes, calamars, ...) (Shahidi et Abuzaytoun, 2005) et de la procédure d'extraction (la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules) (Kurita, 2006).

Des conditions trop drastiques conduisent à une dégradation physique du biopolymère (avec une chute importante de la masse moléculaire et/ou une oxydation des extrémités réductrices des chaînes macromoléculaires), alors que des conditions trop douces ne permettent pas une désacétylation suffisante. Ceci permet d'expliquer parfois la difficulté d'obtenir de manière reproductible des produits de composition prédéterminée.

II.3.1.2 Technique enzymatique et biotechnologique

Une alternative intéressante aux méthodes chimiques est l'utilisation de procédés biotechnologiques pour la préparation de la chitine, du chitosane et du COS. Cependant, la protéine résiduelle reste souvent élevée et le temps de réaction est sensiblement élevé par rapport aux méthodes chimiques. Les coûts d'enzyme sont en outre prohibitifs, limitant les méthodes enzymatiques dans des applications industrielles, même si le processus est plus efficace (Percot et al., 2003). Des enzymes protéolytiques telles que Alcalase (CE 3.4.21.62), Chymotrypsine (CE 3.4.21.2), et la Papaine (CE 4.3.22.2), disponibles dans le commerce, ont été utilisées pour extraire les protéines de la carapace (He et al., 2006).

L'utilisation de Protéases d'isolat bactérien a été rapportée par Tsai et al. (2002) qui ont utilisé une protéase bactérienne de *Pseudomonas maltophilia* pour la déprotéinisation (DP) non alcaline de la chitine. Après 24 heures, la teneur en protéines résiduelle dans la carapace a été d'environ 1%. De même, une protéase de *Bacillus* sp. TKU004 était employée à des conditions optimisées de 2% de bouillie de la poudre des plumes de calmars (Wang et al., 2006). La DP était de 63% après la deuxième journée et est arrivée à 73% après le troisième jour.

La fermentation avec des bactéries produisant des enzymes protéolytiques et chitinolytiques a été utilisée comme une alternative (Jung et al., 2005). La fermentation à l'acide lactique pour l'extraction de la chitine à partir des déchets des crevettes (Adour et al., 2008), d'exosquelette d'écrevisse (Bautista et al. 2001), par *Lactobacillus paracasei* ou une combinaison des acidophiles *L.*, *Enterococcus faecium*, et *Pediococcus acidilactici*, a donné une chitine à faible qualité (Beaney et al., 2005). La fermentation lactique pour la désacétylation a donné un chitosane ayant les mêmes propriétés physico-chimiques que celles du chitosane chimiquement extrait (Beaney et al., 2005).

II.3.2 Caractérisation du chitosane

La principale différence entre la chitine et le chitosane est le degré de désacétylation (DD) ou le degré d'acétylation (DA). Ce dernier est de 80% pour la chitine et d'environ 30 % pour le chitosane (Kurita, 2006).

Toutefois, la viscosimétrie et le poids moléculaire sont également des moyens d'identification du chitosane.

II.3.2.1 Degré de désacétylation (DD)

Le degré d'acétylation (DA) est défini comme étant la fraction molaire des unités acétylées (unité acétyl glucosamine). Le degré de désacétylation (DD) représente la proportion d'unités amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques (Rinaudo, 2006). DA et DD sont reliés par l'équation :

$$DD = 1 - DA \quad (II.1)$$

DD est un paramètre structural qui influe sur les propriétés physico-chimiques telles que la masse moléculaire en poids, la viscosité, solubilité, la charge globale et la réactivité, les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture, la résistance à la traction et les propriétés barrière (Abdou, 2008). Il influe également sur les propriétés biologiques (Chatelet et al., 2001) telle que, la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité biostimulante et anticholestémiant. L'analyse des différents types du chitosane utilisés est donc une étape indispensable avant l'évaluation de leurs capacités.

Le degré de désacétylation, quant à lui, peut être obtenu soit par titration volumétrique soit par des méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge (IR), ou l'ultraviolet. D'autres analyses sont aussi utilisées (Mékhahlia, 2007) comme :

- La spectroscopie RMN du H^1 et RMN du ^{13}C .
- La spectroscopie à résonance magnétique (RMN).
- L'hydrolyse acide.
- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).
- l'analyse élémentaire.
- La spectrophotométrie.
- Le titrage colloïdal.

La méthode la plus fréquemment utilisée pour l'estimation du DD du chitosane, est la spectroscopie IR., proposée pour la première fois par Moore et Roberts en 1980.

II.3.2.2 Viscosité

Les masses moléculaires de la chitine et du chitosane sont supérieures à plusieurs millions de Dalton (entre $1,03 \cdot 10^6$ et $2,5 \cdot 10^6$ Da) (Felt et al., 1999). La réaction de désacétylation est responsable de la réduction du poids moléculaire du chitosane entre $1 \cdot 10^5$ et $6 \cdot 10^5$ Da (Kurita, 2001).

Pour caractériser le comportement viscosimétrique d'une solution de polymère, il existe différentes méthodes. La plus employée consiste à déterminer la viscosité intrinsèque du polymère qui nécessite de connaître les paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink-Sakurada (Rinaudo et al., 1999) suivante :

$$\eta = k M^a \quad (\text{II.2})$$

η : Viscosité intrinsèque ;

M : La masse molaire ;

k et a : constantes.

Certains problèmes peuvent apparaître lors de la mesure de la viscosité du chitosane. En effet, la présence possible de micro-gels ou d'agrégats, favorisés par les liaisons hydrogènes et hydrophobe, l'influence du vieillissement des solutions, et des effets électrostatiques (dus aux charges des groupes amines protonés) induisent des erreurs.

La viscosité du chitosane dépend de (Kurita, 2001) :

- son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et plus sa viscosité est importante ;
- sa concentration : la viscosité augmente en fonction de sa concentration ;
- la température ;
- le pH : plus il est bas, plus la viscosité est forte.

II.3.2.3 Poids moléculaire

Le poids moléculaire d'un agent polymérique coagulant est considéré comme étant une des caractéristiques les plus importantes affectant la fonctionnalité du polymère en question. Parmi les différentes méthodes décrites dans la littérature, la chromatographie par perméation de gel et est la plus couramment utilisée pour la détermination du poids moléculaire du chitosane ainsi que de sa polydispersité (Mikahlia, 2007). Par ailleurs, la viscosimétrie demeure une méthode simple et rapide (Felt et al., 1999).

A l'instar de sa composition, le poids moléculaire du chitosane varie avec la source du matériel brut ainsi que de sa méthode de préparation. En général, les hautes températures, l'oxygène dissout, et les conditions drastiques peuvent provoquer la dégradation du chitosane induisant la diminution de son poids moléculaire (Felt et al., 1999).

II.4 PRINCIPALES PROPRIETES DU CHITOSANE

Le chitosane est caractérisé par sa masse molaire, sa fraction désacétylée, sa cristallinité et sa solubilité. Il présente de nombreuses propriétés intrinsèques, physiques, chimiques et biologiques, qui sont récapitulés dans le tableau (II.2).

Tableau II.2 : Principales propriétés du chitosane (Crini et al., 2009).

<i>Propriétés</i>	<i>Description</i>
Physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"> – polyamine linéaire, hydrophile – structure semi-rigide, réactive – matériau brut non poreux
Polyélectrolytes en milieu acide	– polymère cationique à forte densité de charges
Biologiques	<ul style="list-style-type: none"> – matériau non toxique – substance biocompatible, biorésorbable et biodégradable – activité antibactérienne et antifongique – agent hypocholestérolémiant – activité hémostatique – stimule la croissance cellulaire
Filmogènes : interactions avec d'autres substances	<ul style="list-style-type: none"> – complexation/chélation – propriétés de coagulation/floculation et d'adsorption – propriétés de rétention d'eau – propriétés d'adhésion

II.4.1 Cristallinité

Le chitosane est une substance semi-cristalline. Il se cristallise dans le système orthorhombique. Deux types de chitosane sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) qui est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre) (kurita, 2006 ; Crini et al., 2009).

II.4.2 Solubilité

Le chitosane est presque insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines aussi bien concentrées que diluées. Cependant, il est soluble dans plusieurs solvants organiques, aqueux et légèrement acides. L'acide organique le plus couramment employé pour la préparation d'une solution de chitosane, est l'acide acétique dilué. En général, le chitosane est parfaitement soluble à un pH d'environ 4 (Cataldo, et al., 2009). Les groupes aminés du chitosane sont protonés à partir de $\text{pH} = 3$, et le polymère positivement chargé, devient soluble (Cataldo et al., 2009).

Le chitosane est soluble dans les mélanges aqueux contenant 50 % à 60 % de méthanol ou 40 % d'acétone. Les propriétés intrinsèques du chitosane influent sur sa solubilité en milieu aqueux, son hydratation, sa structure tridimensionnelle, sa viscosité, son aptitude à participer dans des interactions ioniques, sa capacité à lier des molécules organiques et des sels de métaux lourds et autres, et sa facilité à subir des modifications chimiques qui permettent de créer une multitude de dérivés aux propriétés physico-chimiques et biologiques variées (Kurita, 2006).

II.4.3 Polyélectrolyte en milieu acide

Le chitosane est considéré comme une polyamine. La présence de la fonction amine primaire en position 2 du noyau glucopyranose, lui confère des propriétés physico-chimiques remarquables (Tableau II.2). Ces propriétés dépendent fortement du pH du milieu et de la présence ou non du sel. En absence de sel, le pK_0 de la fonction amine est de 6,5. Ce qui signifie qu'en dessous de ce pH, le chitosane devient un polycationique, ce qui le distingue des autres polymères naturels qui sont généralement anioniques (Crini et al., 2009); c'est un avantage que possède le chitosane contrairement à la majorité des polysaccharides. Il peut alors s'associer sélectivement avec des espèces anioniques et être ainsi un excellent agent de floculation et former des complexes polyanion - polycation.

Au delà d'un pH de 6,5 environ, le chitosane précipite. Il perd ses charges positives, et le doublet électronique de l'azote se libère. Ces doublets libres et la présence de nombreux atomes d'oxygène dans le chitosane lui permettent de se comporter comme un excellent complexant des métaux lourds en particulier. La chaîne macromoléculaire ne comporte plus de groupements ionisés. Le polymère possède alors de bonnes propriétés chélatantes dues, en particulier, au doublet électronique libre de l'atome d'azote. Par chauffage, le chitosane se décompose sans fondre à partir de 185 °C (Onesippe, 2005).

II.4.4 Propriétés physico-chimiques

Le chitosane est parfaitement stable (Kim, 2011) en phase solide. Il est en équilibre avec la pression atmosphérique normale et sa teneur en humidité se situe entre 10 et 14 %. C'est un matériau non-poreux ayant des formes physiquement modifiées (Crini et al., 2009). Grâce à sa structure chimique particulière, le chitosane est apte à interagir avec d'autres substances chimiques (ions, molécules et macromolécules).

Ce comportement est lié : (i) à son caractère hydrophile dû à la présence des groupes hydroxydes des unités glucoses qui permettent de former des ponts hydrogènes et des liaisons inter ou intra-moléculaires ; (ii) à la présence de groupements hydroxyle, acétamide et amine dotés d'une grande réactivité ; (iii) et à la structure flexible des chaînes de polymères (fonction du pH et de la température). Le chitosane possède également un important potentiel de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption de molécules ou de polymères (Kurita, 2006).

II.4.5 propriétés biologiques

Le chitosane peut être un substitut des milieux biologiques, du fait que les liaisons glycosidiques et les résidus N-acétyl-gucosamine se retrouvent dans la structure des matrices extracellulaires de la plupart des tissus vivants. Le chitosane est non toxique et biodégradable. Il est biocompatible et biorésorbable. Il possède un caractère anti-thermogénique, hémostatique et anti-tumorale (Crini et al., 2009). Il ne présente, par contre, aucun comportement antigénique. Le chitosane est également antifongique, antibactérien et un très bon cicatrisant (Khoshgozaran-Abras et al., 2012).

II.5 FONCTIONNALITE ET APPLICATIONS DU CHITOSANE

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes en biomédicale, en pharmacologie, en cosmétologie, en industrie alimentaire, en agriculture et dans les applications environnementales et le contrôle de la pollution.

a) Applications en pharmacologie : La principale utilisation du chitosane dans l'industrie pharmaceutique est en tant que matériau enrobant de micro-capsules ou de micro-sphères contenant les substances à délivrer à l'intérieur de l'organisme (Zhang et al., 2010). L'utilisation d'un matériau tel que le chitosane permet de contrôler la libération des

substances par ces systèmes, de mieux atteindre les organes cibles et améliorer le taux de solubilité et la disponibilité des drogues non solubles dans des phases aqueuses (New et al., 2011).

b) Applications à l'industrie alimentaire : Le chitosane est utilisé principalement dans la transformation alimentaire. Il possède des propriétés chimiques permettant d'agglomérer, puis de séparer les particules colloïdales dispersées (Savant et al., 2000 ; Boonlertniruni et al., 2008). Les chito-oligosaccharides et le chitosane sont utilisés comme agents de floculation et de clarification des aliments (Andrade et al., 2003). Le chitosane permet l'inhibition de la croissance des microorganismes (Liu et al., 2006 ; De Lima et al., 2010).

c) Applications en cosmétologie : L'excellente tolérance du chitosane, sa parfaite innocuité, et son action sur la régénération cellulaire jointe à ses multiples propriétés, en fait un actif idéal pour des produits hydratant, mouillant, tensioactif, micro-encapsulant et/ou antimicrobien dans une même formulation cosmétique (Rinodo, 2006 ; Crini et al., 2009).

d) Applications à l'agriculture : Plusieurs études démontrent l'induction des mécanismes de défense, tant locaux que systémiques, chez les plantes traitées par le chitosane. Par ailleurs, le chitosane stimule la plante pour la synthèse d'agents protecteurs. Il se comporte comme un engrais en accélérant la germination et la croissance des plantes, et augmente par conséquent le pourcentage des récoltes à 50 % (El Hadrami, 2010 ; Andrade et al., 2003).

e) Applications environnementales et contrôle de la pollution : Les bio-adsorbants naturels et abondants tels que la chitine et le chitosane, sont appliqués avec un grand succès pour l'élimination des traces de métaux lourds, teintures, nitrates et déchets radioactifs à travers un mécanisme d'échange d'ions. Le chitosane issu des carapaces de crabe a été aussi efficace pour le traitement des effluents des industries métalliques tels que le cadmium (Dinesh Karthik, 2009), le cuivre, le nickel (Srinivasa Rao, 2009), et le chrome hexa valent (Divakaran et Pillai, 2002). Le chitosane peut être utilisé pour l'adsorption de l'uranium des effluents nucléaires (Jansson-Charrier, et al., 1997).

Le tableau (II.3) résume les principaux domaines d'applications du chitosane et ses dérivés (Crini et al., 2009).

Tableau II.3 : Applications du chitosane et de ses dérivés

<i>Domaine d'application</i>	<i>Exemples d'applications</i>
Pharmaceutique et biomédical	Excipients, encapsulation et relargage (médicaments, gènes...)
– pharmacie	Produits dermatologiques (traitement de l'acné)
– dermatologie	Pansements, bandages, fils de sutures chirurgicaux biorésorbables
– chirurgie reconstructrice	Accélération de la cicatrisation et de la guérison des blessures
– ingénierie tissulaire	Régénération osseuse et tissulaire (peau synthétique)
– ingénierie biomédicale	Membrane de dialyse
– biologie cellulaire	Encapsulation/immobilisation d'enzymes
– cancérologie	Introduction d'ADN exogène dans des cellules (transfection)
– nutraceutique	Produits diététiques, amaigrissants (lutte contre l'obésité)
– dentisterie/chirurgie	Gel dentaire, implants dentaires
– ophtalmologie	Lentilles de contacts, liquides ophtalmiques
– vétérinaire	
Agroalimentaire	Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation)
– alimentaire	Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande
– emballages	Stabilisation de la couleur et des arômes
	Clarification et désacidification des liquides alimentaires
	Préservation des aliments (anti-bactérien, antioxydant)
	Extraction du fer (mauvaise odeur dans les viandes)
	Support d'immobilisation d'enzymes ou de cellules (fromagerie, domaine diététique, aquaculture)
	Emballages biodégradables (comestibles)
Agriculture	Enrobage de semences (encapsulation)
– agricole	Immobilisation cellulaire (horticulture)
– animale	Fongicide (« bio-pesticide »)
	Fertilisant, protection des cultures, traitement des sols
	Augmentation des rendements
	Films biodégradables (protection des récoltes, des feuillages)
	Alimentation animale
	Vaccination animale
Cosmétique	Ingédient dans les formulations (stabilisant, fongicide...)
	Crèmes de soins, hydratantes, cicatrisantes
	Soins revitalisants, régénérants, amincissants, anti-âge
	Lotions, shampoings, produits de rinçage, démêlants
	Produits déodorants, laques, aérosols, filtres solaires vernis à ongles
	Articles de toilette (emballages)
Autres domaines	Catalyse
– chimie	Capteurs chimiques
– biotechnologie	Super-absorbants
– papeterie	Cristaux liquides
– textile	Immobilisation des cellules et des enzymes
– chromatographie	Membranes, pervaporation
– photographie	Additifs pour pâtes à papiers
– œnologie	Agent antibactérien et imperméabilisant dans la filière textile
– acoustique	Films photographiques, extraction de l'argent
	Clarification, désacidification et stabilisation des vins
	Traitement préventif ou curatif des vignes
	Membrane des haut-parleurs

II.6 APPLICATION DU CHITOSANE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX

Les propriétés polyélectrolytes et chélatantes du chitosane en font un bon candidat pour des applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux (Renault, 2009). Ces applications sont basées sur le caractère polycationique du biopolymère et sa solubilité en milieu acide. Le comportement de ce polyélectrolyte ouvre la porte, en traitement des eaux, à de nombreuses applications dans le domaine de la coagulation floculation, l'adsorption, et la complexation des polluants avec ces différentes formes soluble ou solide (gels, billes, membranes, fibres, etc.) (Crini et al., 2009). Pour toutes ces applications, la caractérisation de chaque lot de chitosane est très importante car ses propriétés et son comportement sont intimement liés aux valeurs de DD et à la masse moléculaire (Roussy, 2005). Le chitosane possède également des propriétés lui permettant de se lier à certains métaux: $Pd > Au > Pt > Cu > Ni > Zn > Mn > Pb > Co > Cr > Cd > Ag$, avec une affinité plus ou moins grande et variable selon le pH, la force ionique et la présence d'autres métaux qui entrent en compétition (Dinesh Karthik, 2009 ; Srinivasa Rao, 2009).

II.7 APPLICATION DU CHITOSANE COMME COAGULANT FLOCCULANT

Le chitosane possède en plus de son comportement chélatant, plusieurs caractéristiques intrinsèques (haute densité de charge cationique et de longues chaînes polymériques) qui en font un effet coagulant et/ou flocculant pour l'élimination des contaminants à l'état dissous (No et Meyers, 2000 ; Renaults, 2009) qui peut agir par pontage des agrégats et/ou par précipitation (dans des conditions de pH neutre ou alcalin) (Guibal et al., 2006). L'utilisation du chitosane en tant que coagulant flocculant est très intéressante d'un point de vue toxicité (produit non toxique), biodégradabilité, efficacité (matériau bien connu pour ses propriétés coagulantes et flocculantes vis-à-vis des matières organiques, des minéraux et des micro-organismes), et coûts d'opérations (produit efficace à de plus faibles concentrations que les sels de métaux) (Brabty, 2007).

La dispersion instantanée du chitosane déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de microflocs. Le pontage de ces microflocs en fait des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de séparation/flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés. Plusieurs produits de traitement des eaux de piscine et des eaux potables peuvent se trouver dans le commerce.

Le chitosane agit également sur les eaux usées industrielles (filiales papetières et textile par exemple). Outre son effet sur la turbidité, l'ajout du chitosane comme coagulant naturel permet aussi de réduire la concentration en polluants dissous (métaux, phosphore,

matière organique, etc.) par précipitation de la couleur. L'utilisation du chitosane dans le traitement des eaux industrielles permet non seulement d'éliminer la turbidité de l'eau, mais d'abattre aussi, significativement la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO5) et la teneur en carbone organique total (COT) (Chakraborty et al., 2010). L'efficacité du chitosane s'avère supérieure à celle de l'alun, spécialement quand l'eau est contaminée par des MES et des bactéries. Il a tous les avantages des résines synthétiques artificielles, mais sans leurs désavantages (Brabty, 2007).

L'emploi du chitosane comme agent coagulant et/ou floculant a conduit à la remise en cause des formulations à dominances métallique et organique. Ceci a permis de diminuer les teneurs en métaux, en phosphore et azote, et de réduire également la toxicité des rejets. Le chitosane est un produit efficace même en eau froide dont l'efficacité dépend moins du pH. Il ne colmate pas les filtres à sables, plutôt, il participe à l'amélioration de la filtration (il agit comme une couche filtrante supplémentaire) (Crini et al., 2009). L'utilisation de faibles concentrations du chitosane réduit le volume de boues produites et augmente considérablement leur densité en améliorant leur procédé de déshydratation. Ces boues sont beaucoup plus biodégradables que celles métalliques ; elles sont plus facilement digérées par les micro-organismes et peuvent être utilisées pour stimuler la croissance des plantes (Vogelsang et al., 2004). Le chitosane peut aussi être appliqué dans le conditionnement et le déshydratation de boues, afin de diminuer leur teneur en eau (Crini, 2009).

Cependant, il y a également plusieurs inconvénients à signaler. Pareil aux autres coagulants et floculants utilisés, la performance du chitosane dans processus de la coagulation floculation dépend des facteurs suivants (Renault, 2009) :

1. l'origine et la nature du chitosane (les caractéristiques telles que le DD intrinsèque, le poids moléculaire, les conditions d'activation et le biopolymère brute),
2. l'influence des variables de processus tels que l'équipement installé, l'ajout de réactifs, le dosage du coagulant, le type d'acide utilisé pour dissoudre le chitosane, le temps de réaction, le taux de rotation et le gradient de vitesse,
3. la chimie des polluants (type de polluants et de leurs propriétés physico-chimiques telles que la polarité et l'hydrophobie),
4. et enfin, les conditions de la solution se référant à son pH, la force ionique, le potentiel zêta, la couleur, la concentration des particules colloïdales, la présence d'impuretés (par exemple, les sels dissous ou oligo-éléments, tels que les ions et produits chimiques) et la température.

II.8 PRINCIPAUX TRAVAUX DEVELOPPES DANS LE DOMAINE DE L'APPLICATION DU CHITOSANE DANS LA COAGULATION FLOCCULATION

Plusieurs travaux relatifs à l'application du chitosane dans la séparation, la complexation, y compris la filtration sur membrane (Krajewska, 2005) et l'adsorption, ont été réalisés (Gibs et al., 2003 ; Hameed et al., 2007 ; George et al., 2011 ; Wang et al., 2011). Dans de nombreuses recherches (Renault et al., 2009 ; Assaad et al., 2007 ; Szygula, 2008), le chitosane a été également étudié comme coagulant pour l'enlèvement des contaminants à partir des solutions aqueuses. Toutefois, la majorité des études faites sont principalement concentrées sur l'enlèvement des (MES) et les colloïdes (Renault et al., 2009) . Il y a peu de travaux sur les contaminants dissous (Guibal et al., 2006).

Au fil des années 70, Bough et ces collègues (Bough, 1975 ; Bough, 1976 ; Wu et Bough, 1978) ont étudié, profondément, l'efficacité du chitosane comme coagulant dans le traitement des déchets provenant d'une variété d'industries de transformation alimentaire (volaille, œufs, fromage, viande, gâteaux aux fruits, fruits de mer et légumes) pour l'enlèvement des matières en suspensions. Ces études ont montré que le chitosane peut réduire les SS de 65 à 99 %. De bons résultats ont également été obtenus pour la réduction de la turbidité et de la demande chimique en oxygène (DCO). Dans certains cas, le chitosane a été utilisé comme aide coagulant en conjonction avec un polyélectrolyte synthétique ou un sel minéral pour augmenter les performances de traitement (Brown et Emelko, 2009).

Dans la littérature récente, l'évaluation de la performance de coagulation flocculation du chitosane a pris de l'importance. Ce biopolymère a une très haute affinité pour de nombreuses classes de contaminants ; il a montré des propriétés remarquables pour l'enlèvement des matières organiques naturelles (Bloto et al., 2004), des substances humiques (Bratskaya et al., 2002 ; Kvinnesland et al., 2004 ; Vogelsang et al., 2004), des suspensions inorganiques (Roussy et al., 2004 ; Roussy et al., 2005), des molécules des colorants (Guibal et al., 2006 ; Guibal et al., 2007), des cations métalliques (Dinesh Karthik, 2009 ; Srinivasa Rao, 2009), des protéines (Cheng et al., 2005), des huiles et graisses (Bratskaya et al., 2006) et des suspensions bactériennes (Strand et al., 2003 ; Divakaran et al., 2002).

Chung (2006) a montré que ce biopolymère est utile non seulement pour l'enlèvement des solides en suspension, des composés organiques et inorganiques, de la turbidité et la DCO, mais aussi pour l'élimination des agents pathogènes. Huang et ces collègues (1996, 2000) ont montré que le chitosane pourrait être un substitut prometteur pour l'alun et le polyélectrolyte cationique conjugué dans la coagulation des particules colloïdales en raison de

son aptitude à la coagulation, sans pour autant menacer la santé et l'environnement. La dose du chitosane requise pour l'élimination de la turbidité est seulement la moitié comparée à celle du PAC. Le chitosane comme coagulant forme des floccs de meilleures qualités avec une vitesse de sédimentation plus rapide (Pan et al., 1999). Ils ont également indiqué que le remplacement du PAC par le chitosane dans le processus de traitement de l'eau, peut être rentable.

Le processus de coagulation floculation a été largement utilisé comme pré-traitement pour l'élimination des particules en suspension et les matières colorantes dans le traitement primaire avant le traitement biologique. Cependant, les molécules des colorants utilisés, en particulier les colorants réactifs (Sanghi et Bhattacharya, 2005), ne peuvent pas être facilement enlevés par les coagulants classiques. Les études réalisées par Sanghi et Bhattacharya (2005) sur les interactions colorants-chitosane, ont montré que le chitosane comme aide coagulant, est très efficace pour décolorer les colorants directs et acides.

Des résultats similaires ont été rapportés par Rodrigues et al. (2008) et Wang et al. (2007) pour le traitement de la pâte à papier et des eaux usées des usines de papier. Le groupe Guibal (Roussy et al., 2005 ; Guibal et al., 2006) a publié une série de documents sur la capacité du chitosane à agir comme un coagulant efficace pour traiter non seulement les particules en suspensions, mais aussi les substances dissoutes. Ils ont montré que la couleur peut être enlevée soit par adsorption sur le chitosane à l'état solide, soit par coagulation floculation en l'utilisant à son état dissous.

Tous ces travaux ont montré que le processus de coagulation floculation implique plusieurs mécanismes tels que la neutralisation de charge, la coagulation par précipitation, le pontage, et le phénomène d'agrégation (Szygula, 2008).

VOLET II

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

La première partie de ce chapitre sera axée sur les stations (sources de provenance de nos échantillons) et la deuxième partie sur l'ensemble des matériels et méthodes expérimentaux.

III.1 STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX DE BOUDOUAOU ET D'EPURATION DES EAUX USEES BARAKI

III.1.1 Station de traitement des eaux de Boudouaou

III.1.1.1 Présentation de la station

Avant l'année 1987, l'alimentation en eau potable du Grand-Alger était assurée par les champs de captage du Mazafran, de Baraki et du Hamiz. La quantité des eaux n'arrivaient plus à couvrir les besoins toujours grandissants des consommateurs. Pour combler le déficit en eau potable de la région algéroise, un nouveau système d'approvisionnement a été mis en service à partir de 1987 et qui consistait à mobiliser des eaux superficielles des oueds Isser, Boudouaou et Keddara.

Le barrage de Keddara est situé dans la wilaya de Boumerdès à 8km du sud de la localité de Boudouaou et à 40 Km de l'est d'Alger.

Ce barrage est alimenté en une grande partie par l'oued Isser dont les eaux sont emmagasinées dans le barrage de Béni-Amrane avec une capacité de stockage de 16 millions m³, et par le barrage du Hamiz. Le transfert de cette eau vers Keddara est assuré par une station de pompage dont la capacité de refoulement est de 7 m³/s. Avec une superficie de 93 km², le barrage de Keddara à une capacité de retenue de 145,6 millions m³. Ce barrage est la seule source d'alimentation de l'usine de traitement des eaux de Boudouaou.

La station de traitement de Boudouaou est conçue pour l'alimentation en eau potable du grand d'Alger. Elle se situe à 8 km du barrage Keddara, entre la ville de Boudouaou et Ouled Moussa. Elle occupe une superficie de 17 hectares. Elle fait partie du système de production Isser-keddara, traitant les eaux des barrages Beni-Amrane, keddara et Hamiz, et alimente une population estimée à 4 000 000 habitants. Cette station a été dimensionnée pour traiter un débit maximal d'eau de 6,25 m³/s. Sa capacité du traitement est de 540 000 m³/j et une capacité de stockage de 100 000 m³.

La station de Boudouaou se compose de trois services :

- Service d'exploitation.
- Service de maintenance.
- Service laboratoire.

Le rôle du service d'exploitation consiste à faire le comptage des dilutions, le lavage des filtres quand il y'a colmatage, le contrôle du dosage des réactifs injectés, l'examen du niveau de boue et sa concentration et la surveillance des niveaux dans les bacs des réactifs.

Le service de maintenance permet de suivre le fonctionnement des machines et de les réparer en cas de panne. Il effectue en outre, les opérations curative et préventive.

Le service laboratoire assure le suivi de l'efficacité du traitement de l'eau brute. Pour cela, diverses analyses physico-chimiques et biologiques sont effectuées régulièrement sur des échantillons d'eaux brutes, décantées, filtrées désinfectées et traitées. Il comprend deux salles d'analyses physico-chimiques et bactériologiques.

Les différents paramètres analysés sont les paramètres organoleptiques (odeur, saveur et couleur), les paramètres physiques (température, pH, conductivité et turbidité), les paramètres chimiques (chlore résiduel, oxygène, TH, TAC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Gaz carbonique libre CO_2 , résidu sec, pH d'équilibre et l'indice de saturation), les paramètres de pollution (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , oxydabilité aux permanganates de potassium et nitrates), les analyses bactériologiques (germes totaux, coliformes totaux, coliformes fécaux, streptocoques et anaérobioses sulfito-réducteurs), les analyses biologiques (dosage de la chlorophylle), l'essai de traitabilité (Jar test) et la demande en Chlore.

III.1.1.2 Processus de traitement ou système d'exploitation

III.1.1.2.1 Ouvrages hydrauliques

L'unité de production des eaux potables de Boudouaou se compose de différentes filières qui sont représentées sur la figure (III.1). Ces filières comportent :

- un ouvrage d'arrivée d'eau brute contenant quatre obturateurs (brises charge) ;
- une chambre de mélange des réactifs (chlore pour la pré-chloration, le couple sulfate d'alumine et polyélectrolyte) pour la coagulation floculation, le charbon actif en poudre pour l'adsorption, le permanganate de potassium pour la pré-oxydation, et l'acide sulfurique pour la correction du pH ;
- une chambre de répartition ;
- deux filières de traitement dont chaque filière comporte trois décanteurs (pulsateurs lamellaires), et huit filtres aquazurs (type V) ;
- un canal de désinfection ;
- une chambre de neutralisation du pH avec la chaux ;
- deux réservoirs de capacité de 50 000 m³ chacun.

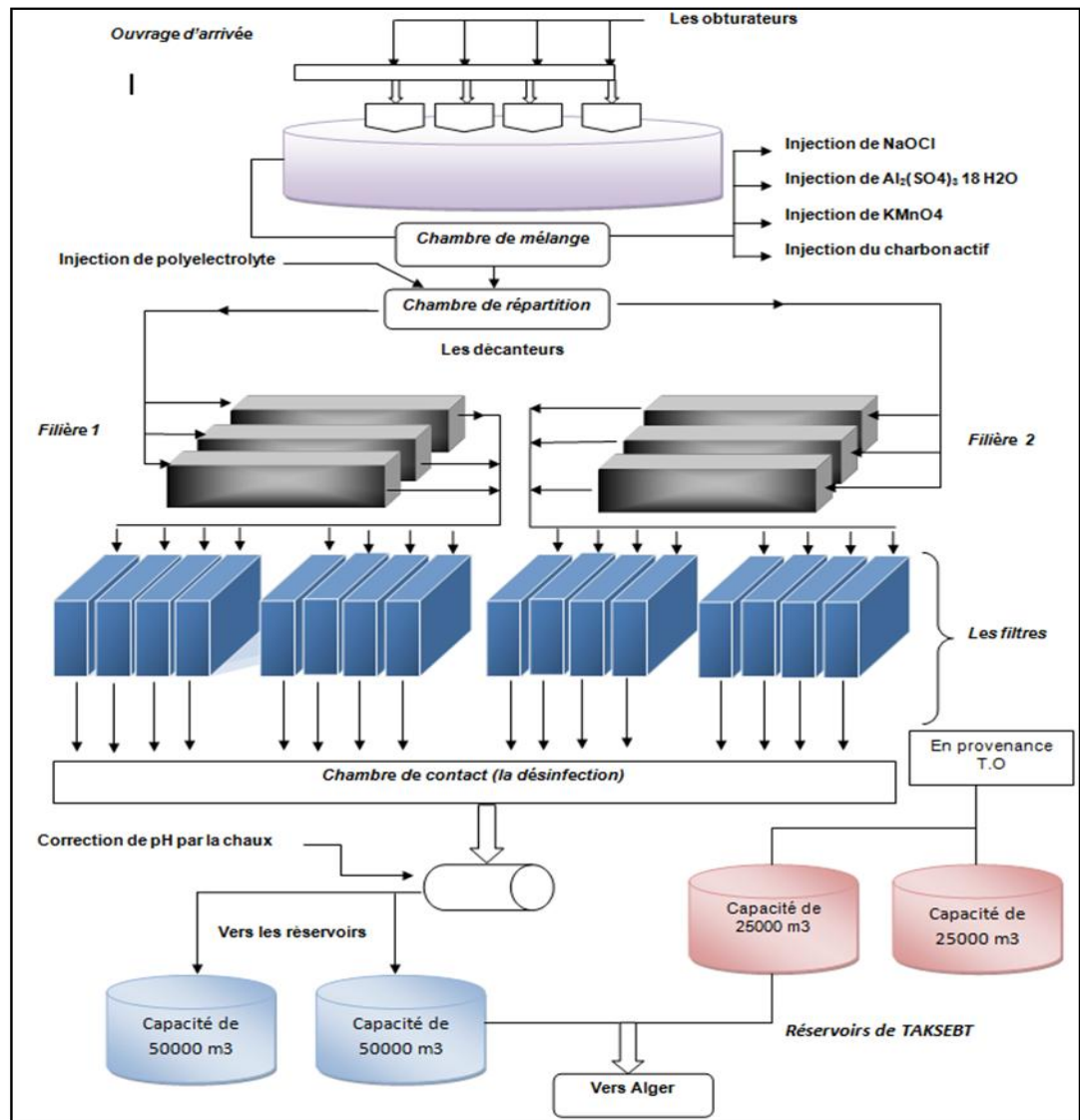


Figure III.1 : Les différentes filières de traitement de la station

III.1.1.2.2 Fonctionnement de la station (procédés de traitement)

L'eau provenant de Keddara à la station de Boudouaou subit une série d'opérations de traitement (Figure III.2) avant d'être distribuée aux consommateurs. Ces opérations consistent en :

- ❖ L'aération de l'eau brute assurée par quatre obturateurs permettant la dissipation de la charge à l'entrée de l'usine (environ 50 m), l'aération de l'eau ainsi que la régulation du débit.
- ❖ La correction du pH par l'acide sulfurique, dont le but est d'obtenir une bonne coagulation floculation.

- ❖ La pré-chloration qui est assurée par l'injection du chlore gazeux sous forme d'eau chlorée. Elle a aussi pour objectif la destruction des micro-organismes existants et susceptibles de se développer dans les ouvrages et lits de boues, l'oxydation des matières organiques, et l'oxydation des éléments réducteurs (Fer, Manganèse, etc.).
- ❖ La coagulation floculation qui consiste à réduire la turbidité de l'eau. Elle se fait par l'injection du sulfate d'alumine comme coagulant et un polyélectrolyte (type anionique) comme floculant.
- ❖ La décantation qui est une étape de sédimentation des floccs obtenus lors de la coagulation floculation sur les décanteurs, pour former un lit de boues.
- ❖ La filtration qui est une technique de séparation liquide-solide. Elle est assurée par des filtres de type AQUAZUR en "V".
- ❖ La neutralisation du pH pour obtenir un équilibre calco-carbonique. Elle est réalisée par l'injection de la chaux.
- ❖ Enfin, l'eau traitée est stockée dans deux réservoirs dont la capacité de chacun est de 50000 m³.

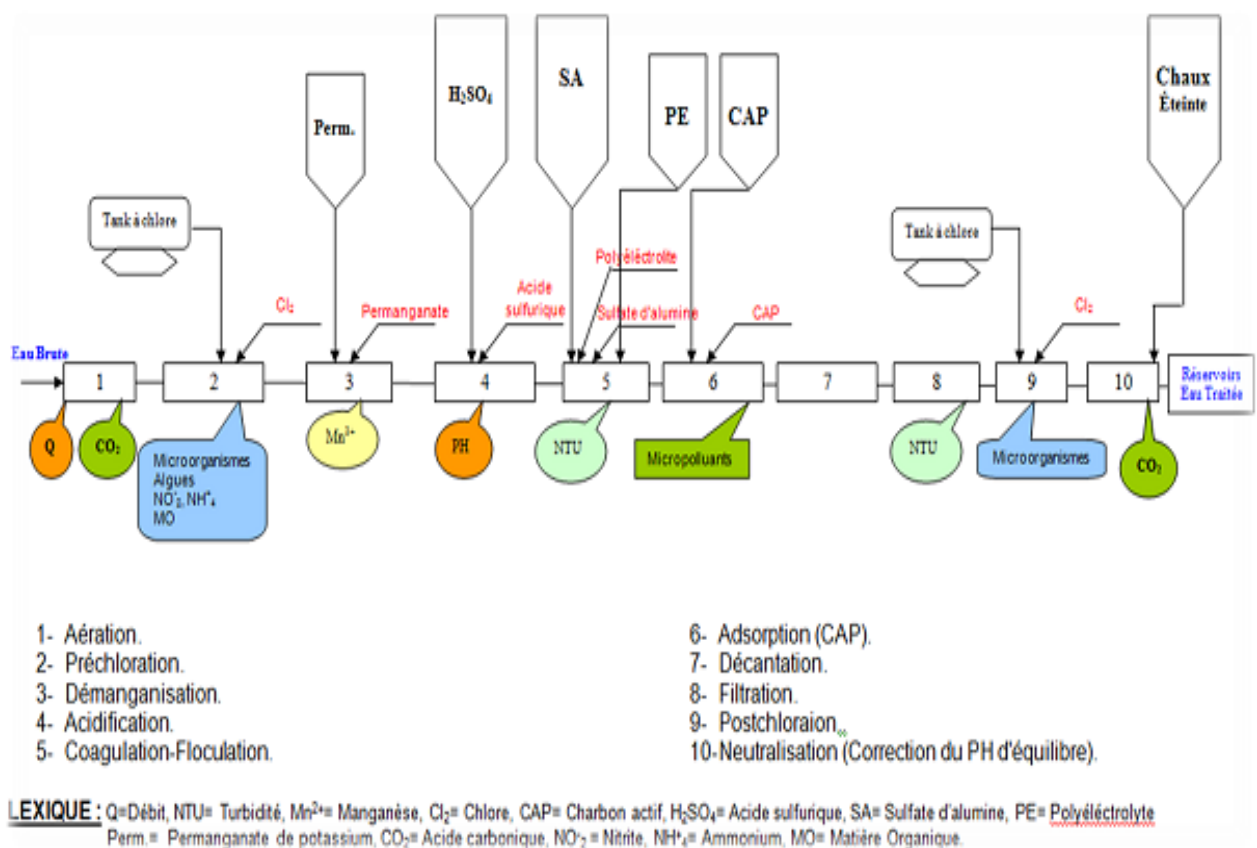


Figure III.2 : Schéma synoptique de la filière de traitement

III.1.2 Station d'épuration de Baraki

III.1.2.1 Présentation de la station

Le site d'implantation de la station d'épuration de Baraki est localisé sur le territoire de la commune de Baraki, dépendant de la wilaya d'Alger.

La station d'épuration de Baraki est l'aération à moyenne charge de type boues activées avec une capacité nominale de 900 000 EH. Elles s'étendent actuellement sur une superficie de 10 km². Elle est dimensionnée pour recevoir une quantité d'eau usée estimée de 150 000 m³/j (Tableau III.1). Le bassin de traitement reçoit 70 % des eaux domestiques évacuées de la station de pompage d'El-Harrach, et 30 % qui arrivent gravitairement dans un collecteur de Bâba Ali.

Tableau III.1 : Capacité de traitement et débit moyen de la STEP de Baraki

<i>Paramètre</i>	<i>Unité</i>	<i>Valeur</i>
Equivalent Habitant	E.H	900 000
Débit moyen journalier	m ³ /j	150 000
Débit moyen horaire - temps sec	m ³ /h	6 210
Débit moyen horaire diurne	m ³ /h	7 200
Débit moyen horaire nocturne	m ³ /h	5 580
Débit de pointe horaire - temps sec	m ³ /h	7 920
Débit de pointe horaire - temps de pluie	m ³ /h	15 840

Le bassin versant de l'Oued El-Harrach abrite 1 125 283 habitants répartis sur une vingtaine de communes. Ce bassin englobe les zones industrielles :

- d'Oued Smar (210 unités industrielles) ;
- d'El Harrach (53 unités industrielles) ;
- de Gue de Constantine ;
- de Dar el Baida, Eucalyptus, Birtouta, Oued Chebel,

En total, 300 unités industrielles déversent dans l'un des affluents de l'Oued sans aucun traitement préalable et qui représente en total 52 points de rejets identifiés

Les eaux brutes d'Oued El-Harrach et celles de Baba Ali arrivent dans deux collecteurs (un gravitaire et l'autre en refoulement) qui se rejoignent dans un regard placé à l'entrée de la station avant de passer au poste de relevage. La station reçoit donc les 2/3 d'eaux usées urbaines et 1/3 d'eaux usées industrielles, qui une fois traitées, seront déversées dans l'Oued El-Harrach et par la suite dans la mer.

III.1.2.2 Fonctionnement de la station

La station est conçue pour procéder à la décantation (5 à 6 h), au traitement physique suivi d'un traitement biologique achevé par une clarification et une désinfection au chlore. La chaîne de traitement est composée de deux lignes : une ligne d'eau (prétraitement mécanique et traitement biologique) et une ligne de boue (épaississeurs, digesteurs et conditionnement). Le temps de séjour global est de 12-15h. L'objectif de station est de réduire 90-95% DBO₅, 75-80% DCO et 90-95% MES.

La filière de traitement comporte ainsi en totalité et successivement :

- le **relevage des eaux entrant à la station**, comportant deux stations de relevages (PR1 et PR2).
- le **prétraitement mécanique** constitué de :
 - ✓ chenal d'échantillonnage et d'analyses,
 - ✓ dégrillage grossier mécanisé,
 - ✓ dégrillage fin mécanisé,
 - ✓ canal de by-pass général de la station,
 - ✓ ouvrage de dessablage et déshuilage,
- le **traitement biologique** constitué de :
 - ✓ deux bassins d'aération avec aération de fond au moyen des turbocompresseurs,
 - ✓ quatre décantations secondaires circulaires avec ouvrage de pompage des boues en excès et de recirculation des boues.
- la **ligne de boues** constituée de :
 - ✓ deux épaississeurs de boues,
 - ✓ trois digesteurs de boues,
 - ✓ système de chaufferie formé par 02 chaudières et 02 échangeurs de chaleur,

- ✓ traitement de biogaz formé d'un gazomètre et une torchère,
 - ✓ 06 lignes de déshydratation mécanique des boues digérées,
 - ✓ 02 Silos de stockage en variance un aire de stockage des boues déshydratées.
- le **rejet des eaux traitées** : Les eaux traitées sont rejetées dans un milieu récepteur, caractérisé par un oued et créant un cours d'eau qui déverse directement dans la mer.

III.2 MATERIEL ET METHODES

III.2.1 Utilisation du chitosane dans le traitement des eaux de surface

III.2.1.1 Provenance des eaux utilisées dans l'expérimentation

Deux types d'eau ont fait l'objet de notre étude expérimentale :

- Une eau de synthèse à base de bentonite comme modèle d'eau turbide. C'est une eau potable de robinet du laboratoire en provenance de la station de traitement des eaux de Boudouaou.
- Une eau brute de barrages de Keddara (caractérisée par une faible turbidité initiale) et de Beni-Amrane (ayant une forte turbidité initiale).

III.2.1.2 Matériel

a) Verreries et appareillage

Outre du petit matériel (Béchers, pipettes, burettes, tubes Nesle, thermomètre, filtres et tamis) nous avons utilisé les appareils suivants :

- Agitateurs Magnétiques de type Stuart SB162,
- Turbidimètre : Turbidimètre HACH 2100N,
- pH - mètre : 691 METROHM,
- Balance analytique de marque DENVER INSTRUMENT,
- Spectrophotomètre de type : UV MINI 1240 Shimadzu.

b) Réactifs utilisés :

- Acide acétique (CH₃COOH),
- HCl, NaOH,
- Acide sulfurique, acide ascorbique,
- Hydroxyde d'ammonium,

- Sulfate d'aluminium,
- Polyélectrolyte (polyacrilamide anionique),
- Eau distillée, solution tampon,
- Chitosane de Sigma ® (Chitosan from crab shells) référence : C3646,
- Bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia, Algérie),
- Solution d'E.D.T.A N/50 ($C_{10} H_{14} N_2 Na_2 O_8 \cdot 2 H_2O$),
- Noir érichrome, Murexide,
- Solution d'érichrome cyanine,
- NaOCl eau de javel,
- Thiosulfate de sodium,
- DPD : sulfate de N, N – diéthylphénylène-1.4 diamine.

c) Coagulants, aide coagulant et polyélectrolytes

Le chitosane est le principal coagulant utilisé dans notre étude. Il a été utilisé comme coagulant primaire et comme aide coagulant. Le chitosane utilisé est extrait des carapaces de crabe, provenant de la compagnie Sigma, sous forme de flocons de couleur jaunâtre. A l'exception des caractéristiques physico-chimiques données dans le tableau (III.2), la performance de ce biopolymère en tant que coagulant flocculant, ainsi que ses principales caractéristiques telles que, le poids moléculaire, le degré de désacétylation, la stabilité, la surface spécifique, le contenu en groupe amine, le pourcentage en azote et le nombre de groupements acétyles sur sa chaîne polymérique, n'ont pas été fournies par la compagnie.

Un autre coagulant, en l'occurrence l'alun (sulfate d'aluminium, $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$), a été employé. Un polyélectrolyte synthétique a été également utilisé dans cette étude.

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du chitosane utilisé

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Taille de particules	Moyenne
Pourcentages d'humidité	Inferieur à 10 %
% de cendre (base sèche)	Inferieur à 10 %
Couleur	Clair, jaune blanchâtre
% de désacétylation	Supérieur à 85 %

d) Caractéristiques de la bentonite

La bentonite a été utilisée lors de nos expériences comme source de turbidité pour l'eau de synthèse. La bentonite est un aluminosilicate de calcium, de sodium, de magnésium, et de fer hydraté couramment utilisé comme aide-coagulant dans le traitement de l'eau. Elle améliore les propriétés de décantation des floccs et permet d'augmenter l'efficacité de la coagulation. Elle agit également comme adsorbant. La bentonite possède une faible charge négative grâce à laquelle les floccs sont regroupés pour produire des floccs plus volumineux, plus lourds et plus résistants et qui décantent plus rapidement.

La création d'une eau chargée avec de la bentonite nous permet d'examiner l'enlèvement de la turbidité par le chitosane d'où l'intérêt de cette argile pour nos expériences. Son état finement broyé lui confère un emploi facile et une aire spécifique importante. La granulométrie des particules de la bentonite brute possède un diamètre inférieur à 1 mm. la composition chimique indiquée au tableau (III.3), révèle son caractère montmorillonitique qui permet de la classer parmi les argiles gonflantes. A l'état naturel, cette bentonite présente un pH basique probablement dû à la présence de feldspath potassique et calcosodique. Sa conductivité électrique relativement faible est due à son caractère basique faible. Dans la plupart des eaux neutres, la dispersion des particules suspendues est stable, ce qui rend difficile leur élimination par une simple décantation.

Les expériences ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel situé à Maghnia (extrême Ouest Algérien). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Analyse chimique de la bentonite utilisée (Bouras, 2003)

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
% en poids	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF : perte au feu à 900 °C.

III.2.1.3 Méthodes

III.2.1.3.1 Préparation des échantillons d'eaux

a) Préparation de l'eau de synthèse à base de bentonite

La bentonite a été moulue et tamisée. La fraction tamisée au dessous de 250 µm a été maintenue pour les essais. Les suspensions initiales ont été mélangées à des vitesses équivalentes à 500 rpm et durant une période de 5 minutes. Ces suspensions ont été laissées,

par la suite, en décantation pendant 20 minutes. Cette opération est suivie d'une filtration du surnageant permettant l'enlèvement des grandes particules non-suspendues. Van et al. (1995) ont rapporté que la bentonite a un potentiel Zêta négatif pour l'eau du robinet.

La simulation de la coagulation floculation par un Jar test a été effectuée en utilisant des échantillons d'eau du robinet mélangés avec la bentonite à différentes concentrations, à savoir, 10 - 100 et 300 mg par litre d'eau.

b) Préparation des échantillons d'eau brute de barrages

Pour l'eau de Keddara, les échantillons ont été prélevés directement du laboratoire de contrôle de la station de traitement possédant un système d'apport d'eaux provenant des différentes étapes de traitement.

Concernant l'eau de Beni-Amrane, les échantillons ont été prélevés directement de la retenue de Beni-Amrane et rapportés au laboratoire dans des jerricans de 25 litres.

c) Préparation des coagulants et aide-coagulants

Le chitosane a été dissous dans l'acide acétique et dans l'HCl, sous agitation lente 50 tours par minutes pendant une heure, à la température ambiante. Les proportions adoptées sont les suivantes : 100 mg de chitosane/1 ml d'acide acétique 80 % masse/masse complété à 100 ml par de l'eau déminéralisée. Chaque 1 ml de la solution correspond à 1 mg de chitosane.

Quant à l'alun (sulfate d'aluminium), il a été employé comme suit : 1 gramme d'alun a été dissous dans 100 ml d'eau distillée sous agitation. Après dissolution, 4 ml de la solution obtenue a été ajouté à 96 ml d'eau distillée. Chaque 1 ml de la solution obtenue correspond à 10 mg d'alun.

Les adjuvants de floculation utilisés lors des expériences sont des polymères synthétiques (polyélectrolytes anioniques) de masses moléculaires et de densités de charges élevées. Les solutions-mères ont été préparées en raison de 0,5 mg de polymère dissoute dans 100 ml d'eau distillée sous agitation. Chaque 1 ml de la solution obtenue correspond à 0,05 mg de polyélectrolyte. Les solutions de chaque série d'expériences ont été préparées le jour même en raison de son court temps de conservation en milieu aqueux (3 jours).

III.2.1.3.2 Tests de coagulation floculation (Jar Test)

Deux paramètres nécessitent une attention particulière lors du dimensionnement d'un traitement de coagulation floculation : les quantités de réactifs à ajouter et les vitesses d'agitation du milieu réactionnel. Ces valeurs ne peuvent être déterminées que de façon empirique par des essais sur échantillons en laboratoire. La détermination de ces grandeurs en laboratoire est réalisée par le biais d'un Jar test.

Pour notre étude, nous avons utilisé six Béchers à fond plat de 1 litre sur le flocculateur du laboratoire. Les Béchers sont agités de façon identique. Les agents flocculants sont introduits à des doses croissantes et mélangés rapidement à 200 rpm durant 3 minutes. Ce type d'agitation permet d'assurer de très bonnes diffusion des flocculants et déstabilisation des colloïdes. La floculation est réalisée à une vitesse (plus lente) de 30 rpm durant 20 minutes, afin de favoriser la mise en contact des particules contiguës et d'éviter de briser les floccs ainsi formés. Enfin, nous laissons décanter ces floccs durant une période de repos de 10 à 120 minutes. Lors de l'arrêt de l'agitation, les pales ont été rapidement retirées pour ne pas gêner la décantation des floccs. Un volume constant de 50 à 100 ml du surnageant a été prélevé par siphonage suite aux essais de coagulation floculation décantation dans chacun des béchers. Les prélèvements ont été faits d'une manière vigilante de telle sorte d'écartier toute impureté de l'eau clarifiée. L'efficacité du traitement a été appréciée visuellement et analytiquement à travers la mesure de la turbidité résiduelle, l' UV_{254nm} , le pH, la dureté et l'alcalinité totale.

Pour chaque série d'essais de coagulation floculation, un témoin a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales et opératoires. Ce témoin était constitué de 1 litre d'eau potable ou brute de barrages ayant les mêmes caractéristiques des eaux à traiter.

III.2.1.3.3 Conditions opératoires fixes

Le régime de mélange (vitesse et temps de mélange) a été maintenu constant pour toutes les expériences. Les essais de coagulation floculation ont été effectués à la température ambiante (entre 20 et 25 °C). Ce maintien de la température est très important, puisque la variation de celle-ci peut influencer le comportement des coagulants et des adjuvants de floculation de même que la sédimentation.

III.2.1.3.4 Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques employées pour les paramètres mesurés, ont été réalisées selon la 19^e édition de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 1995) et sont présentées dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : Méthodes analytiques

<i>Paramètre</i>	<i>Méthode analytique</i>	<i>Instrument</i>
pH	Electrochimie	pH-mètre 691 METROHM
Turbidité	Nephelométrie	Turbidimètre HACH 2100N
Absorbance à 254nm	Spectrophotométrie	UV MINI 1240 Shimadzu
Alcalinité totale	Titrimétrie	***
Dureté	Colorimétrie	***
Demande et rémanence en chlore	Colorimétrie	***
Aluminium résiduel	Spectrophotométrie	UV MINI 1240 Shimadzu

III.1.1.3.5 Protocoles expérimentaux

Dans le but d'étudier la performance du chitosane en tant que coagulant primaire pour l'enlèvement de la turbidité, une eau de synthèse à base de bentonite a été utilisée. Des essais de coagulation floculation décantation utilisant un Jar Test ont été réalisés sur une eau de robinet mélangée à des concentrations de 10, 100 et 300 mg/l de bentonite. Lors de ces essais, des doses croissantes du chitosane (0,05 à 2 mg/l par pas de 0,05) ont été ajoutées à la solution de bentonite. La performance du chitosane a été étudiée en modifiant le pH initial de la solution à traiter ainsi que la dose du chitosane appliquée, pour différentes charges de bentonite et différents temps de décantation (10, 15, 30, 60 et 120 minutes).

L'efficacité du chitosane comme coagulant primaire pour l'élimination de la turbidité des eaux brutes de barrages a été également examinée. A l'aide du Jar test, les essais de coagulation floculation sur des échantillons d'eaux brutes provenant des deux barrages (Keddara et Beni-Amrane) ont été réalisés. Le chitosane comme coagulant primaire a été ajouté à des doses de 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3 mg/l pour l'eau de Kaddara, et de 0,1 à 9 mg/l par pas de 0,1 pour l'eau de Beni-Amrane

L'impact du solvant acide pour la dissolution du chitosane sur son efficacité, a été également vérifié. Deux solvants ont fait l'objet de nos essais. Il s'agit de l'acide acétique et

l'HCl. La couleur des solutions obtenues ainsi que leur stabilité, à travers le temps, ont été appréciées visuellement durant une période de quatre semaines après leur préparation.

L'effet du pH initial sur la performance du chitosane a été également étudié. Nous avons varié, pour ce faire, le pH des solutions à traiter de 4 à 9 par pas de 1.

D'autres Jar test ont été effectués, afin d'étudier la capacité du chitosane utilisé comme aide-coagulant en conjonction avec l'alun, ajoutés séparément, en vue de réduire la turbidité des eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane. La concentration initiale de l'alun a été variée de 10 à 60 mg/l par pas de 10. Pour chaque concentration d'alun, nous avons appliqué des doses croissantes du chitosane allant de 0,05 à 0,4 mg/l par pas de 0,05. Le pH initial des eaux mélangées a été fixé à 7.

Une étude comparative de l'efficacité du chitosane comme biopolymère et celle du traitement conventionnel (alun et le polyélectrolyte synthétique) pour l'enlèvement de la turbidité des eaux de Keddara et Beni-Amrane, a été réalisée lors de nos travaux expérimentaux. Différentes doses (10, 20, 30, 40, 50 et 60 mg/l) de la solution de sulfate d'aluminium ont été ajoutées aux eaux brutes (Keddara et Beni-Amrane). Après agitation rapide, des doses de 0,15 à 1mg/l du polyélectrolyte ont été injectées dans la même eau.

III.2.2 Utilisation du chitosane dans le conditionnement et déshydratation des boues

Cette partie de ce chapitre est consacrée aux matériels et méthodes utilisés, à la caractérisation de la boue, à la description de la stratégie de conditionnement et de déshydratation de la boue, à l'équipement servant à la filtration de la boue et aux différentes méthodes analytiques. L'efficacité du chitosane pour le conditionnement des boues urbaines a été comparée à celles des autres polymères habituellement utilisés (Sedipur CF802, Sedipur AF400, Sedipur NF102 et EMO).

III.2.2.1 Provenance des boues

La station d'épuration des eaux usées de la région de Baraki est située dans une zone peu industrialisée. Les eaux provenant à la station sont majoritairement domestiques. A cet effet, les boues issues de cette station sont des boues urbaines.

Dans le but d'améliorer la siccité de la boue, nous avons fait le choix d'en prélever après l'étape d'épaississement, afin de la conditionner et de la déshydrater au laboratoire. La

boue liquide se conserve relativement bien pendant une à deux semaines au réfrigérateur à 4 °C.

III.2.2.2 Matériels

Nous avons utilisé des Béchers, pipettes, burettes, tubes Nesler, filtres, et des tamis comme petit matériel. Le gros matériel consiste en :

- un agitateur magnétique de type Stuart SB162,
- un turbidimètre : HANNA INSTRUMENTS modèle HI 88703,
- un pH-mètre : 691 METROHM,
- une balance analytique de marque DENVER INSTRUMENT,
- un flocculateur (Jar Test) de marque: Janke et Hunkel,
- une cellule de filtration sous pression conçue au laboratoire pour la mesure de la RSF,
- un conductimètre de type WTW modèle LF318/SET,
- une étuve de marque Nuve,
- un four de marque Nuve,
- un spectrophotomètre de type UV/Visible de type UV MINI 1240 Shimadzu,
- une centrifuge de marque : TOMOS 3-18R,
- un bloque chauffant,
- un compresseur,
- un minéralisateur et un dessiccateur.

III.2.2.3 Méthodes

III.2.2.3.1 Echantillonnage des boues utilisées

L'échantillonnage a été fait au niveau du bassin de stabilisation avec un Bêcher en plastique muni d'une tige en bois. La boue est transportée dans des jerricans et stockée à 4 °C pour un maximum de 3 jours, afin de réduire l'effet du changement de la composition biochimique. Avant les essais, un échantillon de 500 ml de boue a été laissé à la température ambiante du laboratoire pour une acclimatation.

III.2.2.3.2 Méthodes de caractérisation de la boue

a) Détermination des paramètres organiques

Matières sèches (MS) : Cette mesure s'effectue par la mise en place de l'échantillon dans une étuve à 105 °C durant 24 h. Connaissant la masse initiale et la masse finale après perte d'eau, la teneur en matières sèches est calculée (Lassée, 1985).

Calcul de la siccité (Sc) : La siccité est le pourcentage de matière sèche. En effet, une boue avec une siccité de 10% correspond à 90% d'eau, d'où l'équation de la siccité suivante (Lassée, 1985) :

$$Sc (\%) = \left(1 - \frac{MH-MS}{MH} \right) . 100 \quad (III.1)$$

avec :

MH : masse d'échantillon humide ;

MS : masse d'échantillon sèche (à 105 °C jusqu'à poids constant).

L'objectif recherché apparait immédiatement. Il s'agit de réduire la masse de la boue par élimination de la plus grande quantité d'eau possible.

Teneur en matières volatiles (MV) : Le résidu sec obtenu lors de la mesure de la matière sèche est broyé et porté pendant 2 heures dans un four à moufle à 550 °C. Connaissant la masse initiale et la masse finale, la teneur en matières volatiles rapportées à la matière sèche est calculée. Pour la majorité des boues, la détermination des matières volatiles est une évaluation approchée de la matière organique (Lassée, 1985).

Matières en suspension (MES) : La séparation des MES de la boue se fait par centrifugation. L'échantillon est mis en rotation à grande vitesse. L'application de la force centrifuge sur les particules solides permet de les rassembler dans le fond du tube sous forme d'un culot. Ce dernier sera lavé puis récupéré et mis à sécher à 105 °C. Le résidu sec est ensuite pesé par la suite. Il correspond aux MES contenues dans l'échantillon (Lassée, 1985).

Dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) : La mesure de demande chimique en oxygène (DCO) est réalisée sur les boues brutes et sur le surnageant et le filtrat, selon la méthode normalisée NF T 90 101 (1988). La matière organique est oxydée, en milieu acide (H_4SO_4) et en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4), par le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), introduit en excès. Après deux heures de chauffe à 150 °C, la DCO est déterminée par dosage en retour : l'excès de bichromate de potassium est déterminé à l'aide d'une solution de fer ferreux et d'ammonium (sel Mohr à 0,25 N) par dosage colorimétrique, avec la ferroïne comme indicateur coloré.

La mesure de la DCO est destinée à quantifier la pollution d'effluents solubles peu concentrés. La gamme de mesure est de 50 à 750 mg O_2 /l. Pour se rapprocher le plus possible de ces conditions, les boues brutes sont diluées 20 à 200 fois. La densité optique de

l'échantillon est obtenue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 610 nm (Rejsek, 2002).

Carbone organique : La matière organique est oxydée à chaud par le mélange sulfochromique, selon la méthode Anne, et le sulfate de chrome formé est dosé par colorimétrie à l'auto analyseur. La prise d'essai nécessaire pour le dosage colorimétrique est de 0,5. La lecture de la densité optique au spectrophotomètre se fait à une longueur d'onde de 630 nm (Rejsek, 2002).

pH : Le pH est mesuré sous agitation magnétique à l'aide d'un pH-mètre.

b) Détermination des paramètres minéraux

Les boues ont été caractérisées selon le protocole d'analyse proposé par Rejsek (2002).

Conductivité : La conductivité électrique est mesurée par un conductimètre. Elle est exprimée en $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Azote total : Les composés azotés présents dans les boues sont oxydés en nitrates par une solution alcaline de persulfate à l'autoclave (120 °C). Ensuite, les nitrates sont dosés par la méthode de salicylate de sodium. Ils donnent du paranitro-salicylate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique à une longueur d'onde de 415 nm. La concentration de l'azote total est déterminée à partir d'une gamme étalon de KNO_3 à des concentrations comprises entre 0,5 et 5 mg/l de NO_3 .

Ions ammoniums (norme NFT 90-015) : Les ions ammoniums sont dosés par la méthode d'indophénol. En milieu alcalin et en présence de nitroprussiate de sodium comme catalyseur, ils réagissent avec le phénol l'hypochlorite de sodium, et forment le bleu d'indophénol susceptible d'un dosage colorimétrique. La lecture de la densité optique au spectrophotomètre se fait à une longueur d'onde de 630 nm. La concentration des ions ammoniums est déduite à partir d'une gamme étalon d'une solution de NH_4Cl à des concentrations comprises entre 1 et 10 mg/l de NH_4^+ .

Nitrite (norme NFT 90-013) : Les nitrites sont dosés par spectrophotométrie ; il s'agit de la méthode de Shinn : réaction de diazotation entre les nitrites et le réactif amino-4benzène sulfonamide en présence d'acide orthophosphorique. Le diazoïque formé donne un complexe

rose avec le dichlorhydrate de N-naphtyl-1 diamino-1,2 éthane qui possède un maximum d'absorption à 540 nm.

Nitrate (norme NFT 90-045) : Les nitrates sont dosés par spectrophotométrie à l'acide sulfosalicylique, en présence de salicylate de sodium et après traitement en milieu alcalin. Les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune, pouvant être mesuré par colorimétrie. En même temps que le réactif alcalin, on ajoute du sel disodique de l'acide éthylènediamine-tetra-acétique pour empêcher la précipitation des sels de calcium et de manganésium. L'addition d'azoture de sodium vise à neutraliser l'interférence des nitrites.

Phosphate total (norme NF EN 1189) : Les ions phosphates réagissent en solution acide avec les ions molybdates et antimoinés pour donner un complexe de phosphore molybdate d'antimoine. Celui-ci est réduit par l'acide ascorbique en bleu de phosphore molybdène. La mesure de l'absorbance de ce complexe se fait à 890 nm.

c) Détermination des paramètres organoleptiques

Mesure de la turbidité : La turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre. Elle correspond à la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de particules en suspension ou des matières colloïdales. Elle se mesure en faisant passer un faisceau lumineux à travers l'échantillon à tester. La turbidité est déterminée en mesurant la lumière qui est diffusée par les particules en suspension ou les matières colloïdales. Les mesures ont été réalisées sur le surnageant après centrifugation des boues et sur le filtrat après filtration. La gamme de mesure est comprise entre 0,1 et 2 000 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) (Rejsek, 2002).

Les mesures du pH et de la turbidité permettent de contrôler le bon fonctionnement du procédé de coagulation floculation, et de comprendre et répondre à un éventuel dysfonctionnement.

III.2.2.3.3 Conditionnement des boues

Le conditionnement chimique des boues est une étape clé de tout processus de concentration des solides. Il consiste à ajouter des réactifs chimiques dans la boue, afin d'assembler les particules colloïdales dispersées en floccs plus gros, ce qui facilite d'autant la séparation solide-liquide.

Les deux principaux objectifs visés dans cette étude sont de montrer la performance du chitosane à titre de floculant, pour le conditionnement des boues urbaines, et de déterminer les conditions opératoires optimales de conditionnement et de déshydratation de telles boues.

a) Préparation des floculants

Dans ce travail, nous avons conditionné la boue avec deux sortes de coagulants floculants :

Des polymères et copolymères d'acrylamide de charges variables et de masses moléculaires élevées, offerts par la société BASF (Allemagne). Leurs propriétés sont regroupées dans le tableau (III.5).

Tableau III.5 : Caractéristiques des floculants utilisés (Degérmont, 2005)

Floculant	Sedipur CF802	SedipurAF400	SedipurNF102
Abréviation	Sed CF802	Sed AF400	Sed NF102
Caractère ionique	Cationique	Anionique	Non-ionique
Poids moléculaire (dalton)	Haut (250000-million)	Très haut (5-10 millions)	Très haut (15 millions)

Un polymère de nature cationique utilisé par les exploitants de la station d'épuration de Baraki.

Un biopolymère (le chitosane) fourni par SIGMA-ALDRICH : C3646-256. Il est sous forme solide de couleur beige et de viscosité de 100 Pa.s. Son degré de désacétylation est supérieur à 75%.

La préparation de la solution de polymère s'effectue suivant quatre phases successives : la dispersion, l'hydratation, la dissolution et la maturation. La dispersion permet d'éviter la formation de blocs de polymère insolubles. Pour ce faire, le polymère est soumis à un fort cisaillement. L'étape d'hydratation aboutit à la formation d'un gel. Le gel hydraté se dissout ensuite sous l'effet de l'agitation et les chaînes de polymère se déploient entièrement pendant la maturation. La solution de polymère ne doit pas être trop visqueuse afin de faciliter le mélange avec la boue (IAP, 1986). Les solutions sont préparées à 5 g/l (Azize et al., 2005). La durée de vie d'une solution est estimée à 7 jours, délai au-delà duquel, son efficacité est altérée (IAP, 1986). L'agitation est assurée par un agitateur magnétique.

Le chitosane a été dissous dans l'acide acétique sous agitation à la température ambiante. Les proportions adoptées sont les suivantes : 100 mg de chitosane/1 ml d'acide acétique 80 % masse/masse complété à 100ml par l'eau déminéralisée (Zemmouri, 2008).

b) Méthodologie de conditionnement de la boue (floculation)

Le choix du produit de conditionnement et de sa dose repose sur des essais d'optimisation en laboratoire. Relativement, peu de données quantitatives sont disponibles sur le conditionnement des boues en raison de leur complexité et de leur variabilité, et seules des méthodes d'optimisation classique ou par balayage systématique des domaines de variation de chacun des paramètres opératoires étudié sans tenir compte de l'interaction entre les différents paramètres.

Si les processus chimiques sont importants (nature du réactifs, dose, etc.), le protocole (type d'agitation, vitesse, mode d'habitation du polymère, etc.) selon lequel le réactif est mélangé à la boue, est également déterminant. En effet, la taille des floes va être modifiée avec la variation du taux de turbulence et cisaillement dans le mélangeur.

c) Stratégie de conditionnement

Le conditionnement des boues a été assuré par la floculation utilisant un Jar test (floculateur) ayant six rampes. La floculation de la boue s'effectue dans des Béchiers de 100 ml mélangée à des solutions contenant des doses croissantes du coagulant. Le mélange subit une forte agitation à 140 rpm pendant 20 secondes. La vitesse d'agitation est réduite à 28 rpm pendant 2 minutes.

III.2.2.3.4 Méthodologies de déshydratation de la boue

a) Centrifugation

Cette méthode permet de définir d'une part, la performance de cette technique et d'autre part, le choix et le dosage optimal du système de conditionnement qui a été choisi dans cette étude.

Les essais consistent à centrifuger la boue conditionnée dans une centrifuge de laboratoire, avec des conditions opératoires représentatives des conditions industrielles. Ces essais consistent, également à mesurer la siccité obtenue et la turbidité du surnageant récupéré. La boue a été centrifugée à 3000 rpm pendant 2 minutes (Lassée, 1985).

b) Filtration sous pression

Une cellule de filtration sous pression normalisée (AFNOR, 1981) décrite ci-après a été spécialement réalisée pour les essais de déshydratation.

Description de la cellule de filtration : La cellule de filtration, en acier inoxydable et de forme cylindrique, est composée de quatre parties distinctes : le piston, le corps de la cellule, l'entonnoir et le couvercle (Figure III.3). Le piston est un cercle en bois de diamètre de 68 mm et de hauteur 2 cm. Le milieu filtrant (toile ou papier filtre) est disposé sur cette partie amovible. Le corps de la cellule est un cylindre creux dont le diamètre intérieur et la hauteur valent respectivement 70 mm et 130 mm.

Le couvercle possède un seul orifice destiné à l'injection de l'air sous pression. La fixation du corps avec l'entonnoir, et du couvercle au corps, est assurée par deux fois quatre vis. L'étanchéité entre le corps et le couvercle d'une part, et le corps et le socle d'autre part, est garantie par deux joints en caoutchouc. L'air comprimé est fourni par un compresseur. Le papier filtre utilisé est de porosité de 0,45 μm .

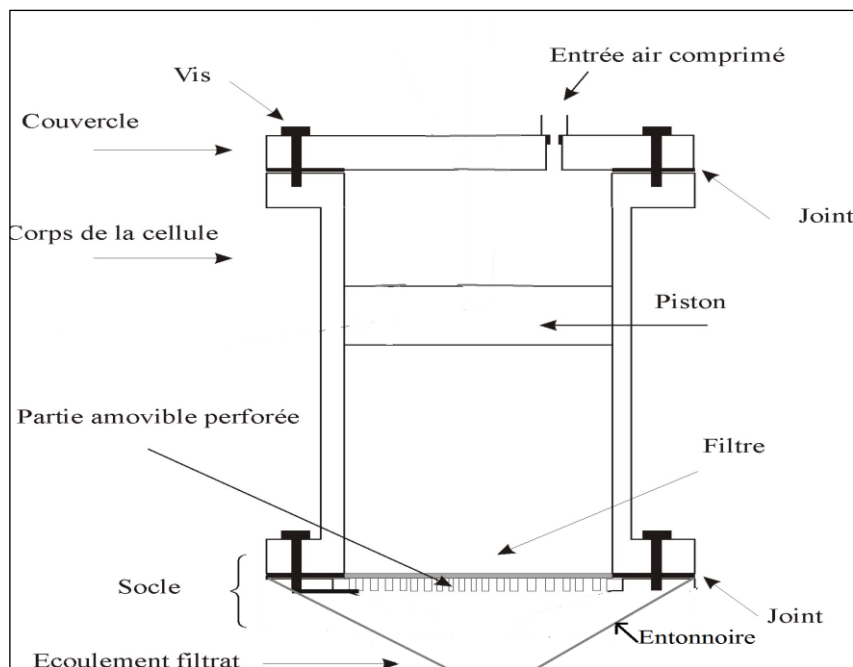


Figure III.3 : Cellule de filtration sous pression

Méthodologie de filtration : Après la mise en place du filtre, le corps de la cellule est fixé hermétiquement sur l'entonnoir. La suspension de boue est ensuite transférée dans la cellule de filtration immédiatement après la floculation. Le piston est introduit dans la cellule jusqu'au niveau de la solution. Le couvercle est mis en place avant d'appliquer la pression adéquate. Pendant la mise en place du piston, un certain volume de filtrat peut s'écouler sous l'effet de la gravité. Il s'agit du volume d'égouttage. De manière à pouvoir comparer les essais, la durée de filtration a été fixée à une heure (Lee et Liu, 2001). Ce temps permet d'atteindre des siccités comparables à celles des unités de filtration réelle.

III.2.2.4 Traitement des résultats

Les expériences sont traitées sur deux plans différents. La caractérisation du gâteau fournit des informations sur la performance de la déshydratation (siccité). D'autre part, l'analyse des données de filtration permet de déterminer deux grandeurs caractéristiques de la boue : la résistance spécifique à la filtration (RSF) et le coefficient de compressibilité (σ) (Özacar et Sengil, 2000). L'obtention de ce dernier nécessite de travailler sous différentes pressions.

III.2.2.4.1 Détermination de la résistance spécifique à la filtration (RSF ou α)

La grandeur α se définit comme étant la résistance qu'offre à la filtration (ou cheminement du filtrat) une quantité de gâteau déposé sur 1 m² de surface filtrante et contenant un 1 kg de produit sec. C'est en fait un paramètre qui relève uniquement des propriétés physiques de la matière à filtrer (Léonard, 2002).

L'intérêt de la détermination de la RSF est double. Premièrement, la RSF permet d'évaluer l'efficacité du conditionnement. En effet, une filtration est d'autant plus rapide que la résistance spécifique est faible. Une boue brute, non floculée, crée une résistance élevée, comprise entre 10¹⁴ et 10¹⁵ m/kg (Degremont, 1989 ; Kopp et al., 2001).

La stratégie de conditionnement a pour but la réduction de la résistance spécifique à la filtration en jouant sur le choix du floculant et sur son dosage. Deuxièmement, la RSF est utilisée lors des calculs de dimensionnement des filtres industriels. Son principe repose sur le processus de filtration régi par des lois telles que :

a) Loi de Darcy : Le débit de filtrat dV/dt par unité de surface est proportionnel à la pression appliquée P et inversement proportionnel à la viscosité dynamique μ du fluide.

b) Méthode de CARMAN : Partant de la formule de Poiseuille pour la vitesse d'écoulement d'un fluide en capillaire, Carman a établi l'équation générale (III.2) de filtration donnant le débit (en cm³/s), pour une surface filtrante S (en m²), sous une pression P (en Pa) (Boeglin, 1970) :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu C \alpha}{2 P S^2} V + \frac{\mu R_m}{P S} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

t : temps (sec) nécessaire au bout duquel un volume V (m³) de filtrat est extrait d'un volume défini de boue ;

V : volume du filtrat au bout du temps t (m³) ;

μ : viscosité dynamique de la boue (Pa.sec) ;

α : résistance spécifique à la filtration (m.kg⁻¹) ;

C : masse déposée (teneur en solide) par unité de volume du filtrat (kg.m⁻³) ;

S : surface de filtration (m²) ;

P : Pression en Pascal (Pa) ;

R_m : résistance de la membrane (m⁻¹).

En négligeant la résistance R_m du medium filtrant (de la membrane) devant la résistance spécifique à la filtration α, l'expression (III.2) devient (Boeglin, 1970) :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu C \alpha}{2 P S^2} V \quad (\text{III.3})$$

Lors d'une filtration à pression P constante, il existe une relation linéaire entre le rapport 'temps de filtration sur le volume de filtrat' t/V et le volume de filtrat V. Cette relation est appelée droite de Carman.

La pente de la droite permet la détermination de la résistance à la filtration α, alors que le terme indépendant, dans l'équation (III.2), inclut la contribution de la pré-couche et du support.

Expérimentalement, les graphes t/V en fonction de V -le volume d'égouttage étant soustrait- comportent généralement une partie linéaire, correspondant à la droite de Carman, qui est suivie par une seconde phase pendant laquelle la pente augmente asymptotiquement (Figure III.6).

Cette seconde partie correspond en fait à la compression ou à la consolidation du gâteau. Le volume de liquide atteint à l'asymptote permet de calculer la siccité limite, correspondant à la performance limite théorique de la filtration.

Soit b la pente de la droite (Figure III.4), on aboutit donc à :

$$\alpha = \frac{2 b P S^2}{\mu C} \quad (\text{III.4})$$

L'obtention de cette expression est basée sur l'application de la loi de Darcy pour l'écoulement du filtrat. On pose l'hypothèse que le gâteau peut être assimilé à un lit de petites particules et que la résistance à l'écoulement est provoquée par le frottement du liquide à la surface des particules (Boeglin, 1970).

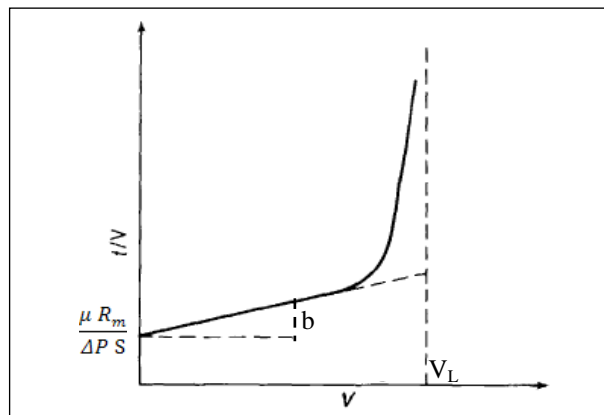


Figure III.4 : Graphe t/V en fonction de V montrant l'existence d'une zone linéaire, suivie par une zone de pente croissante (Boeglin, 1970)

III.2.2.4.2 Détermination du coefficient de compressibilité

Ce coefficient est défini comme étant la dépendance exponentielle entre la résistance spécifique à la filtration et la pression de filtration (Lassée T3, 1985). Il caractérise la façon dont la perméabilité du gâteau filtrant diminue par tassement sous une augmentation de la pression appliquée, en permettant de juger de l'utilité d'application de pressions élevées, dans la mesure où le coefficient de compressibilité (σ) est fonction de la pression P suivant la relation (III.5) :

$$\alpha = \alpha_0 P^\sigma \quad (\text{III.5})$$

avec α_0 est une constante.

La valeur du coefficient de compressibilité σ est définie graphiquement (Figure III.5) par la pente de la droite donnant la variation du $\log \alpha$ en fonction du $\log P$, suivant la relation (Boeglin, 1970) :

$$\log \alpha = \sigma \log P + \log \alpha_0 = \sigma \log P + \text{constante} \quad (\text{III.6})$$

Les boues sont dites peu compressibles lorsque σ est inférieur à 0,8 et compressibles pour des valeurs de σ comprises entre 0,8 et 1 (Lassée, 1985).

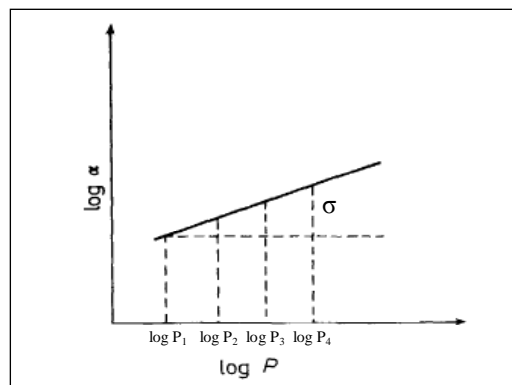


Figure III.5 : Variation de la RSF en fonction de la pression appliquée (Boeglin, 1970)

CHAPITRE IV

UTILISATION DU CHITOSANE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE

Dans ce chapitre, nous présentons, analysons, interprétons et discutons les résultats expérimentaux relatifs à l'utilisation du chitosane dans le traitement des eaux de surface. Ces dernières consistent en les eaux brutes de barrages (Keddara et Beni-Amrane) et de synthèse à base de bentonite.

IV.1 UTILISATION DU CHITOSANE DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU DE Synthèse

Des essais expérimentaux ont été menés pour évaluer la faisabilité et l'efficacité de l'utilisation du chitosane pour la coagulation d'une suspension de synthèse contenant des particules de bentonite (Rojas-Reyna et al., 2010). La performance de la coagulation floculation utilisant le chitosane a été par conséquent, systématiquement étudiée pour différents dosages du coagulant, pH, concentration de la bentonite et temps de décantation.

IV.1.1 Corrélation entre la turbidité et la matière en suspension (MES)

La corrélation entre la turbidité et la matière en suspension (MES) est présentée à la figure (IV.1). Elle consiste en la variation de la turbidité en fonction de la concentration de la bentonite. La turbidité augmente linéairement avec la concentration de la bentonite.

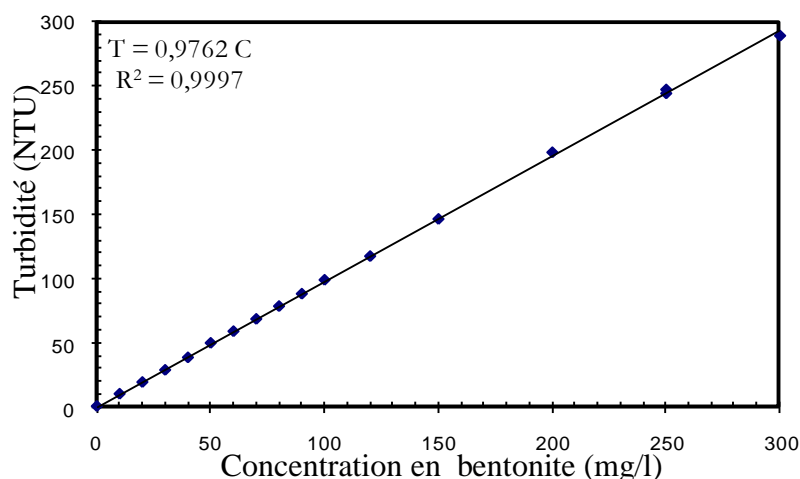


Figure IV.1 : Turbidité en fonction de la concentration de la bentonite

Le mélange des fines particules de la bentonite à l'eau du robinet, induit un détachement de celles-ci, suite à leur forte hydratation. La dispersion de la bentonite a libéré des particules colloïdales très fines. Ces dernières restent en état de suspension et ne peuvent être retirées de la dispersion même par l'ultracentrifugation. Des études spectroscopiques IR ont montré que les fines particules colloïdales qui sont restées dans la dispersion après ultracentrifugation sont, pour la plupart, des montmorillonites. Elles représentent près de 10% de la charge initiale (après dissolution des feuilles octaédrales) (Kaufhold et al. 2008).

Les deux mécanismes soupçonnés de jouer un rôle important en matière de détachement de particules colloïdales de la bentonite, sont l'accroissement de la solubilité et

de la stabilisation du système colloïdal. Toutefois, la différence marquée de la suppression de SiO_2 entre le Na^+ et Ca^{2+} de la bentonite par rapport au faible effet du changement du pH, suggère que la délamination de montmorillonites causées par l'occupation du Na^+ , constitue le facteur le plus important du détachement des particules colloïdales au moins en cas de faible force ionique (Missana et al., 2003). Cinq charges initiales de la bentonite (10, 50, 100, 200 et 300 mg/l) ont été considérées cette caractéristique.

La décantation naturelle correspond à une sédimentation de la bentonite en absence de chitosane. La figure (IV.2) présente la variation de la turbidité résiduelle de la suspension de la bentonite à pH 8,3 en fonction du temps de décantation (de 10 à 120 min).

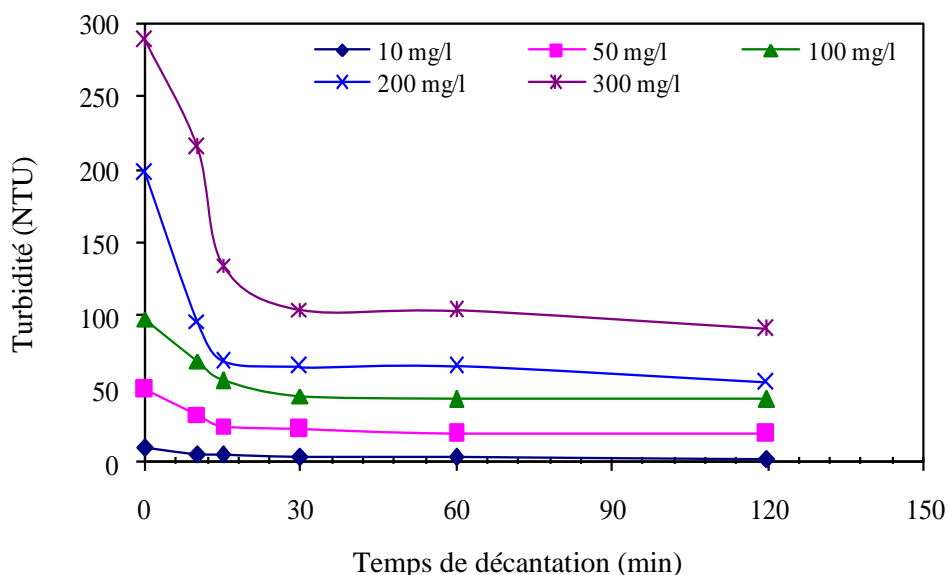


Figure IV.2 : Décantation naturelle de la bentonite

Nous remarquons une diminution rapide de la turbidité résiduelle jusqu'à l'obtention d'un palier constant, et ce pour toutes les concentrations utilisées de la bentonite. La durée de la diminution rapide est de 15 minutes pour les charges allant de 50 à 200 mg/l, et de 30 minutes pour la plus grande charge (300 mg/l). Notons que le palier constant augmente avec la concentration de la bentonite.

La décantation de la bentonite en suspension est favorisée par l'effet de la compression de la double couche des particules causées par l'existence des sels minéraux dissous dans l'eau (Rousey et al., 2005). Cependant, la décantation sans addition d'un coagulant n'accomplit pas l'objectif du traitement où la turbidité résiduelle doit être strictement inférieure à 10 NTU.

IV.1.2 Effet du pH initial sur la turbidité initiale

Plusieurs paramètres extérieurs peuvent influencer sur l'efficacité des flocculants dans le processus de la coagulation, dont le dosage et le pH sont les plus importants (Rojas-Reyna et al., 2010).

La turbidité, initialement fixée à 290 NTU correspondant à 300mg/l de bentonite, a été examinée en variant le pH de la solution de 4 à 9 ($\pm 0,1$) par pas de 1, et ce en absence et en présence du chitosane. Le pH de la solution a été ajusté par l'addition de 0,1 M de HCl ou 0,1 M de NaOH, avant l'addition du chitosane. Ces essais ont été effectués à température ambiante de 25 ± 1 °C. Les valeurs du pH initial (dénommé naturel) de la solution de la bentonite sont comprises entre 7,9 et 8,1 ; soit $8 \pm 0,1$.

a) En absence du chitosane

La caractéristique représentative de l'évolution de la turbidité résiduelle en fonction du pH de la solution de la bentonite est illustrée sur la figure (IV.3). Nous constatons que la turbidité augmente avec le pH.

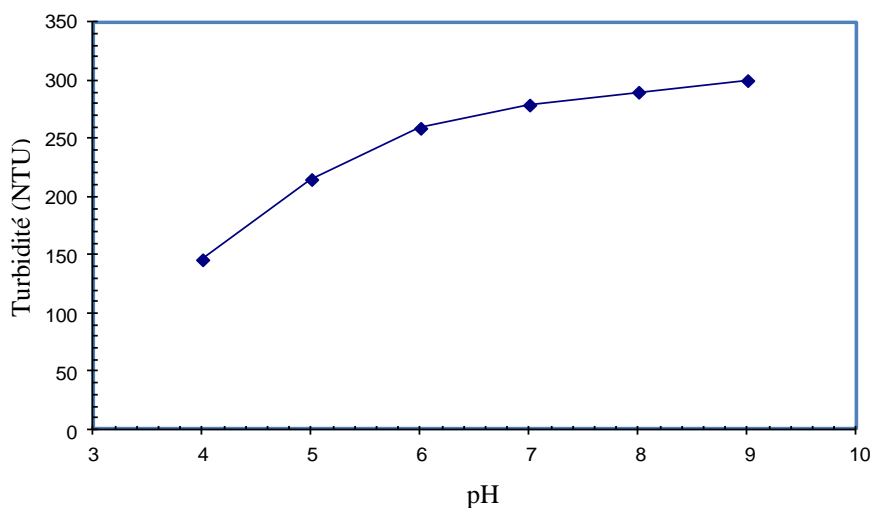


Figure IV.3 : Turbidité résiduelle en fonction du pH de la solution

Nous observons que la turbidité a tendance à diminuer d'autant que les pH tendent vers les pH acides et augmente légèrement pour les pH alcalins. A titre d'exemple, nous avons obtenu une diminution significative de la turbidité (de 290 à 146 NTU) pour pH 4, et une valeur légèrement supérieure (300 NTU) à pH 9.

Pour un pH plus élevé que le pH naturel, la variation de la turbidité, après une période d'hydratation (16 heures), est très minime et l'on observe une légère réduction pour la plupart des valeurs alcalines (290 NTU à pH 8 contre 300 à pH 9, soit une différence de 10 NTU entre les deux). Pour les valeurs de pH inférieur au pH naturel, l'écart entre les valeurs mesurées de la turbidité s'accroît avec la diminution du pH (soit une réduction de 50% à pH 4, et près de 26 % à pH 5 et seulement de 10% à pH 6).

Nous avons observé que la solution de bentonite, pour les pH 4 à 6, s'est éclaircie comparativement à l'aspect initialement blanchâtre de la solution. Pendant les essais effectués, nous avons remarqué que l'obtention de pH alcalin à partir du pH initial, avec l'ajout de la solution de NaOH, se produit rapidement (en moins de 30 secondes). Par contre la stabilisation des pH acides après ajustement avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 0.1 N n'est pas obtenue qu'après une durée de 10 à 15 minutes de traitement. Cette durée dépend de la valeur initiale du pH de la solution étudiée. Cette stabilisation à pH acide n'a lieu qu'après achèvement de la phase d'hydratation de la bentonite, et se produit rapidement pour un pH alcalin supérieur au pH naturel de la bentonite (Vlasova et al., 2007 ; Missana et al., 2003).

En milieu acide, les charges anioniques majoritaires de la bentonite sont neutralisées par les protons en solution très mobiles. Par contre, en milieu alcalin, les protons sont nettement moins mobiles et la charge négative y est maintenue, ce qui confère à la suspension une certaine stabilité qui s'affaiblit avec la diminution du pH (Kaufhold, Dohrmann, 2008).

Vlasova et al. (2007) imputent cette stabilité de la solution en milieu alcalin à la destruction des grands agrégats de la bentonite due à l'interaction de l'alcalin avec les autres composés. L'ajout du NaOH engendre l'augmentation de la surface spécifique, la réduction de la taille globale ainsi que la distorsion de la bande d'absorption de la smectite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ détectable dans le spectre FTIR. Ces variations témoignent de la destruction des agrégats primaires (contenant des inclusions de gypse, du quartz et de la cristobalite), et de la formation de nouveaux composés. Ces derniers précipitent à la surface des agrégats et pores néogéniques.

b) En présence du chitosane

Les doses du chitosane que nous avons choisies sont : 0,25 - 0,5 - 1 - 1,5 et 2 mg/l. Pour chaque dose, nous avons relevé la turbidité résiduelle en fonction du pH de la solution, pour différents temps de décantation. Les résultats ainsi obtenus sont présentés aux figures (IV.4 à IV.6).

Les doses 0,25 et 0,5 mg/l (Figure IV.4) engendrent une réduction presque totale de la turbidité pour les pH allant de 4 à 8. En fait, cet intervalle nous délimite la gamme des pH où les doses en chitosane y sont efficaces. Au-delà de la valeur 8 du pH, les performances s'en trouvent affectée, et la solution de bentonite tend vers la stabilité.

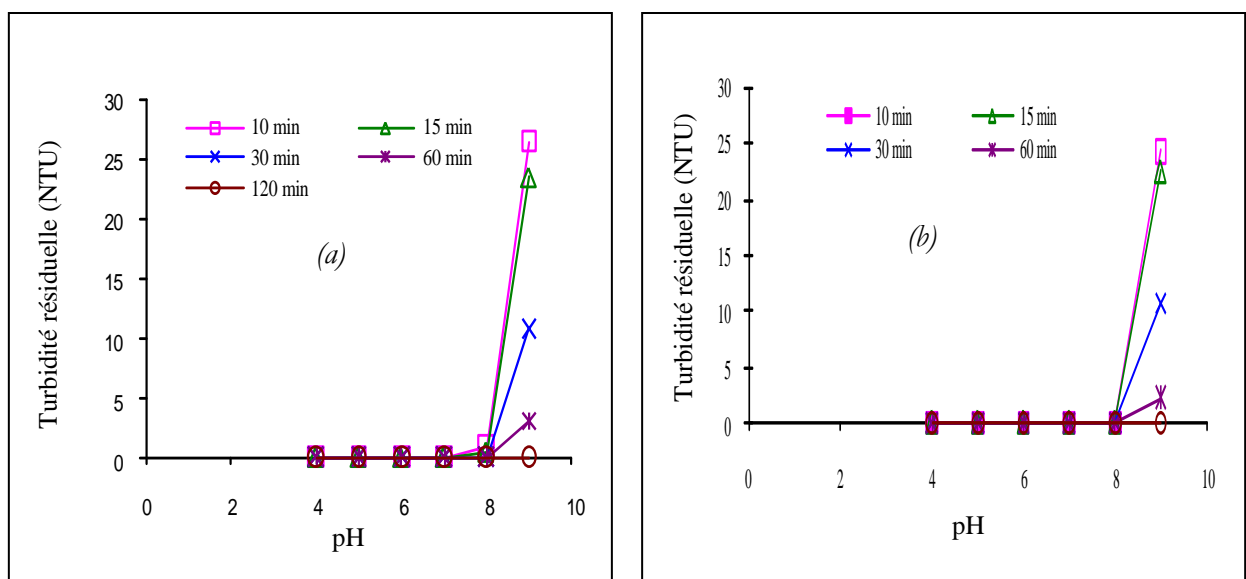


Figure IV.4 : Turbidité en fonction du pH, pour différents temps de décantation et une dose du chitosane de (a) 0,25 mg/l, (b) 0,5 mg/l

Pour une dose du chitosane de 1 mg/l (Figure IV.5), une ré-stabilité a été constatée pour les solutions ayant un pH supérieur à 5, et ce durant les quinze premières minutes de décantation.

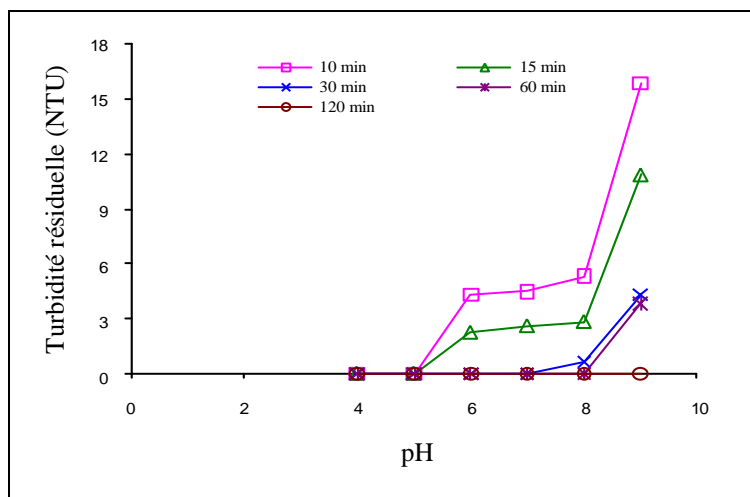


Figure IV.5 : Turbidité en fonction du pH, pour différents temps de décantation et une dose du chitosane de 1 mg/l

La figure (IV.6) nous permet de constater que pour 1,5 et 2 mg/l du chitosane, la réstabilité de la solution s'élargie pour toutes les valeurs du pH à l'exception du pH 9, où une diminution de la turbidité a été enregistrée. Cette diminution correspond à la déstabilisation de la solution de bentonite.

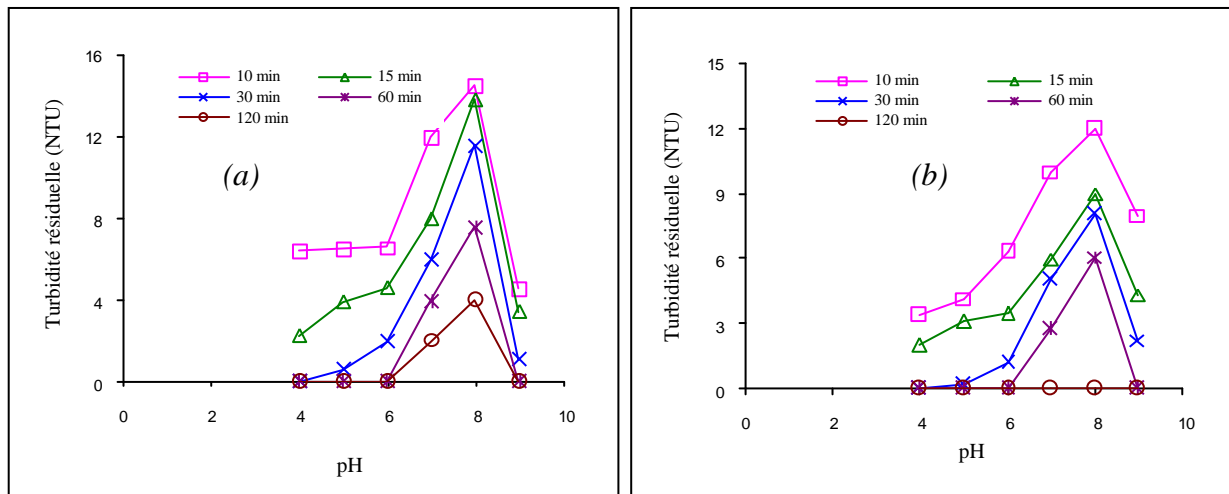


Figure IV.6 : Turbidité en fonction du pH, pour différents temps de décantation et une dose du chitosane de (a) 1,5 mg/l, (b) 2 mg/l

Avec l'augmentation du pH de 4 à 9, le degré de protonation de groupes fonctionnels adsorbants, diminue progressivement, engendrant la diminution de l'abattement. Pour une complète dissociation du chitosane (avec un degré désacétylation près de 90 %), le pKa des

groupes aminés est entre 6,2 et 6,4 selon Nomanbhay et Palanisamy (2005), et peut atteindre 6,5 d'après Rinaudo et al., (1999).

A partir du pKa, Nomanbhay et Palanisamy (2005) ont trouvé une ampleur de protonation du chitosane de 9 - 50 - 91 et 99 % respectivement à un pH de 7,3 - 6,3 - 5,3 et 4,3. Cela signifie que pour les pH 4 inférieur ou égaux à 4, ou en dessous, plus de 90 % des groupes aminés sont protonés. Une interaction entre les groupes fonctionnels NH_3^+ et les particules minérales anioniques, est induite à cet effet. Bien que cela soit signalé comme étant une fonction du DD et de la force ionique (Sorlier et al., 2001), l'effet du pH pourrait aussi être lié à des changements dans la chimie de l'argile (Roussy, 2005).

Au-dessus de la valeur du pKa, le chitosane commence à précipiter. Dans ces conditions, les groupes fonctionnels adsorbants, initialement chargés positivement, seront chargés négativement, attribuant ainsi au chitosane un revêtement anionique, ce qui engendre une répulsion électrostatique et donc une ré-stabilisation de la solution (Nomanbhay et Palanisamy, 2005).

La déstabilisation des solutions alcalines nécessite l'addition des doses élevées du chitosane. Cette constatation a été déjà faite par Pan et al. (1999) sur la kaolinite utilisée comme matière en suspension. Strand et al. (2001) ont signalé que pour le processus de coagulation floculation des bactéries de type *Echerichia-coli*, l'effet du pH compris entre 4 et 7,4 est très limité. Au-delà de cette dernière valeur, une concentration plus élevée du chitosane sera nécessaire pour l'efficacité du processus.

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

IV.1.3 Effet de la dose du chitosane

Dans le but d'étudier l'effet de la dose du chitosane sur le processus de coagulation floculation, des séries d'essais ont été effectuées pour neuf doses des coagulant (0,05 - 0,1 - 0,15 - 0,2 - 0,25 - 0,5 - 1 - 1,5 et 2 mg/l, trois concentrations initiales de la bentonite (10 - 100 et 300 mg/l) et cinq temps de décantation (10, 15, 20, 25, 30, 60 et 120 minutes).

Selon les résultats obtenus et présentés sur la figure (IV.7) relatifs à la variation de la turbidité en fonction de la dose du chitosane pour différentes charge de la bentonite, nous remarquons qu'avec l'augmentation de la dose de 0,05 à 0,2 mg/l du chitosane, la turbidité

diminue fortement (abattement quasi total), et ce pour toutes les charges initiales de la bentonite que nous avons choisies. En effet, dans cet intervalle (0,05 à 0,2 mg/l), une parfaite déstabilisation de la solution de bentonite a été obtenue. Cependant, la re-stabilisation de la solution en question commence à avoir lieu à partir de 0,5 mg/l pour les concentrations 100 et 300 mg/l de la bentonite, et à partir de 1 mg/l pour 10 mg/l.

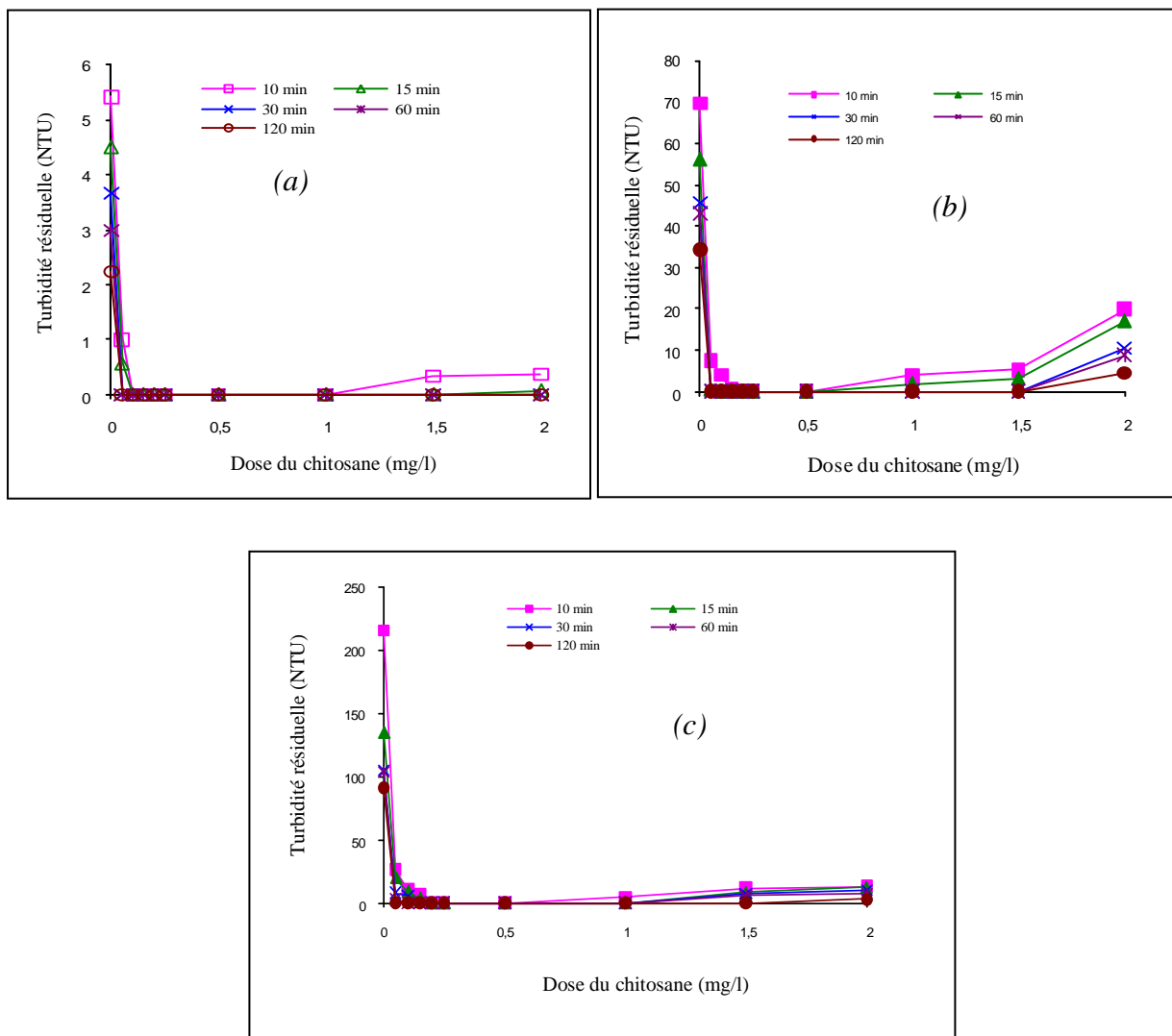


Figure IV.7 : Turbidité en fonction de la dose du chitosane, pour différents temps de décantation et une concentration de la bentonite de (a) 10 mg/l, (b) 100 mg/l, et (c) 300 mg/l

La figure (IV.8) correspondant à l'évolution de la turbidité en fonction de la dose du chitosane pour différents temps de décantation et pour une concentration initiale de la bentonite de 10, 100, et 300 mg/l, nous montre qu'au cours du temps, une chute brutale de la turbidité dès les cinq premières minutes de la décantation (relativement à celle naturelle). Cette chute est d'autant plus importante que la concentration de la bentonite est élevée.

L'abattement de la turbidité est quasi total. Il est obtenu pour des doses du chitosane allant de 0,1 à 0,25 mg/l, et ce quelle que soit la concentration de la bentonite.

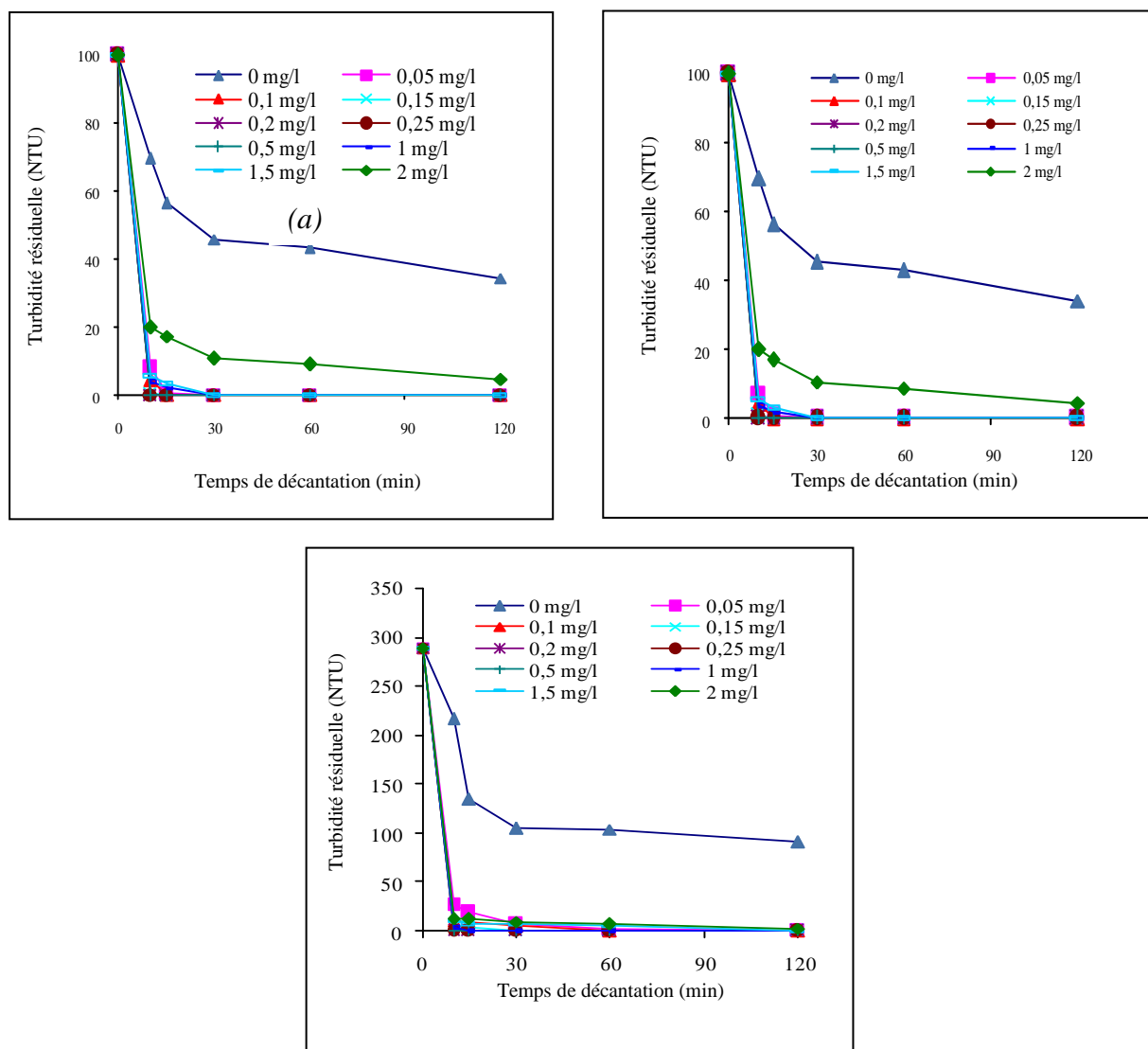


Figure IV.8 : Turbidité en fonction du temps de décantation pour différentes doses du chitosane et une concentration de la bentonite de (a) 10 mg/l, (b), 100 mg/l et (c) 300 mg/l

Ce résultat est en accord avec ceux que nous avons trouvés précédemment. Nous avons observé également que lors de l'application du chitosane, un éclaircissement de la solution turbide (initialement de couleur blanchâtre) et apparition rapide de gros flocons de l'ordre de 2 à 3 mm de diamètre (Figure IV. 9). Ces derniers sont fibreux formant des réseaux ressemblant aux toiles d'araignée. Ils apparaissent dès les premières secondes de l'agitation lente du processus de floculation. Ils décantent rapidement avant même que la période de l'agitation lente ne soit finie. Au bout des 5 premières minutes de la période de décantation,

nous avons remarqué, pour les petites doses du chitosane (comprises entre 0,1 et 0,25 mg/l), une sédimentation quasi totale des floccs.



Figure IV.9 : Performance du chitosane A (0,2 mg/l)

IV.1.4 Approche du mécanisme de coagulation flocculation induit par le chitosane

Le chitosane est un polyélectrolyte chargé positivement dans un milieu acide. Ce caractère lui confère la possibilité de coaguler facilement les particules en suspension chargées négativement.

Les courbes que nous avons obtenues sont des caractéristiques typiques du système de coagulation flocculation contrôlé par le mécanisme de neutralisation de charges. Les particules anioniques de la bentonite sont attirées électrostatiquement par les groupements aminés protonés du chitosane (Roussy, 2005), ceci permet de neutraliser les charges anioniques qui peuvent se lier ensemble et décanter rapidement par effet de la gravité.

Lorsque le nombre des groupements aminés protonés engendre la neutralisation complète des charges anioniques, l'abattement de la turbidité atteint le maximum. Si, l'augmentation de la quantité du chitosane ajoutée à la solution est en excès, les groupes aminés protonés (charges cationiques) provoquent une nouvelle stabilisation de la suspension et une diminution de l'efficacité du processus.

Plusieurs auteurs (Chen et al., 2003 ; Divakaran et Pillai, 2004 ; Guibal et Roussy, 2007, Chatterjee et al., 2009) attribuent le mécanisme de neutralisation de charges, causé par le chitosane, au degré de désacétylation (DD) et au poids moléculaire (PM). En effet, selon ces auteurs, la déstabilisation est d'autant plus brève que le DD est élevé. Le poids moléculaire du chitosane définit également sa capacité de neutralisation de charges.

La floculation se produit principalement par les ponts intermoléculaires (Roussy, 2005). Les groupements fonctionnels amines du chitosane attirent les ions anioniques pour se lier et former des ponts inter-particulaires ; il s'agit du mécanisme de pontage qui permet l'adsorption et la coagulation des colloïdes.

Le mécanisme de pontage est renforcé par l'effet flocculateur du chitosane, en raison de son poids moléculaire élevé, des interactions entre les différents groupes anioniques sur des particules de la bentonite, et les différents groupements amines protonés (associations inter et intra-chaînes) (Renault, 2009).

En effet, le chitosane est impliqué dans le processus de coagulation floculation par un double mécanisme ; neutralisation de charges et pontage. Ces deux mécanismes prédominent le processus de coagulation floculation dans une large gamme du pH allant de 4 à 8, ce qui rend le processus plus facile à contrôler, à grande échelle (Chen et al., 2003).

Au-delà de cette gamme de pH, une combinaison de deux mécanismes a lieu selon Strand et al. (2001) où il s'agit d'une neutralisation de charges et d'un entraînement par piégeage, en raison de la précipitation du chitosane, en emprisonnant avec lui les bactéries de types *Escherichia-Coli* dans le précipité. Dans notre cas, le chitosane précipité emprisonne avec lui les particules de bentonite.

IV.2 UTILISATION DU CHITOSANE DANS DES EAUX DE BARRAGES (KEDDARA ET BENI-AMRANE)

Bien avant, le traitement des eaux brutes de barrage, en vue de leur potabilisation, consistait en une simple élimination de la couleur, des goûts et des odeurs, pourtant les épidémies et les maladies hydriques ont prouvé que la turbidité n'était pas un paramètre purement esthétique, mais elle peut avoir également des impacts sur la santé microbienne de l'eau potable. Ceci a amené les spécialistes et les responsables des communautés à élargir leur vision dans le choix et l'amélioration des eaux de consommation.

Afin de produire une eau plus stable et de meilleur qualité, et dans le cadre d'éviter et de prévenir les effets néfastes des coagulants conventionnels, des essais de coagulation floculation des eaux de barrages de Keddara et de Beni-Arane utilisant le chitosane seul et en conjonction avec l'alun, ont été réalisés.

IV.2.1 Caractérisation physico-chimique des eaux brutes de barrages de Keddara et de Beni -Amrane

Une caractérisation physico-chimique à été effectuée sur les eaux brutes des barrages Keddara et Beni-Amrane qui ont été prélevées de l'usine de traitement de Boudouaou. Dans le tableau (IV.1), nous présentons les propriétés de ces eaux.

Les échantillons d'eaux ont été prélevés analysés, juste après la collecte. Aucun pré-traitement n'a été effectué sur tous les échantillons d'eau recueillis, à l'exception de l'ajustement du pH.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane

<i>Paramètre</i>	<i>Eau de Keddara</i>	<i>Eau de Beni-Amrane</i>
Température (°C)	12 - 17	15 - 16
pH	7 - 8	7,90 - 8,5
Turbidité(NTU)	1 - 6	25 - 50
UV _{254nm}	0,046 - 0,064	0,080 - 0,141
Alcalinité (mg/l)	195 - 200	
Dureté totale (mg/l)	120 - 124	160 - 163
Dureté calcique (mg/l)	80 - 82	75 - 76
Dureté magnésique (mg/l)	39 - 43	85 - 87
Demande en chlore (mg/l)	1 - 1,5	2 - 2,5

IV.2.2 Choix du solvant acide pour la dissolution du chitosane

La solubilité du chitosane est l'un des avantages majeurs de ce biopolymère. Bien qu'il soit insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques, le chitosane est soluble dans les acides faibles tels que l'acide acétique et l'HCl. A l'exception remarquable de l'acide sulfurique et dans une moindre mesure de l'acide phosphorique dans lequel le chitosane reste stable, cette solubilité en milieu acide ouvre néanmoins, la porte à de nombreuses applications industrielles (Crini et al., 2009).

L'impact du choix de l'acide de dissolution du chitosane sur l'efficacité de ce dernier comme coagulant naturel, a été étudié. Pour ce faire, nous avons utilisé l'acide acétique et l'acide chlorhydrique comme solvants. Deux solutions du chitosane ont été ainsi obtenues, à la valeur du pH égal à 4, ces solutions ainsi obtenues sont très limpides dévoilant la complète solubilisation du chitosane (Kim, 2004 ; Azouz et al., 2009).

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques (Crini et al., 2009). A la valeur du pH égale à 4, tous les groupements NH_2 sont ionisés sous la forme de NH_3^+ . En effet, le milieu acide permet de solubiliser le système, grâce à l'ionisation des groupements amines en C_2 du motif D-glucosamine (Kim, 2004).

Il est à noter cependant, que la solubilité du chitosane est contrôlée par deux facteurs (Azzouz, 2009) : (i) les interactions hydrophobes qui sont dues à la présence des groupements alkyle $-\text{CH}$ et $-\text{CH}_2$ sur le cycle glucosidique et $-\text{CH}_3$ sur les groupements acétamide résiduels ; (ii) la formation de ponts hydrogènes inter et/ou intermoléculaires, tant au niveau du chitosane qu'avec d'autres substrats. Les ponts hydrogènes sont dus aux fonctions alcool, amino, amide et éther, répartis le long de la chaîne. Le plus important substrat dans ce type d'interactions est l'eau (Azzouz, 2009 ; Rojas-Reyna et al., 2010).

Dans un acide dilué, la protonation des groupements aminés produit une rupture de sa cristallinité et de son gonflement. Les répulsions électrostatiques contribuent à « l'ouverture » de la chaîne des polymères et donc une dissolution. Cette mise en solution permet l'accessibilité aux sites internes qui se traduit par une meilleure disponibilité des fonctions aminées très actives (Azzouz, 2009).

Avec l'augmentation du pH, se produit une dé-protonation des groupements aminés et formation des ponts hydrogènes qui, à un pH critique dépendant du DD et de la masse moléculaire, forme un gel. Le nombre de ces ponts est limité par le nombre des groupements aminés sur la molécule du chitosane. Ce nombre varie considérablement selon l'origine du

polymère, le procédé de fabrication, notamment, les conditions d'extractions (la température et le temps de désacétylation, la concentration, le prétraitement appliqué, l'isolation de la chitine, le rapport chitine/solution alcaline et la taille des particules) et le séchage (Kim, 2004). Il a été estimé qu'une désacétylation à 85 % permet d'avoir une complète dissolution (No et Mayers, 1995). Par ailleurs, la solubilité du chitosane dépend également de la force ionique, du pH, de la nature et de l'acide utilisé (Crini et al., 2009).

Les deux types de solutions (préparées) du chitosane ont fait l'objet d'une série d'essais de Jars Test qui ont été lancés en mois de février de l'année 2010 en utilisant des échantillons d'eau de Kaddara ayant une température atteignant les 16 °C, un pH de 7,9, une turbidité de 3,8 NTU et un UV_{254} égale à 0,066 nm. Nous avons pour cela, utilisé 30 mg/l d'alun et différentes concentrations (0,05-0,4 mg/l) du chitosane comme aide coagulant. Les mesures de la turbidité ont été faites après décantation et les résultats sont illustrés sur la figure (IV.10).

D'après cette figure, nous constatons qu'il n'y a pratiquement pas de différences, entre le pouvoir flocculant du chitosane dissous dans ces deux acides utilisés. Par contre, nous avons constaté une différence de stabilité de la solution du chitosane. En effet, la solution préparée par l'HCl, s'est montrée instable au court du temps. Nous avons remarqué, qu'au bout de 2 à 3 jours, couleur limpide de la solution a viré à une autre complètement trouble. Contrairement à la solution préparée avec l'acide acétique qui a montré une meilleure stabilité pour une longue période (allant jusqu'à deux mois) après sa préparation. Nous avons donc choisi l'acide acétique comme diluant du chitosane pour la totalité de nos expériences.

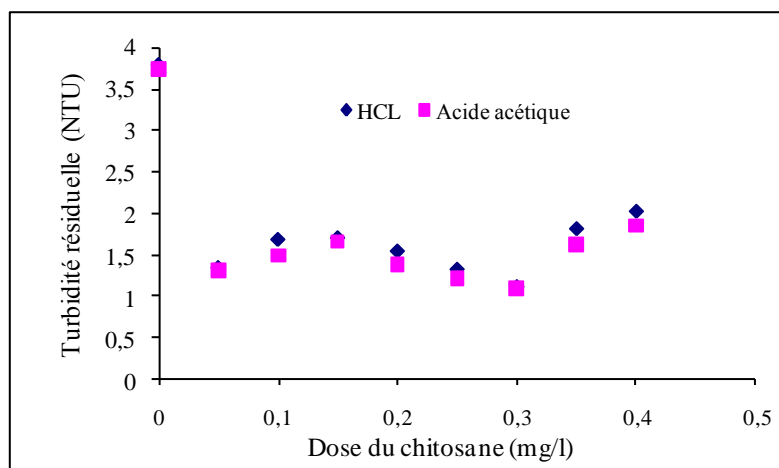


Figure IV.10 : Comparaison du pouvoir flocculant du chitosane dissous dans l'acide Acétique et l'HCl

IV.2.3 Enlèvement de la turbidité des eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane

IV.2.3.1 Utilisation du chitosane comme coagulant primaire

La figure (IV.11) illustre la turbidité résiduelle du surnageant des eaux traitées de Keddara et de Beni-Amrane en fonction des doses du chitosane à pH naturel et 30 minutes de décantation. Nous constatons une large différence entre la variation de la turbidité résiduelle de l'eau de Keddara et celle de Beni-Amrane.

Concernant l'eau de Keddara, le taux d'abattement de la turbidité est de 5% (correspondant à 4 NTU) seulement. Ce taux est de l'ordre de l'erreur expérimentale (estimée statistiquement comme étant le plus grand écart par rapport à la valeur moyenne de n essais répétitifs effectués exactement dans les mêmes conditions) et évaluée à 5% pour ce cas. Ceci nous permet de conclure que l'impact de l'utilisation du chitosane sur l'eau de Keddara n'est pas significatif. En effet, le chitosane comme coagulant primaire est inefficace pour l'eau brute de Keddara. Par ailleurs, aucun floc n'a été formé.

Pour l'eau de Beni-Amrane, nous remarquons une chute brutale de la turbidité (de 155 à 28 NTU) pour les doses du chitosane inférieures ou égales à 0,05 mg/l. Au-delà de cette dernière dose, la turbidité résiduelle diminue modérément atteignant 20,1 NTU (correspondant à un abattement total de 87%) pour 0,15 mg/l du chitosane. Au-delà de cette dose, qui est considérée comme l'optimum, la turbidité ré-augmente. Peu de temps après l'ajout chitosane, nous avons remarqué l'apparition de nombreux flocs de taille moyenne, de forme fibreuse, tombant vers le bas du Bécher comme de la neige. Un éclaircissement très rapide de la solution a été très vite constaté.

Le chitosane est efficace pour la réduction de la turbidité de l'eau brute de Beni-Amrane caractérisée par une turbidité initiale élevée. Cependant, un très faible effet a été enregistré pour l'eau brute de Keddara ayant une très faible turbidité initiale. Cela pourrait être attribué à la faible turbidité et la faible teneur en matières colloïdale de cette dernière eau.

L'absence de l'enlèvement de la turbidité observée lors des essais de coagulation floculation réalisés sur l'eau de Keddara avec différentes doses du chitosane, nous permet de dire que la présence d'une concentration de colloïde ou faible concentration de particules dans l'eau est l'un des facteurs favorisant la bonne coagulation avec le chitosane. Il faut par conséquent, augmenter la charge de ces eaux. Cela confirme le résultat positif obtenu dans le cas des eaux de Beni-Amrane ayant une charge élevée en matières en suspension.

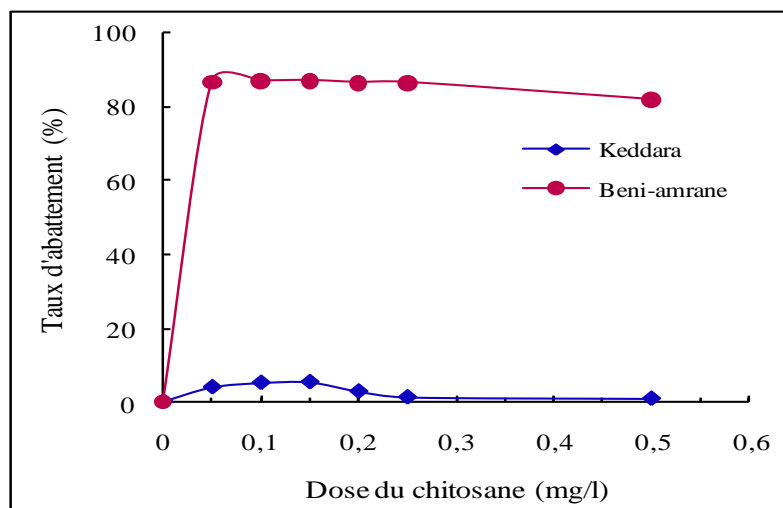


Figure IV.11 : Variation du taux d'abattement de la turbidité en fonction de la dose du chitosane

IV.2.3.2 Utilisation du chitosane comme aide coagulant au sulfate d'aluminium (alun)

a) Optimisation de la dose de l'alun pour le traitement des eaux de Keddara et Beni-Amrane

Les résultats représentés sur la figure (IV.12) montrent la variation de la turbidité en fonction de la dose de l'alun, pour les eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane. D'après cette figure, nous constatons que l'addition progressive du sulfate d'aluminium aux eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane a baissé la turbidité. La dose optimale de l'alun pour l'eau de Keddara a été trouvée égale à 40 mg/l. Cette dose a permis de diminuer la turbidité de 4,5 à 1,97 NTU. Par ailleurs, la dose optimale de ce coagulant pour l'eau de Beni-Amrane, est de 20 mg/l. Cette dernière a engendré une diminution de la turbidité de l'eau en question de 38 à 1,02 NTU.

Les observations prises lors de ces essais ont montré que les solutions finales sont devenues un peu claires qu'au début du traitement, sans pour autant éliminer complètement la couleur jaune pâle des solutions traitées.

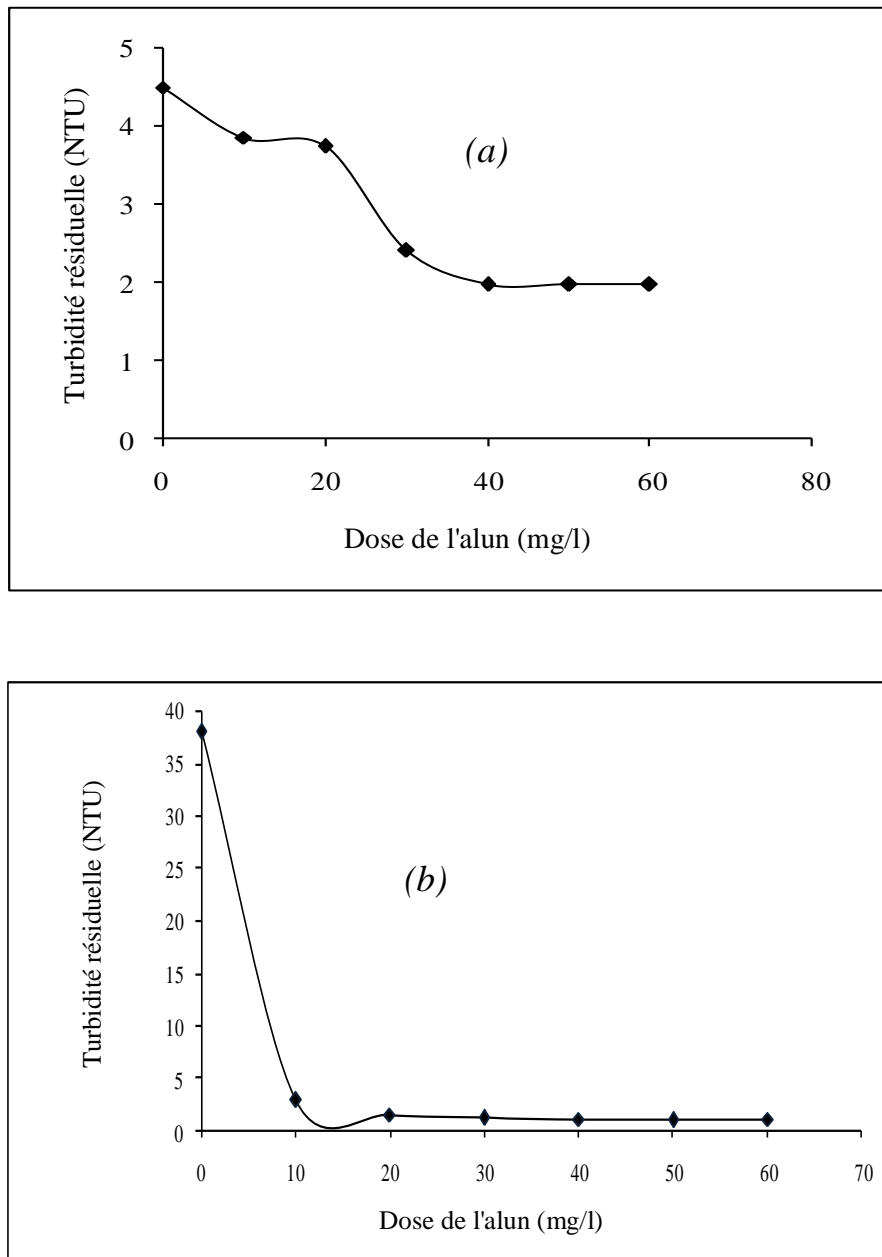


Figure IV.12 : Enlèvement de la turbidité par le sulfate d'aluminium des eaux brutes de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane

b) Optimisation du chitosane comme aide coagulant en conjonction avec l'alun

Le chitosane peut être utilisé comme aide coagulant ou co-coagulant en présence de sels d'aluminium, pour améliorer les performances de celui-ci et réduire sa consommation (Assaad et al., 2007). L'obtention d'une turbidité résiduelle minimale dans un délai de temps de sédimentation très court, est le principal critère d'amélioration de la performance du coagulant.

La figure (IV.13) représente l'évolution de la turbidité en fonction de la dose du chitosane pour différentes concentrations de l'alun. Pour l'eau brute de Keddara, nous constatons d'après la figure (IV.13), que les doses optimales de l'alun et le chitosane lorsqu'ils sont utilisés conjointement, sont de 40 mg/l et 0,2 mg/l respectivement. A ces doses, le chitosane a réduit la turbidité à 0,38 NTU sans filtration.

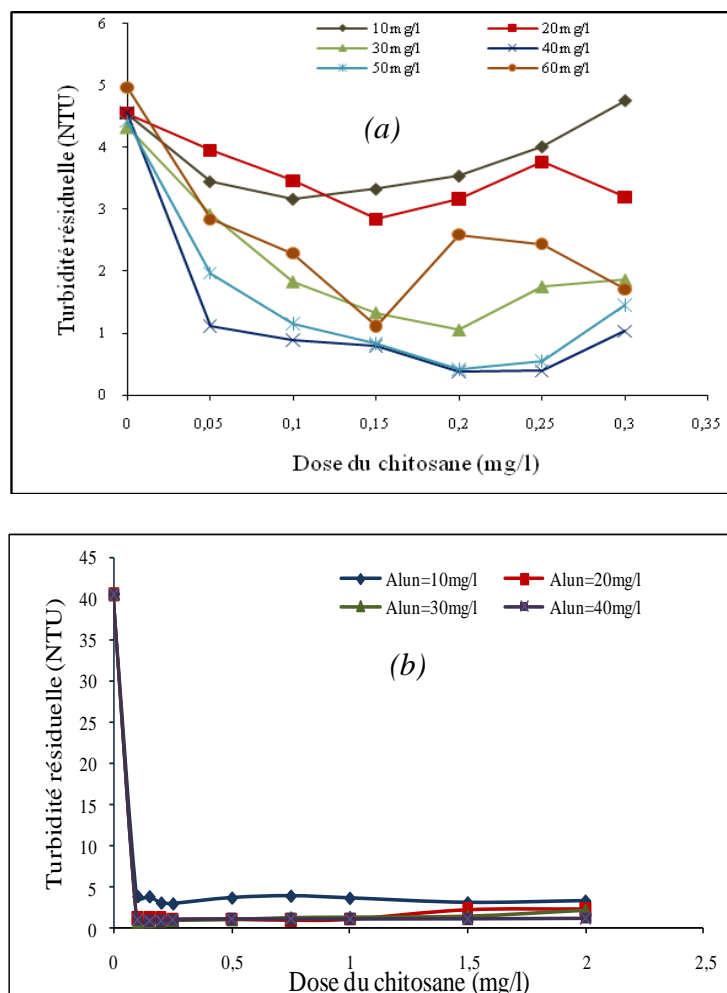


Figure IV.13 : Utilisation du chitosane comme aide coagulant en conjonction avec l'alun pour l'enlèvement de la turbidité des eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane

Le chitosane a nettement amélioré l'abattement de la turbidité de la solution traitée non filtrée. L'efficacité d'élimination de turbidité est de 98,2%. Ces résultats ont bien montré l'intérêt positif à utiliser le chitosane comme aide coagulant en conjonction avec l'alun pour le traitement de l'eau brute de Keddara. Comparativement aux résultats obtenus avec l'utilisation du chitosane seul, nous avons remarqué une amélioration dans la taille des floes

formés. Ils sont devenus nombreux, de forme fibreuse apparaissant comme une toile d'araignée.

Pour l'eau de Beni-Amrane (40,5 NTU et pH 8,05), la coagulation floculation a donné de très bons résultats. La figure (IV.13 b) illustre l'abattement rapide de la turbidité en fonction de la dose du chitosane. Les doses optimales de l'alun et du chitosane qui sont égales à 20 mg/l et 0,15 mg/l respectivement. L'abattement correspondant est de 96,04% (0,99 NTU). La formation de floccs a été rapide et un enlèvement de la couleur a été observé. Les résultats montrent clairement que le dosage du coagulant et de l'aide coagulant diminue avec l'augmentation de la turbidité initiale. En effet, selon Pan et collaborateurs (1999), le mélange chitosane-sels d'aluminium présente un effet de synergie, ayant pour effet d'obtenir les meilleures performances avec des quantités moindres des agents de coagulation, surtout pour les pH acide.

Comme déjà mentionné, l'aluminium est largement utilisé comme coagulant dans le traitement des eaux, pour l'enlèvement d'une large fourchette d'impuretés y compris des particules colloïdales et des substances organiques dissoutes. Leur mode d'action est généralement expliqué en termes de deux mécanismes distincts : neutralisation de la charge en colloïdes chargés négativement par hydrolyse cationiques des produits et l'incorporation des impuretés dans un précipité d'hydroxyde amorphe (floculation de balayage). Ces mécanismes sont fortement liés au pH et à la dose du coagulant (Duan et Grégoire, 2003).

Les mécanismes, souvent cités, de la coagulation floculation impliqués dans l'enlèvement des contaminants dissous et particulaire en utilisant le chitosane, sont la neutralisation de la charge, l'adsorption (liée à groupes amine protonés), la coagulation par précipitation, la formation de ponts (Liée au poids moléculaire élevé de bio-macromolécules) et l'électrostatique en patch.

Nous pensons que le double mécanisme mis en jeu, dans notre étude, consiste en neutralisation de charges et pontage. La coagulation par neutralisation de charges déstabilise les impuretés colloïdales et les transferts en petites particules dans les grands agrégats (formation de ponts) et les substances organiques dissoutes sont adsorbés sur ces agrégats. Ces agrégats peuvent être ensuite enlevés facilement par filtration et sédimentation ; les dérivés cationiques du chitosane peuvent être facilement adsorbés sur la surface des colloïdes ioniques inorganiques présents dans les suspensions par attraction électrostatiques des charges. Les macromolécules adsorbées ont tendance à former des boucles et prolonger par cet effet la distance de la surface des particules en phase aqueuse. Leurs extrémités ainsi balancées tendent à être adsorbées par une autre particule formant un pont inter-particulaire.

Pour obtenir un tel pont, la longueur de la chaîne du biopolymère devrait être suffisante pour s'allonger d'une surface de la particule à l'autre. Ainsi, un polymère avec des chaînes plus longues devrait être plus efficace que celui avec des chaînes plus courtes.

L'excès de charges cationiques conduit à la ré-stabilisation de la suspension. Les caractéristiques importantes du chitosane pour la floculation sont la densité de charges (liées à son DD), le poids moléculaire (PM) et la structure moléculaire. Le type de mécanismes dépend également d'autres facteurs comme le pH, la force ionique de la solution, et la concentration du coagulant.

De nombreux travaux affirment que le chitosane est impliqué dans un double mécanisme : la coagulation par neutralisation de charge et la floculation par mécanisme de pontage (No, et Meyers, 2000 ; Ravi-Kumar, 2000). Il convient également de noter que l'une des grandes différences entre les sels métalliques et les polymères cationiques, concerne leurs hydrolyses. Le sulfate d'aluminium s'hydrolyse immédiatement au contact avec l'eau donnant une réaction d'adsorption rapide. Alors que, le chitosane n'est pas hydrolysé (Bratby, 2007). Un mécanisme d'action des agents polymériques floculants a été déjà décrit en détail par O'Melia (1972).

c) Optimisation du pH avec les valeurs optimales du chitosane et de l'alun

Les approches traditionnelles du diagnostic de la coagulation floculation repose sur l'impact de la dose du coagulant et du pH, car ils représentent les principales variables opérationnelles du traitement (Duan et Grégoire, 2003).

Afin de comprendre la relation entre l'efficacité du traitement des eaux brutes de Keddara et Beni-Amrane par coagulation utilisant le chitosane et l'alun et le pH de, les valeurs de celui-ci ont été ajustés de 4 à 9. L'évolution de la turbidité résiduelle des eaux traitées en fonction du pH aux concentrations optimales du chitosane et de l'alun est représentée sur la figure (IV.14). L'analyse des résultats obtenus dévoile que pour l'eau de Keddara, la plus faible valeur de la turbidité résiduelle (0,09 NTU) est obtenue dans un intervalle de pH entre 7 à 7,5. Des résultats similaires ont été rapportés par Divakaran et Pillai, (2002 et 2004), Vogelsang et al. (2004), Bina et al. (2009) et Mehdiadjad et al. (2009). ont remarqué que le chitosane est un bon coagulant à pH 7. Chi et Cheng (2006) ont rapporté qu'à pH 7, l'efficacité optimale du traitement par coagulation des eaux a été atteinte, et les floes formés se sédimentaient rapidement.

Pour l'eau de Beni-Amrane, le pH optimal a été trouvé à 6,5. Il correspond à la plus faible turbidité résiduelle enregistrée (1,58 NTU), soit un abattement de 96,24%.

Au-delà de ces deux valeurs optimales de pH déterminés pour l'eau de Keddara et de Beni-Amrane, la turbidité résiduelle enregistrée ré-augmente progressivement.

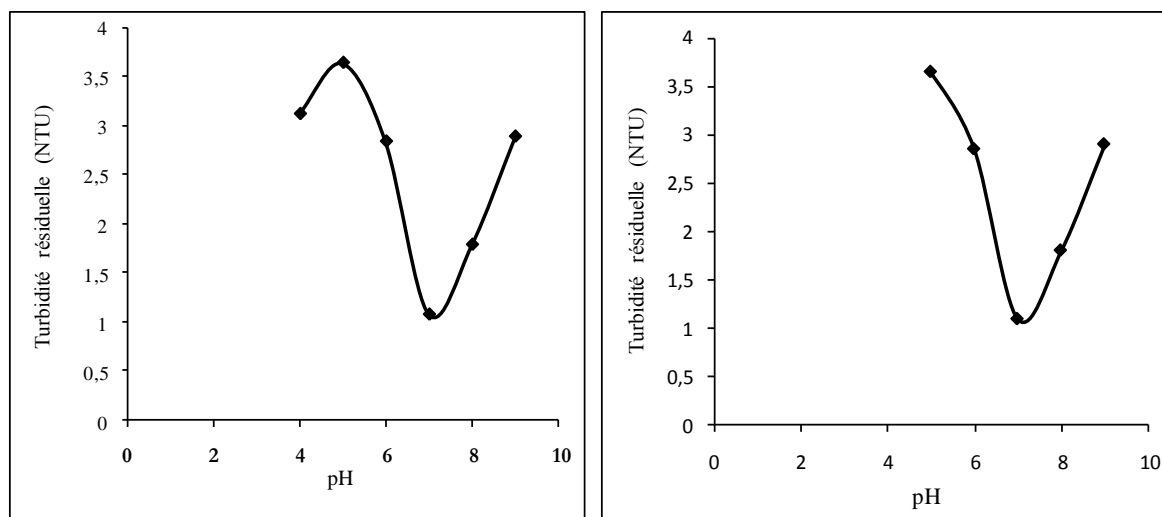


Figure IV.14 : Evolution de la turbidité résiduelle des eaux traitées de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane, en fonction du pH

La réduction du pourcentage de la turbidité, dans cette gamme de pH (6,5 – 7,5) respectivement pour les eaux de Beni-Amrane et Keddara, pourrait être due à la dominance des fractions colloïdales dans les matières en suspension présentes dans les eaux traitées. Dans ces conditions (optimales), les flocs bruns étaient grandes et rigides, et se sont rapidement décantées en moins de 10 minutes. Selon Franceschi et al. (2002), le mécanisme de floculation par balayage domine lorsque le pH est dans la gamme de 7 à 8,5.

Les mécanismes qui dominent la coagulation dépendent du pH, de la dose du coagulant et des contaminants (Duan et Gregory, 2003). Cela a été illustré par Henderson (2004) qui a étudié la coagulation des systèmes d'algues et du kaolin. Cette recherche a révélé que pour un pH acide autour de 5, on a le mécanisme de neutralisation de charges qui coïncide avec des faibles doses du coagulant de 4 mg/l et 6 mg/l pour le kaolin et les algues, respectivement, avec une bande plus étroite observée pour le kaolin. Alors qu'aux doses plus élevées de coagulant, supérieures à 60 mg/l, à pH 5, c'est le mécanisme de la floculation par balayage qui domine.

Cependant, à des pH plus élevés (pH 7), la dose de l'alun nécessaire à la floculation par balayage se réduit, à 15 mg/l et de 25 mg/l pour les algues et le kaolin respectivement.

Vogelsan et al. (2004) suggèrent qu'à partir des pH 7, le mécanisme de coagulation mis en jeu peut être accordé au changement du phénomène de neutralisation de charges négatives au phénomène d'adsorption des colloïdes sur les floes $\text{Al}(\text{OH})_3$. Azouz et al. (2009) attribuent la réduction du pourcentage de la turbidité résiduelle au phénomène de pontage, causé par les chaînes polycationiques du chitosane.

IV.2.4 Effet du traitement sur l' UV_{254} des eaux de barrages (Keddara et Beni-Amrane)

La capacité du chitosane à réduire la matière organique naturelle (MNO) est caractérisée en termes de mesure de l'absorbance UV à une longueur d'onde de 254 nm (UV_{254}) et du carbone organique total (TOC). L' UV_{254} est typiquement utilisé pour caractériser le contenant aromatique de la matière organique naturelle (MON), car cette fraction est considérée comme le précurseur le plus important dans la formation des sous-produits de chloration (Bina et al., 2009).

Une série de Jar Test a été effectuée sur les eaux de Keddara et de Beni-Amrane, pour étudier l'impact du chitosane sur l' UV_{254} . Dans le cas où le chitosane a été utilisé seul comme coagulant primaire, nous nous sommes intéressés à l'eau brute de Beni-Amrane, ayant une charge importante. Dans ces conditions, la figure (IV.15) montre la réduction de l' UV_{254} en fonction de l'augmentation de la dose du chitosane.

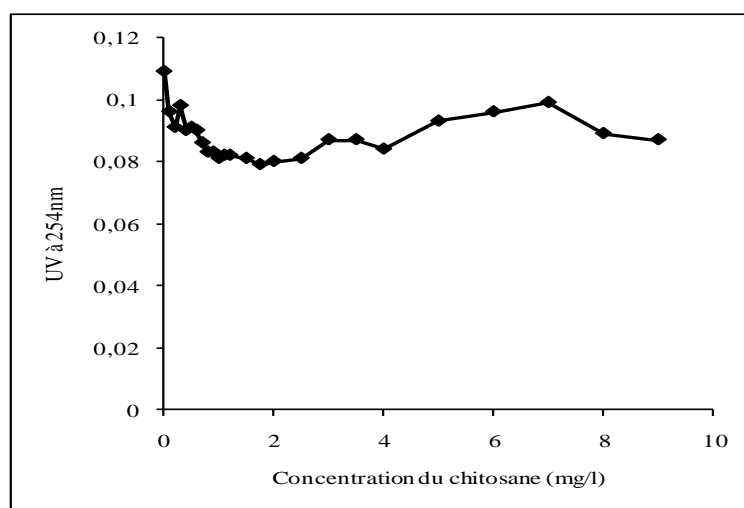


Figure IV.15 : Variation de l' UV_{254} de l'eau de Beni-Amrane en fonction de la dose du chitosane utilisé comme coagulant primaire

Avec une absorbance UV_{254} initiale de 0,11 nm, nous avons obtenu la plus basse valeur résiduelle 0,08 nm avec une dose de 2,5 mg/l du chitosane. Le taux d'abattement correspondant est de 27,27%.

L'absorbance de l' UV_{254} a été également mesurée quand le chitosane a été utilisé comme aide coagulant avec l'alun. Concernant le traitement de l'eau brute de Keddara ayant une UV_{254} initiale de 0,060 nm, la variation de celle-ci en fonction de la concentration du chitosane, pour différentes doses de l'alun, est représentée sur la figure (IV.16).

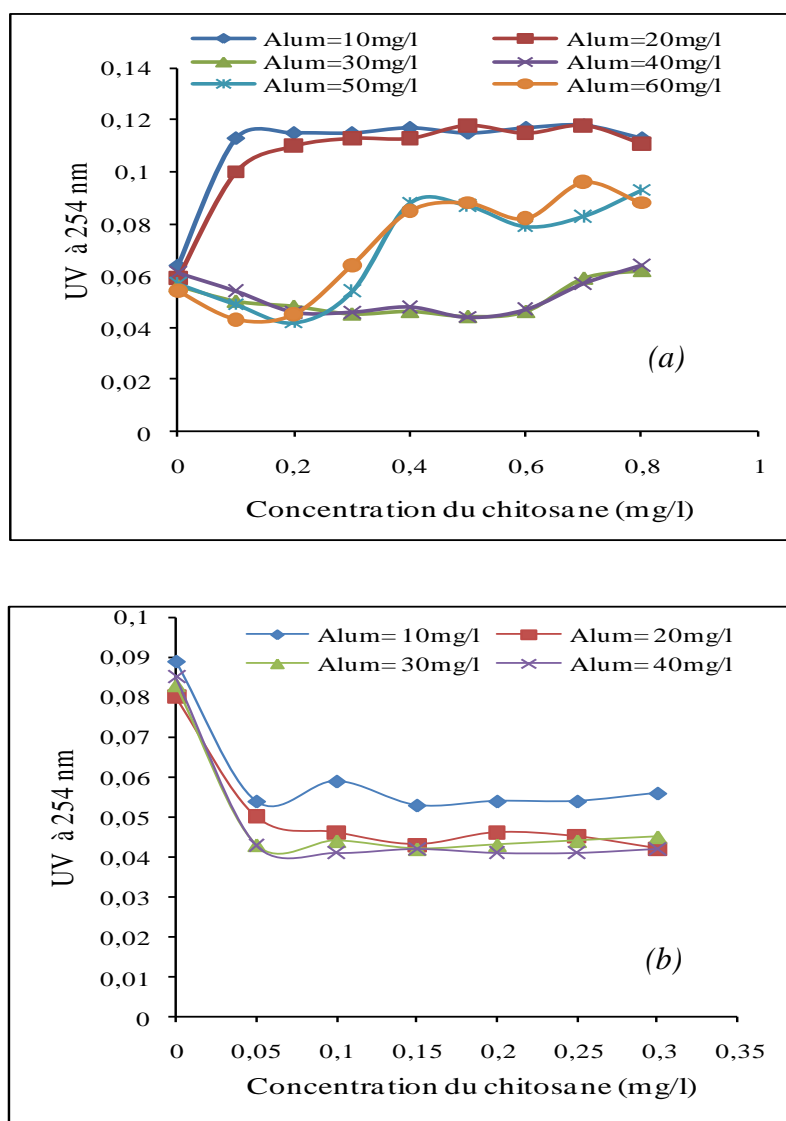


Figure IV.16 : Variation l' UV_{254} en fonction de la dose de l'alun et du chitosane utilisé comme aide coagulant, pour les eaux des eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane

Nous remarquons que pour les valeurs de l'alun de 10 et 20 mg/l, il y a eu une augmentation de l'absorbance avec les doses croissantes du chitosane utilisé. En effet, pour ces deux valeurs, il n'y a pas eu de coagulation et le chitosane seul ne faisait qu'augmenter l' UV_{254} dans l'eau vu sa nature organique. Nous avons obtenu après traitabilité une valeur minimale de 0,042 nm, soit un abattement de 30%. Ce résultat correspond à des doses optimales de 30 mg de l'alun et 0,3 mg/l du chitosane.

La réduction de l' UV_{254} de 30% est un résultat assez satisfaisant, vu que l'eau de Keddara est peu chargée et difficile à traiter. Pour l'eau brute de Beni-Amrane (Figure IV.15b), ayant une absorbance UV_{254} initiale de 0,085 nm, la valeur minimale de l' UV_{254} obtenue est de 0,041nm, soit 51,76% de réduction, et ce pour des doses optimales de 20 mg/l de l'alun et 0,15 mg/l du chitosane. Ce résultat est nettement meilleur que celui obtenu avec le chitosane seul.

En effet, selon Roussy et al. (2005), la composition ionique en sulfate a un effet important sur l'adsorption du chitosane. Aussi, Van Duin et Hermens (1995) ont rapporté que le chitosane apparaît avoir un plus grand poids moléculaire en présence des sulfates. Ils ont justifié leur hypothèse par le fait que le chitosane forme de larges agrégats pouvant précipiter en présence du sulfate.

IV.2.5 Impact du traitement en utilisant le chitosane sur le pH final des eaux traitées

Afin d'étudier l'impact de l'utilisation du chitosane seul sur le pH final de l'eau traitée, des mesures de celui-ci ont été faites avant et après chaque traitement. Nous avons remarqué, selon les résultats obtenus et illustrés sur la figure (IV.17) relatifs à l'eau brute de Beni-Amrane, que le pH final diminue d'autant que la concentration du chitosane s'accroît. La valeur du pH a diminué de 0,9 unité seulement (de 8,3 à 7,4), pour la concentration optimale (2,5 mg/l) du chitosane. Cependant, pour les eaux de Keddara ayant un pH initial variant entre 7 et 7,5, presque aucun changement n'a été enregistré. Le chitosane n'a pratiquement pas d'impact sur le pH de cette eau.

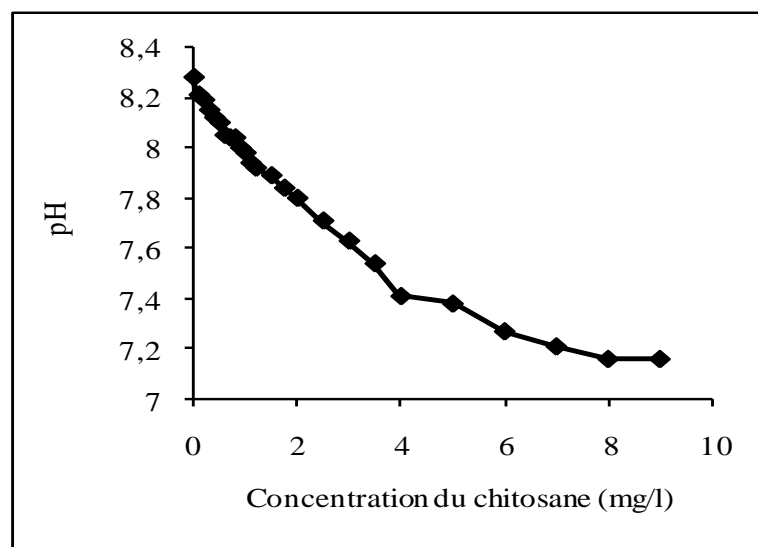


Figure IV.17 : Variation du pH final de l'eau de Beni-Amrane en fonction de la dose de chitosane utilisé comme coagulant primaire

La figure (IV.18) représente la variation du pH final des eaux traitées de Keddara et de Beni-Amrane en fonction de la dose de l'alun et du chitosane utilisé comme aide coagulant. Tout comme le chitosane, nous constatons également que l'utilisation du sulfate d'aluminium abaisse le pH de l'eau. Ceci se reflète sur l'allure de courbes représentées sur la figure (IV.17). Nous avons remarqué que pour les valeurs optimales de traitement, une réduction de pH d'environ 0,45 et 0,5 unité a été obtenue, pour l'eau de Beni-Amrane et celle de Keddara, respectivement.

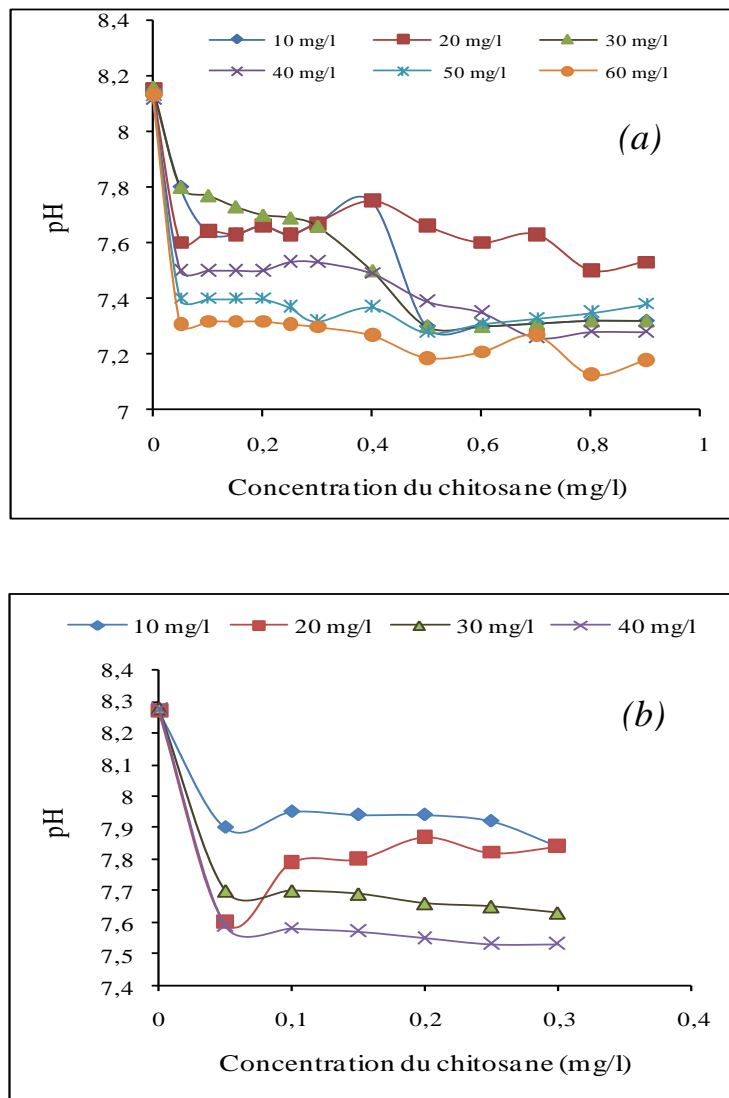


Figure IV.18 : Variation du pH final en fonction de la dose du chitosane, utilisé comme aide coagulant, pour différentes concentration de l'alun pour les eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane

IV.2.6 Impact du traitement sur l'alcalinité et la dureté des eaux de barrages (Kaddara et de Beni-Amrane)

L'effet du processus de coagulation sur la dureté et l'alcalinité a été examiné lors de cette étude. Les caractéristiques donnant la variation de l'alcalinité en fonction de la dose du chitosane pour les eaux de Keddara et Beni-Amrane sont représentées sur la figure (IV.19). Contrairement à l'eau de Keddara qui a montré une légère diminution de l'alcalinité, nous remarquons que l'eau de Beni-Amrane a dévoilé une importante réduction de l'alcalinité de 213 à 70 mg/l, soit 67% comme taux d'abattement pour une concentration optimale de 0,15 mg/l du chitosane. Le changement de l'alcalinité est attribué au pH initialement optimisé, et à

l'utilisation de l'alun et du chitosane. En effet, vu son caractère cationique, le chitosane pourrait interagir avec les bicarbonates présents dans l'eau et qui sont chargés négativement.

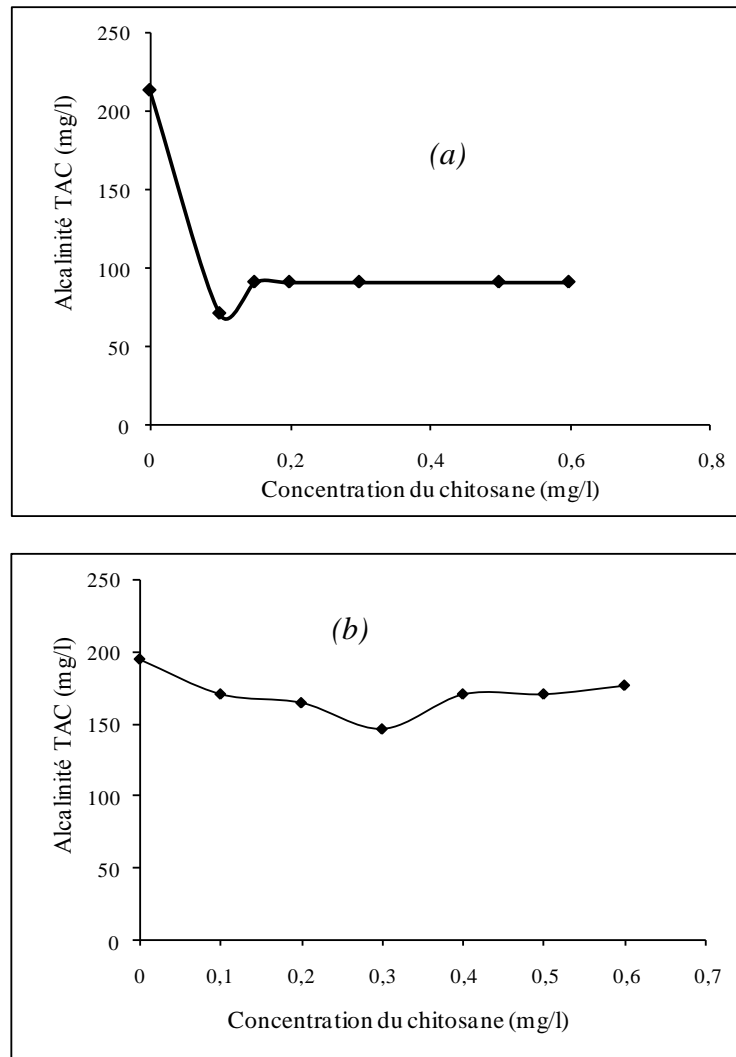


Figure IV.19 : Variation de l'alcalinité en fonction de la concentration du chitosane utilisé comme aide coagulant à l'alun des eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane

Les variations de la dureté des eaux de Keddara et de Beni-Amrane en fonction de la concentration du chitosane utilisé comme aide coagulant avec l'alun, sont représentées sur la figure (IV.20). Une faible variation de la dureté totale a été enregistrée pour les eaux de Keddara.

Cependant, pour l'eau de Beni-Amrane, nous constatons une variation significative de la dureté totale. En effet, la coagulation floculation permet d'emprisonner les ions du calcium et magnésium qui sont entraînés avec les floes (Okuda et al., 2001). Plus l'eau est chargée, plus le chitosane est efficace. Par conséquent l'enlèvement de la dureté est meilleur.

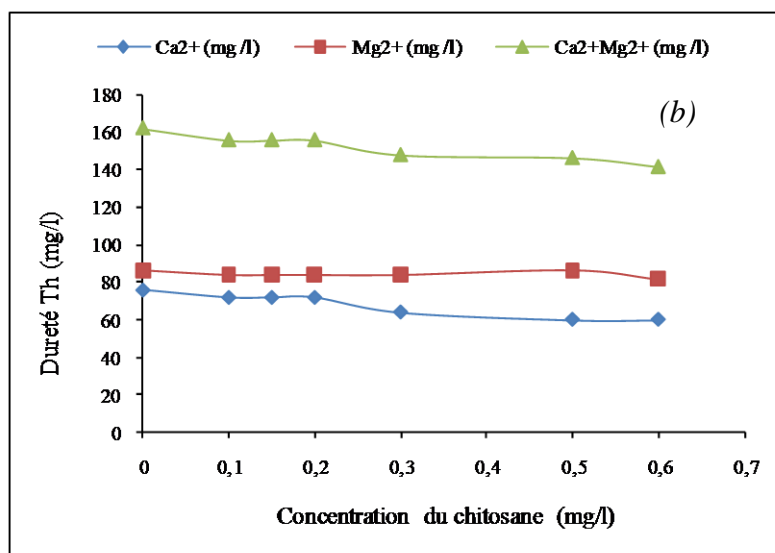
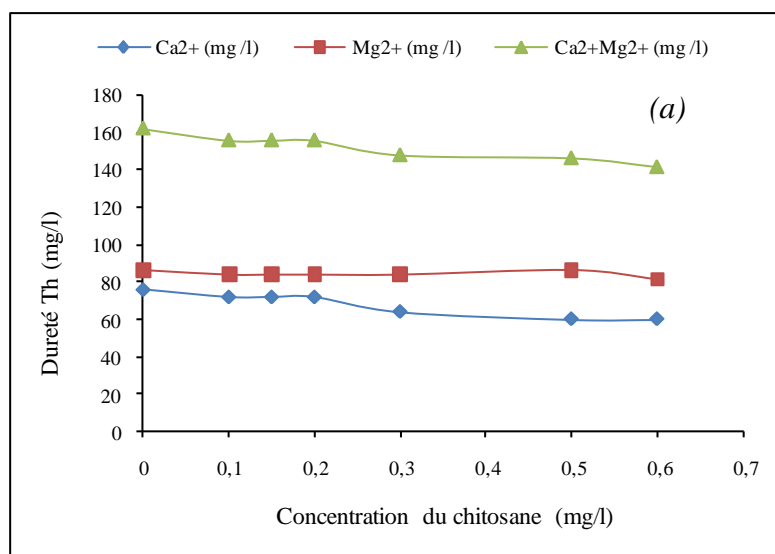


Figure IV.20 : Variation de la dureté de l'eau de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane en fonction de la concentration du chitosane comme aide coagulant et de l'alun

La présence des cations bivalents comme les Ca^{2+} et les Mg^{2+} augmente la force ionique de la solution et la déstabilisation des particules colloïdales (Okuda et al., 2001), ce qui entrainerait un meilleur abattement de la dureté.

IV.2.7 Aluminium résiduel dans les eaux de Keddara et Beni-Amrane traitées par le chitosane et l'alun

L'utilisation du sulfate d'aluminium dans le traitement des eaux engendre des résidus d'aluminium dans l'eau traitée ainsi que dans les boues produites. L'utilisation de l'alun en conjonction avec le chitosane serait une solution pour réduire les ions Al^{3+} dans les eaux traitées (Bina et al., 2009). Dans le but d'examiner de près, l'impact du traitement sur l'évolution de l'aluminium résiduel dans les eaux traitées, une mesure de l'aluminium résiduel a été effectuée.

Après avoir fait, dans les conditions optimales (doses des coagulants et flocculants, pH et température), des essais de coagulation floculation des eaux brutes utilisant, en premier lieu, l'alun seul et en deuxième lieu, l'alun et le polyélectrolyte, nous avons procédé au dosage de l'aluminium résiduel totale et dissous (après filtration) dans le surnageant des échantillons d'eaux traitées. Les résultats obtenus sont montrés sur les figures (IV. 21) et (IV.22).

Il en ressort de ces figures que, les taux d'aluminium résiduel total obtenu après traitabilité, varient entre 0,27 et 0,3 mg/l pour le traitement alun seul ou pour le traitement alun-polyélectrolyte.

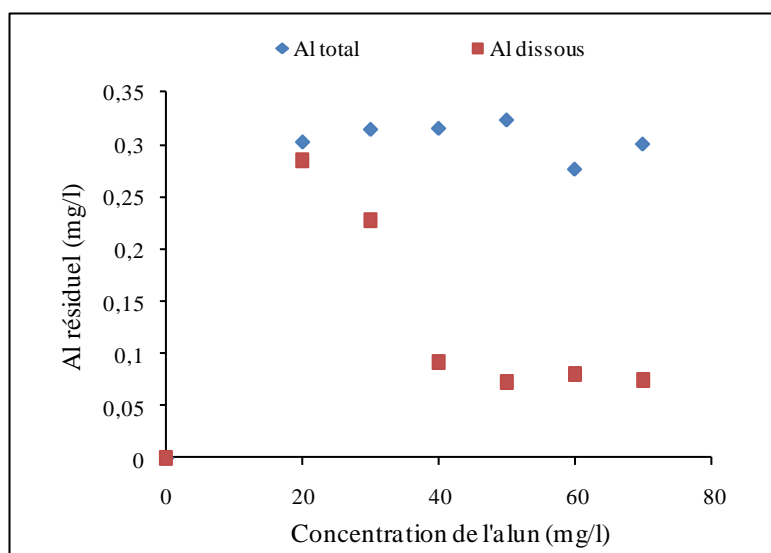


Figure IV.21 : Variation de l'aluminium résiduel dans l'eau de Keddara en fonction de la concentration de l'alun

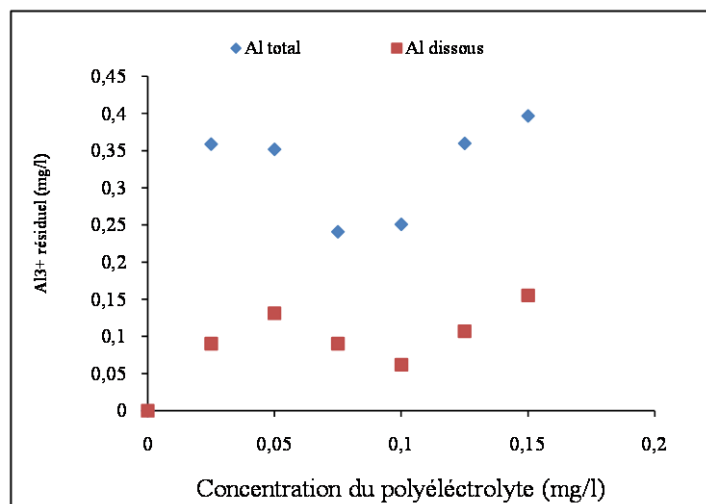


Figure IV.22 : Variation de l'aluminium résiduel dans l'eau de Keddara en fonction de la dose du polyélectrolyte et 60 mg/l de l'alun

Pour le traitement conventionnel, nous remarquons, selon les figures (IV. 21) et (IV.22), illustrant la variation de l'aluminium résiduel seul en fonction de l'alun seul et avec le polyélectrolyte respectivement, que plus la dose de l'alun, augmente plus l' Al^{3+} résiduel dans l'eau traitée augmente. Nous remarquons que la dose optimale de l'alun (60 mg/l) correspond à 0,27 mg/l d' Al^{3+} résiduel. Ce dernier se réduit à 0,25 mg/l d' Al^{3+} avec l'ajout de la dose optimale 0,1 mg/l du polyélectrolyte.

La figure (IV.23) reflète la variation de l'aluminium résiduel totale dans les eaux de keddara et Ben-Amrane en fonction des doses du chitosane et de l'alun. Nous apercevons que le taux d'aluminium résiduel obtenu après traitabilité, varie entre 0,2 et 0,25 mg/l pour les doses optimales de l'alun et du chitosane de 40 mg/l et 0,2 mg/l respectivement pour l'eau de Keddara, et 20 mg/l et 0,15 mg/l respectivement pour l'eau de Beni-Amrane.

Les taux d'aluminium obtenus dépassent le niveau maximal 0,2 mg/l d' Al^{3+} résiduel de contamination défini par US.EPA (US. Environmental Protection Agency, 2003). L'OMS estime, pour sa part, qu'entre 0,1 et 0,2 mg/l, la présence de l'aluminium n'est pas dangereuse dans l'eau potable.

Nous attribuons ceci au fait que l'utilisation du polyélectrolyte et du chitosane aboutit à la formation de micro-flocs composés de particules colloïdales combinées à des ions d' Al^{3+} . Ces composés ne sont pas totalement éliminés lors de l'étape de sédimentation, et pendant le dosage de l' Al^{3+} par la méthode de l'Eriochrome Cyanine, l'aluminium est libéré, et est donc détecté. Nous assistons donc à des valeurs élevées d' Al^{3+} résiduel dans l'eau traitée.

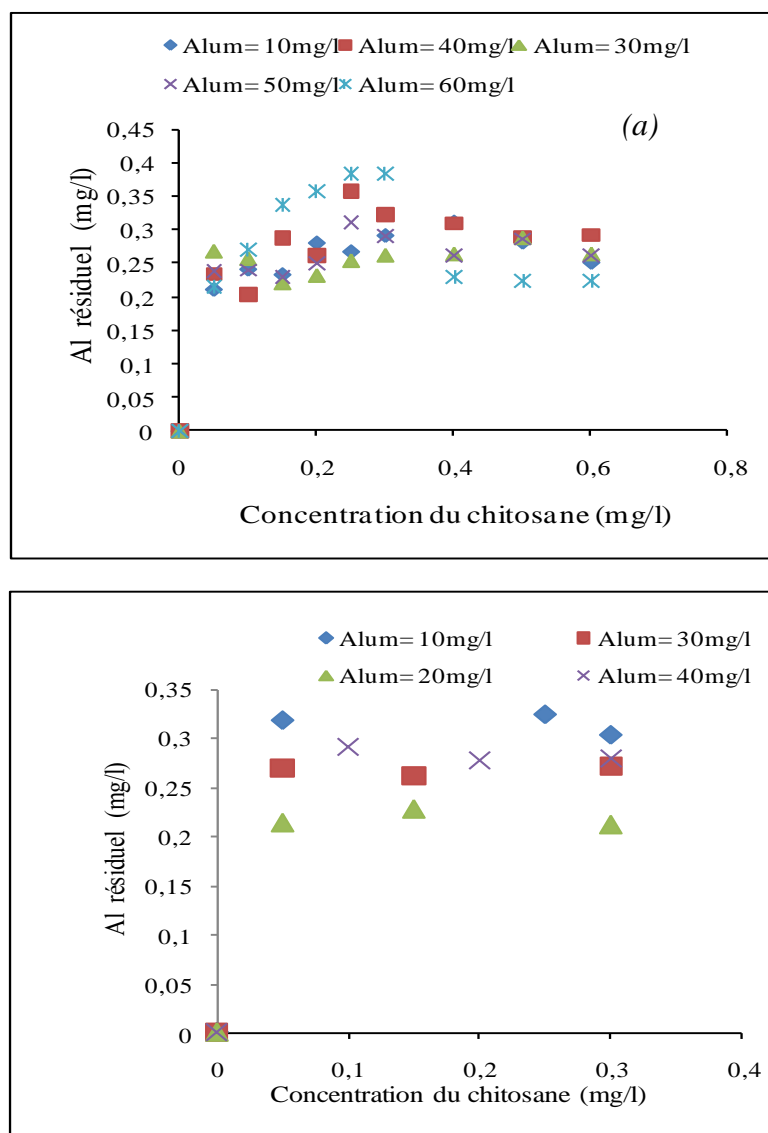


Figure IV.23 : Concentration de l'aluminium résiduel Totale dans les eaux de (a) Keddara et (b) Beni-Amrane en fonction des doses de l'alun et du chitosane utilisé comme aide coagulant

Afin d'échapper à ce problème, nous avons procédé à la filtration des solutions traitées utilisant un papier filtre de laboratoire de 0,45 μm de porosité. Cette étape de filtration correspond à celle sur sable dans une usine de production d'eau potable. En effet, cette étape permet de retenir les composés colloïdaux- Al^{3+} qui n'ont pas été décantés.

Après filtration de l'eau traitée par l'alun et le polyélectrilyte, et d'après les figures (IV.21 et IV.22), l'aluminium résiduel dissous mesuré diminue considérablement jusqu'à 0,09 et 0,06 mg/l respectivement pour les doses optimales des coagulants (60 mg/l de l'alun et 0,1

mg/l du chitosane respectivement). Ces valeurs sont largement inférieures à la valeur limite définie par l'US.EPA.

La figure (IV. 24) illustre les résultats d'analyse de l'aluminium (Al^{3+}) dissous après filtration des eaux de Keddara et Beni-Amrane après traitement. Nous constatons d'après cette figure que les valeurs d'aluminium résiduel ont considérablement diminué après filtration.

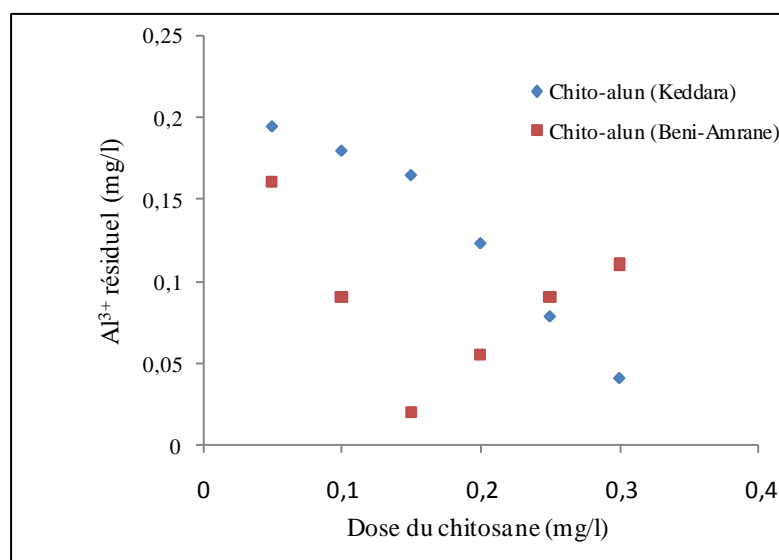


Figure IV.24: Variation de l'aluminium résiduel dissous dans les eaux de Keddara et Beni-Amrane en fonction de la dose du chitosane

L'utilisation du chitosane en tant qu'aide coagulant dans le processus de coagulation floculation, diminue la dose de l'aluminium résiduel. Les résultats ont montré que les valeurs d' Al^{3+} résiduelles n'étaient pas plus de 0,2 mg/l pour les doses optimales obtenues, ce qui répond aux normes standards actuelles (Cheng et al., 2005). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par de Bina et al. (2009).

Nous avons comparé les valeurs d'aluminium résiduel dans les eaux de Keddara et Beni-Amrane traitées différemment par : l'alun seul, l'alun-polyélectrolyte et l'alun-chitosane. La figure (IV.25) montre que, dans les conditions optimales (dose optimale du coagulant et pH optimal), l'aluminium résiduel dans les eaux traitées par le chitosane, est nettement inférieur à celui de l'alun seul ou de l'alun-polyélectrolyte. La combinaison du chitosane/alun réduit la concentration de l'alun de 30 à 50%, selon la qualité de l'eau brute.

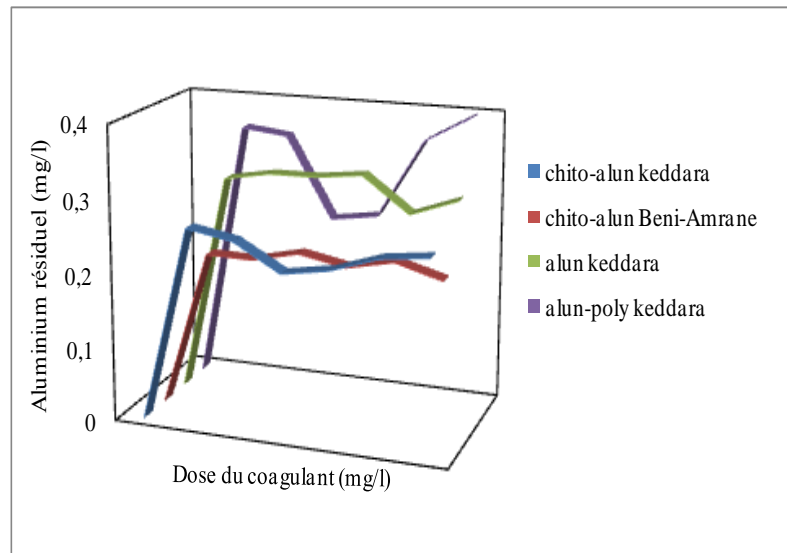


Figure IV.25 : Variation de l'aluminium résiduel détecté dans les eaux de Keddara et Beni-Amrane pour différents essais de traitabilité

Ainsi, nous pouvons dire que le chitosane comme aide coagulant en conjonction avec l'alun peut être utilisé dans le traitement des eaux potables, car il réduit l'aluminium résiduel dissous, et réduit par conséquent le risque des résidus d'aluminium dans l'eau traitée.

CHAPITRE V

UTILISATION DU CHITOSANE DANS LE CONDITIONNEMENT DES BOUES

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats et discussion quant au conditionnement et la déshydratation de la boue urbaine, en utilisant le chitosane comme biopolymère ainsi que d'autres polymères synthétiques. Il s'agit en outre d'identifier expérimentalement la dose du flocculant et d'étudier les paramètres influençant le conditionnement ainsi que la déshydratation de la boue. L'objectif principal de telles expériences, est d'obtenir un gâteau présentant une siccité élevée.

V.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES BOUES EPAISSIES

Du fait que la phase d'épaississement est commune à toute les filières de traitement des boues et ce quel que soit la filière adoptée ou envisagée (centrifugation filtration à bandes, filtre presse, etc), nous avons opté comme point de prélèvement des échantillons de boue utilisées pour l'optimisation du conditionnement chimique, juste en aval de la phase de l'opération d'épaississement gravitaire.

Les caractéristiques physico-chimiques de la boue ainsi prélevées présentent les caractéristiques regroupées et présentées dans le tableau (V.1).

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la boue épaissie

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
Température (°C)	19,2-21,7
Conductivité (µS/ cm)	1966-1541
Siccité (%)	5,23-10,6
Viscosité (mPa.s)	1,23-1,47
pH	6,48-6,99
DCO (g O ₂ /l)	50,66- 67,23
Carbone organique (g/l)	0,066- 0,052
Nitrate NO ₃ (g/l)	0,023-0,078
Nitrite NO ₂ (mg/l)	*****
Azote total NT (mg/l)	79,6-209
Ammonium NH ₄ ⁺ (mg/l)	48,9- 80
Phosphate total PO ₄ ⁻³ (mg/l)	24,9-30,1
MV(%)	2,7-6,2
RSF. 10 ¹² (m/kg)	1,382

L'élément le plus à considérer dans le cas de l'étude de la deshydratabilité des boues est le rapport MV/MS, il permet de mettre en évidence la nature des boues et le traitement adéquat (Degremont, 2005). En effet, si le rapport percentile MV/MS est compris entre en 50 et 70 %, les boues présenteront un caractère fortement organique et donc l'usage des polyélectrolytes cationiques s'imposerait. Les polymères anioniques présenteraient, au contraire, une action défavorable, singulièrement à dosage élevé.

Tandis que si le même rapport (MV/MS) est compris entre 30 et 35 %, les boues sont prédominantes de matières minérales, les polyélectrolytes anioniques y sont alors plus efficaces. Toutefois, l'excès de ces réactifs au-delà d'une concentration optimale, est préjudiciable (Degremont, 2005) Dans notre cas, ce rapport est compris entre 51,62 et 58,49%. La boue est donc fortement organique. Le traitement utilisant les polymères cationiques est par conséquent convenable.

V.2 DECANTEUSE CENTRIFUGE

La centrifugation relève essentiellement du principe de séparation des phases solide-liquide par décantation accélérée, sous l'influence d'un champ centrifuge, auquel est soumise la pulpe boueuse. La centrifugation permet d'avoir des floccs résistants capables à re-floculer après cisaillement, une siccité élevée des boues et un concentrât clair. La force centrifuge exerce une compression qui casse les zones de rétention d'eau dans la matrice floculée (Degremont, 2005).

V.2.1 Influence de la dose du flocculant sur la siccité du culot

Le dosage du polymère est un facteur important qui affecte de façon significative les performances des outils de déshydratation. La figure (V.1) met en évidence l'influence du dosage du flocculant sur la siccité du culot récupéré.

Les résultats illustrés sur cette figure montrent que le Sed CF802 (polymère cationique) a permis d'avoir une siccité maximale de 18,81 % pour une dose correspondant à 2 kg/tonne MS, alors qu'elle n'est que de 12,3 % en absence du polymère. L'efficacité procurée par l'utilisation du Sed CF802 s'est avérée intéressante. Elle permet d'avoir une siccité supérieure des boues à celles obtenues avec les autres polymères.

Le chitosane a permis, à son tour, d'obtenir une siccité maximale de 17,42 % pour une dose de 1,73 kg/tonne MS. Au-delà de ce seuil, une ré-stabilisation de la suspension boueuse s'établie. Avec l'EMO, la siccité maximale a été trouvée égale 18,38 % pour 3,17 kg/tonne MS. L'utilisation du Sed NF102 et du Sed AF400 a donné une siccité aux environs de 15 à 16 % pour des doses correspondantes de 0,46 à 0,36 kg/tonne MS respectivement. Comparés aux autres polymères, le NF102 et le Sed AF400 ont fourni une légère augmentation de la siccité pour la majorité des doses utilisées.

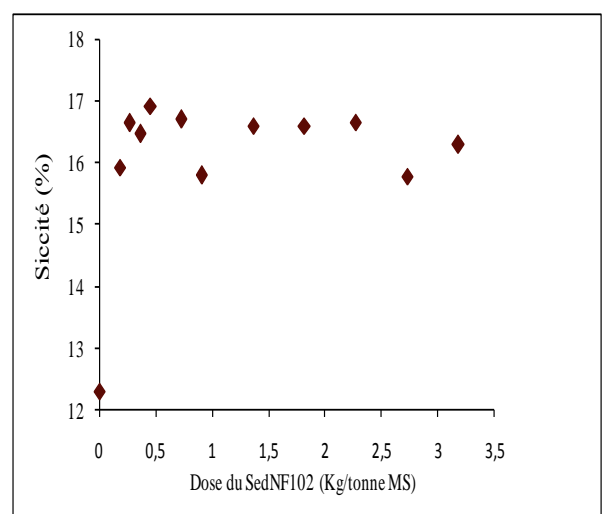
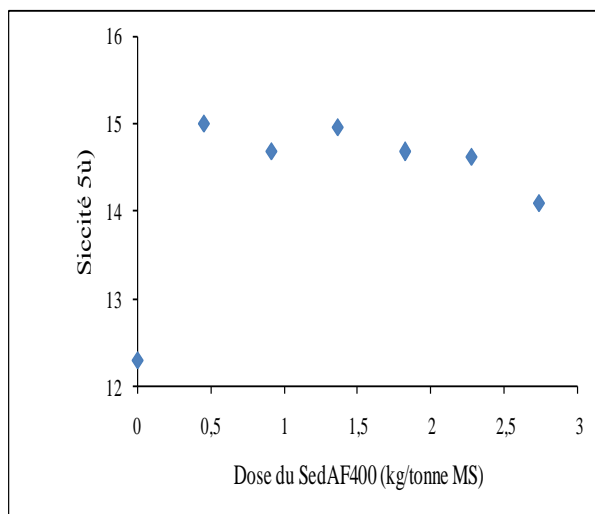
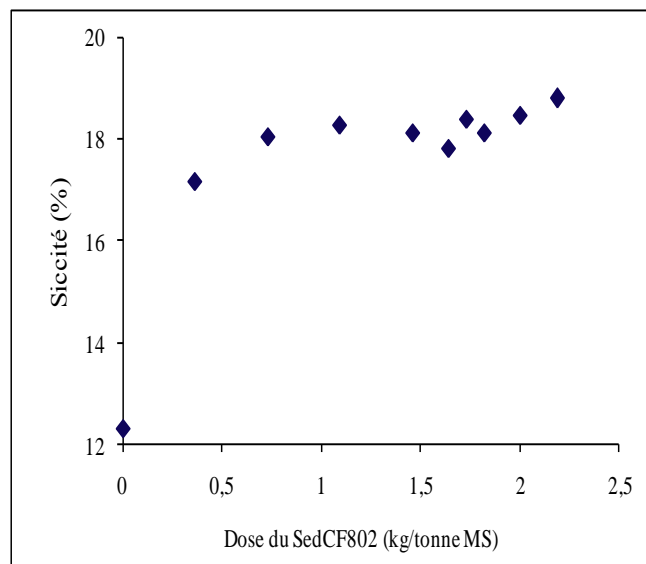
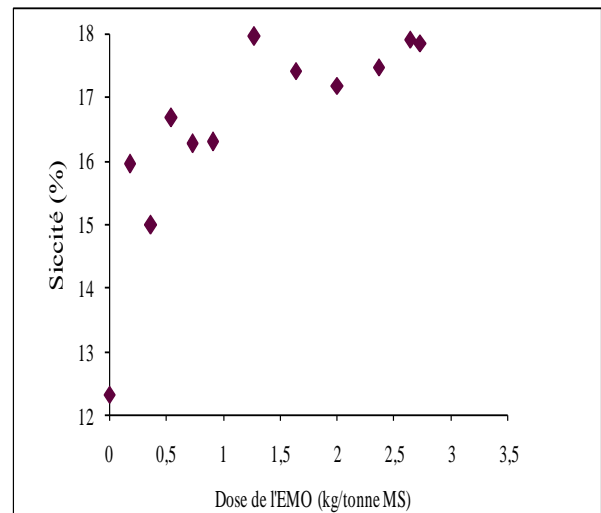
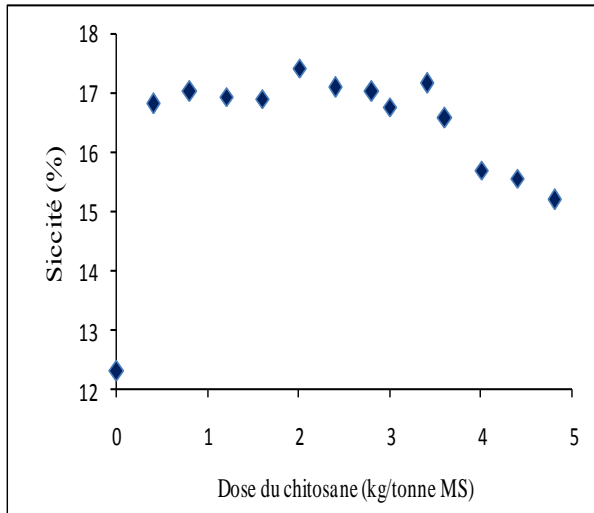


Figure V.1 : Influence de la dose du flocculant sur la siccité du culot

V.2.2 Influence de la dose du flocculant sur la turbidité du surnageant

Pour étudier l'influence de la dose des cinq polymères utilisés sur la turbidité du surnageant obtenue après centrifugation de la boue conditionnée, nous avons suivi l'évolution de celle-ci en fonction de la dose utilisée et avons calculé les taux d'abattement respectifs

La figure (V.2) illustre l'abattement de la turbidité en fonction des doses du flocculant. Le surnageant des solutions boueuses non traitées se caractérise par une turbidité très élevée (565 NTU). Dans le cas où le chitosane est utilisé, l'abattement de la turbidité obtenu a été d'environ 97,46 % pour une dose de 3,6 kg/tonne MS. Au-delà de cette valeur, une ré-stabilisation de la solution a été constatée.

Concernant l'EMO, nous avons enregistré une augmentation progressive du taux d'abattement de la turbidité atteignant la valeur de 98,6%. La dose optimale se situe dans un large intervalle [1,64 ; 3,10 kg/tonne MS]. Au-delà, l'efficacité du traitement, traduite par le meilleur taux d'abattement, diminue.

L'utilisation du Sed CF802 donne un taux d'abattement de 98,49 % avec seulement 1,73 kg/tonne MS. L'intervalle [1,73 ; 1,83 kg/tonne MS] de la dose optimale est étroit. Le surdosage de ce polymère conduit à une ré-stabilisation de la suspension boueuse.

Enfin, le Sed AF400 induit également à une réduction modérée de la turbidité avec un taux d'abattement de 60,18 %, et ce pour une dose correspondante appliquée de 0,45 kg/tonne MS. Ce même taux (de l'ordre de 61,94 %) est obtenu avec une dose réduite de 0,18 kg/tonne MS, avec l'utilisation du Sed NF102.

Nous constatons également qu'avec 0,36 kg/tonne MS, les taux d'enlèvement de la turbidité en appliquant le Sed CF802 et l'EMO sont 75,58 % et 69,73 % respectivement. Tandis qu'avec la même dose, le chitosane a pu enlever 81,24 % de la turbidité initiale.

Nous avons observé à l'issue des traitements successifs (cogulation flocculation décantation) en utilisant le chitosane et les autres polymères synthétiques cationiques, la clarté et ou la limpidité des solutions finales. Dénotant une réduction de la turbidité et une réduction certaines de charge en matières en suspension (MES)

Il est à noter que les floccs formés avec les polymères Sed CF802 et l'EMO ont été plus gros, plus stable et fragiles, contrairement au ceux formés avec l'application du chitosane.

En revanche, lors des essais réalisés avec les polymères Sed NF102 et le Sed AF400, de très fins floccs ont été formés et une turbidité résiduelle est constatée

L'action combinée de la masse et de la charge du polymère contribue à mettre en œuvre à la fois des phénomènes de pontage et de neutralisation de charges (Grégoire *et al.*, 2009). Le pontage permet au polymère de fixer un nombre important de particules et de les englober dans des floccs volumineux.

L'augmentation de la concentration des particules en suspension favorise leur rapprochement et la possibilité d'être adsorbées au polymère ou au floccs existants (Baudin *et al.*, 2005). Il s'ensuit que la consommation en polymère diminue avec l'augmentation de la teneur en particules dans la suspension (Grégoire *et al.*, 2009).

En cas d'excès du polymère, les particules (les MES) deviennent totalement isolées de la solution par ce même polymère. La solution colloïdale redevient stable, et donc l'annulation de l'action de la coagulation flocculation.

Au-delà de cette concentration, nous remarquons une formation d'un palier constant pour toutes les concentrations ajoutées. Comparant le polymère Sed NF 102 au chitosane, au polymère Sed CF802 et au polymère EMO, nous constatons que le Sed NF 102 est modérément efficace pour le traitement des boues urbaines.

En effet, le poids moléculaire du polymère influe fortement sur son efficacité. En général, la concentration optimale en polymère à mettre en œuvre, doit permettre de laisser au moins la moitié des sites libres sur les particules (Mottot, 2000). Cela est traduit par la formation d'un palier (zone de déstabilisation).

Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'au delà de la dose optimale, la quantité du polymère ajoutée se fixe sur la moitié restante de sites libres. Dès que ces sites sont totalement comblés, l'excès de ce polymère induit à une inversion de charge et donc la stabilisation de la suspension boueuse reprend son état initial.

La largeur de la zone de déstabilisation de la solution boueuse dépend d'une part de la qualité des colloïdes en solution, et d'autre part de la taille du polymère. Plus le poids moléculaire est grand, plus la zone est étroite (Mottot, 2000).

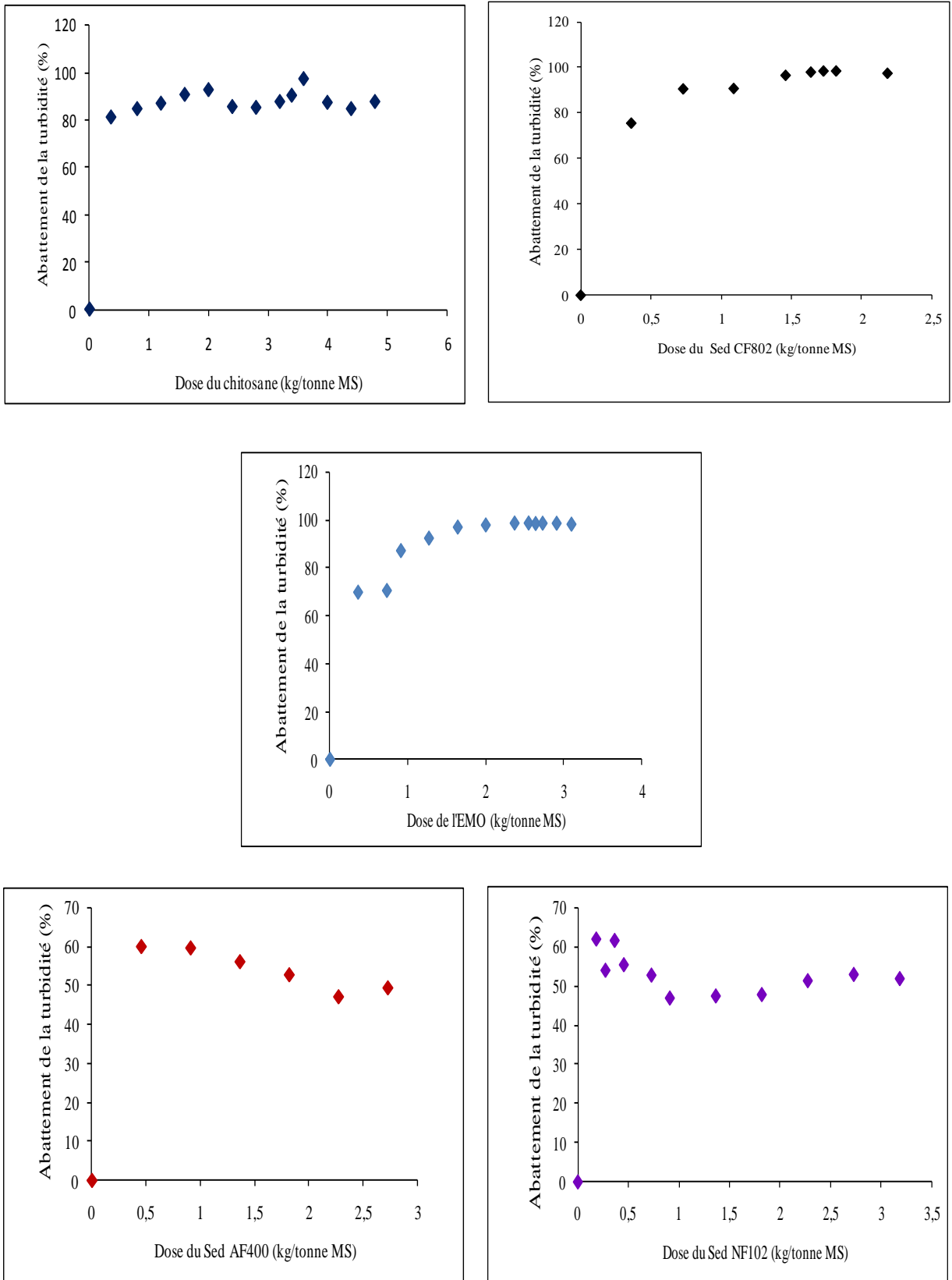


Figure V.2 : Influence de la dose du flocculant sur l'abattement de la turbidité du surnageant

V.2.3 Influence de la dose du flocculant sur la variation du pH du surnageant

Lorsqu'on utilise des biopolymères ou des polymères organiques et synthétiques, il faut tenir compte non seulement du pH, mais également de la variation de pH qui peut se produire dans la solution. Le tableau (V.2) donne les variations du pH final durant les essais de coagulation floculation décantation centrifugation avec l'ensemble des polymères choisis.

Tableau V.2 : Variations du pH final en fonction de la dose du flocculant

Polymère	Dose (kg/tonneMS)	Augmentation du pH (%)	Polymère	Dose (kg/tonneMS)	Augmentation du pH (%)
Chitosane	0,4	0,33		0,91	0,48
	0,8	0,23		1,37	0,4
	1,2	0,57		1,82	0,43
	1,6	0,66		2,28	0,41
	2	0,25		2,73	0,4
	2,4	0,31	Sedipur CF802	0,36	0,98
	2,8	0,47		0,73	1,1
	3,2	0,40		1,09	1,12
	3,6	0,37		1,46	1,08
	4	0,35		1,64	1,3
4,8	0,29	1,73	0,96		
EMO	0,36	0,26		1,82	1,41
	0,73	0,39		2,19	1,11
	0,91	0,68		Sedipur NF102	0,18
	1,27	0,8	0,27		0,52
	1,64	0,75	0,36		0,62
	2	0,75	0,46		0,58
	2,37	0,67	0,73		0,59
	2,55	0,71	0,91		0,46
	2,64	0,62	1,37		0,79
	2,73	0,87	1,82		0,4
	2,91	0,61	2,28		0,5
3,10	0,76	2,73	1,25		
SedAF400	0,46	0,52		3,19	0,49

Nous remarquons que, avec les polymères cationiques et non-ioniques, plus le polymère est efficace et moins est la variation du pH final. Par contre, avec les polymères anioniques, le pH final augmente avec l'augmentation de la dose du polymère jusqu'à ce qu'il se stabilise (formation d'un palier). Ceci s'expliquerait par la neutralisation de la charge surfacique du polymère lorsque le pH diminue et donc une diminution des répulsions électrostatiques au profit des interactions de Van der Waals (Treguer et al., 2005).

Lors de l'utilisation du chitosane, le pH final à la dose optimale n'augmente que de 0,25 ; le chitosane possède des groupements ionisables qui peuvent donner facilement des réactions de protonation/déprotonation en solution aqueuse. Les interactions électrostatiques entre les fonctions aminées protonées et les charges négatives des molécules anioniques peuvent changer les propriétés acido-basiques du système (Grégoire et al., 2009).

V.3 FILTRATION SOUS PRESSION

La filtration sous pression cherche à générer des floccs possédant une bonne aptitude à la déshydratation sous pression avec la plus faible résistance spécifique possible, une siccité élevée de la boue, un filtrat clair et un décollement facile du gâteau des toiles filtrantes.

V.3.1 Influence de la dose du flocculant sur le volume du filtrat

La Figure (V.3) représente les courbes de filtration obtenues avec les cinq polymères, donnant l'évolution du volume de filtrat en fonction du temps. Le volume d'égouttage (V_0) qui s'écoule avant la mise en place du piston est bien visible sur la figure.

Il est bien évident que le V_0 est très faible dans le cas d'une boue non conditionnée. Ceci pourrait être dû au fait que l'infiltration et le passage de l'eau vers le bas est gênée par la matière colloïdale.

La filtrabilité de la boue conditionnée avec le chitosane et le Sed CF802 a semblé être plus efficace que celles en utilisant l'EMO, le Sed AF400 et le Sed NF102.

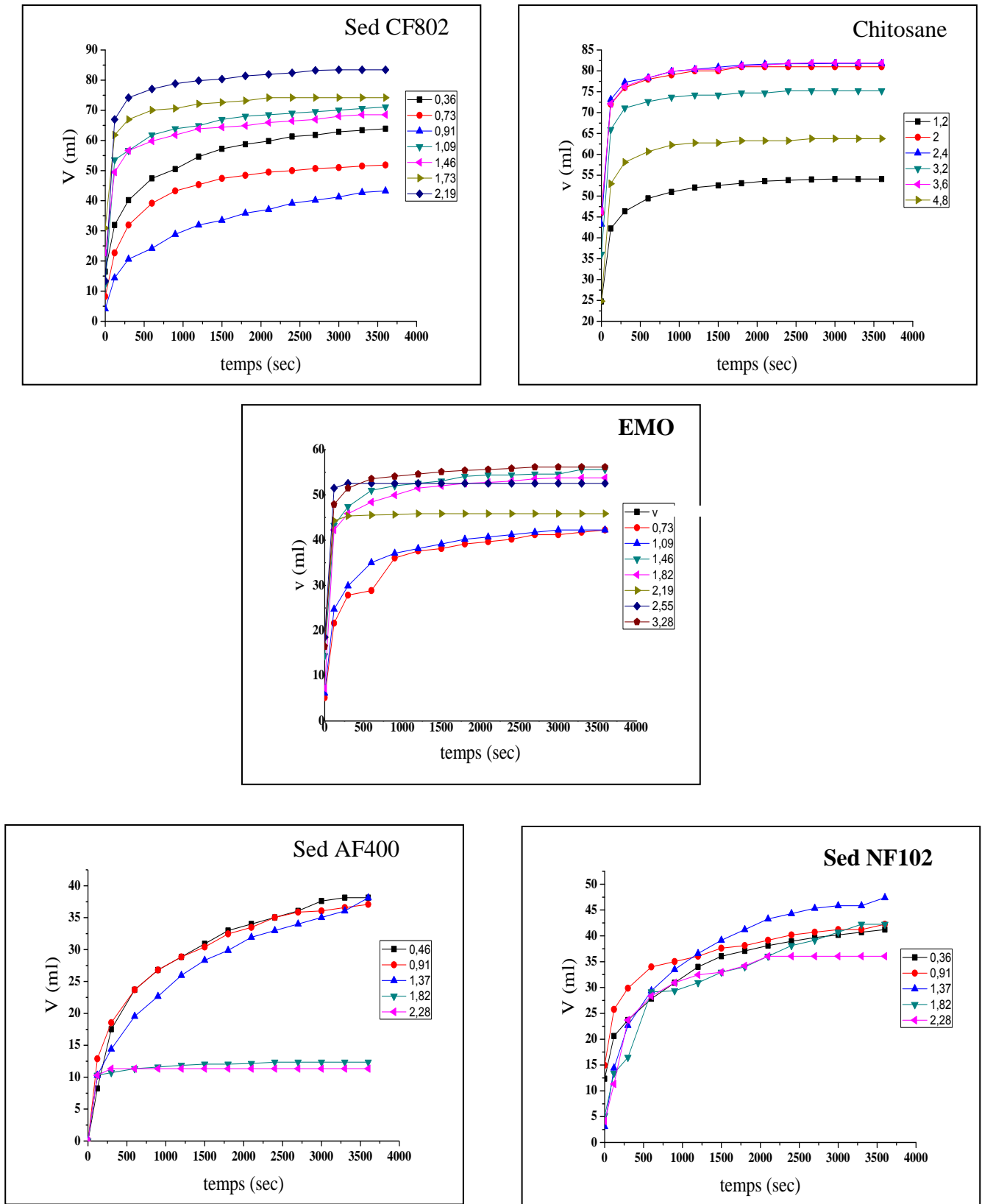


Figure V.3 : Evolution du volume de filtrat en fonction du temps pour différentes doses (kg/tonne MS) du flocculant

De façon générale, l'augmentation de la dose du chitosane et du Sed CF802 provoque le déplacement vers le haut des courbes représentatives du volume de la filtration. Les temps de filtration sont très courts. Aucun blocage du passage du filtrat n'a été observé

Contrairement à ce qui a été obtenu avec ces deux polymères, l'excès en EMO ou en Sed AF400 engendre une grande altération de la filtration et bloque par conséquent le passage du filtrat à travers le milieu filtrant. Avec l'EMO, cette altération est atteinte pour la dose 2,55 kg/tonne MS. Tandis qu'avec le Sed AF400, elle est de 1,82 kg/tonne MS.

En effet, l'excès en EMO ou en Sed AF400 conduit à la formation d'une pré-couche sur le papier filtre, inhibant par conséquent le passage du filtrat.

V.3.2 Influence de la dose du floculant sur la RSF du gâteau

La figure (V.4) met en évidence l'influence du dosage du floculant sur la RSF. Globalement, nous remarquons que la RSF diminue avec l'ajout du polyélectrolyte. Cette constatation significativement positive est conforme au but recherché par l'ajout d'un agent floculant, qui est celui d'améliorer la déshydratabilité de la boue i.e. en réduisant la RSF. Les meilleurs résultats ont été observés avec le biopolymère chitosane et le polymère Sed CF802. Pour une dose correspondante à 3,2 kg/tonne MS en chitosane, la RSF atteinte est de l'ordre de $0,932 \cdot 10^{12}$ m/kg. Au-delà de cette dose, la RSF ré-augmente. Par ailleurs, l'application du Sed CF802 induit à une chute brutale de la RSF atteignant $0,988 \cdot 10^{12}$ m/kg pour une dose de 0,36 kg/tonne MS. Le Sed CF802 réduit efficacement la RSF jusqu'à $0,634 \cdot 10^{12}$ m/kg à la dose de 1,46 kg/tonne MS.

En ce qui concerne les autres floculants (Sed AF400, EMO et Sed NF102) testés, les résultats sont moins concluants.

Quoiqu'avec le polymère EMO une diminution de la RSF est obtenue pour une plage de doses [2,19; 2,55 kg/tonne MS], la filtration des boues demeure assez laborieuse. Ensuite on constate une ré-stabilisation de la solution boueuse traduite par les valeurs mesurées des RSF en sensible augmentation

Ces performances ne sont pas atteintes dans le cas de l'utilisation du le polymère anionique (Sed AF400). Les petites valeurs de la RSF qui ont été trouvées sont uniquement avec les faibles doses appartenant à l'intervalle [0,46 ; 1,37 kg/tonne MS). Au-delà de cet intervalle, la filtration des boues est presque nulle. La RSF a augmenté jusqu'à $43,24 \cdot 10^{12}$ m/kg.

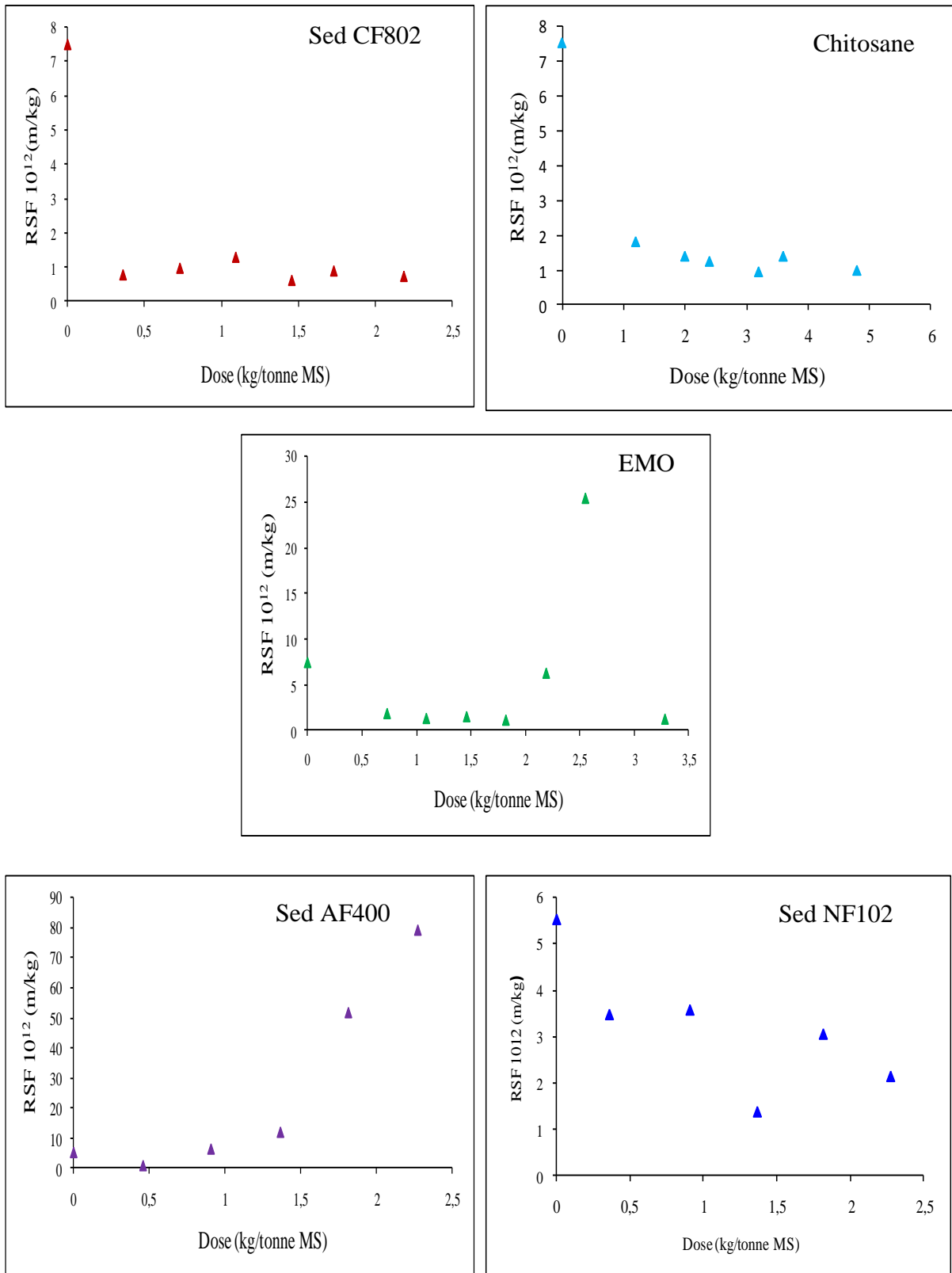


Figure V.4 : Influence de la dose du flocculant sur la RSF du gâteau

L'ajout du Sedipur non-ionique permet d'atteindre une RSF de l'ordre de $1,393 \cdot 10^{12}$ m/kg avec la dose 1,37 kg/tonne MS. L'excès en polymère engendre une re-stabilisation de la suspension boueuse conduisant à l'augmentation de la RSF. Pour une faible dose de Sed AF400 de 0,46 kg/tonne MS, la diminution de la RSF atteint est de $1,172 \cdot 10^{12}$ m/kg.

V.3.3 Influence de la dose du flocculant sur la siccité du gâteau

La figure (V.5) représente l'évolution de la siccité du gâteau en fonction de la dose du flocculant. Cette figure indique que l'utilisation des doses croissantes jusqu'à 4,8 kg/tonne MS du chitosane engendre une augmentation de la siccité du gâteau. Nous assistons à un gain important de la siccité, compris entre 33,89 % et 35,01 %. Les gâteaux formés, (Figure V.6) sont uniformes, décollent facilement des papiers filtres, dépourvus des creusets avec des épaisseurs variant entre 0,5 et 0,6 cm.

Du fait de la grande efficacité du Sed CF802, la siccité a augmenté de 35,15% avec seulement 1,73 kg/tonne MS. Le gâteau formé est uniforme, décolle difficilement du papier filtre, ne contient pas de creusets et son épaisseur est égale à 0,5cm. Ces résultats ont permis de conclure, que la performance de ces deux polymères est pratiquement semblable, et que la différence d'effet semble minime.

En ce qui concerne l'EMO, l'ajout de ce dernier permet d'améliorer la siccité de la boue sans pour autant arriver à la même efficacité du chitosane ou du Sed CF802. La valeur maximale de la siccité est de 31,07 % à la dose 1,46 kg/tonne MS de l'EMO. A la fin de filtration, le gâteau récupéré est d'une épaisseur égale à 0,6 cm. Il est formé par de grands floccs, présente des alvéoles très visibles, et décolle facilement du papier filtre.

Avec 0,46 kg/tonne MS du polymère anionique, le gâteau récupéré est d'une épaisseur égale à 1,3 cm, très lisse, homogène, uniforme et humide. La siccité est de l'ordre de 20,82 %. Ce polymère a montré une performance légèrement stable en termes de siccité. Le gâteau qui a été formé avec la dose optimale (1,37 kg/tonne MS), a une siccité de 23,57 %. Il est non uniforme, dépourvu des alvéoles et a une épaisseur de 0,8 cm. Ses floccs sont très petits.

D'après les résultats obtenus, de faibles siccités des gâteaux ont été acquises avec les polymères anioniques et non-ioniques. Nous constatons qu'un surdosage du polymère influence négativement sur les performances de déshydratation, en réduisant la siccité, augmentant la résistance à la filtration et détériorant la qualité du filtrat.

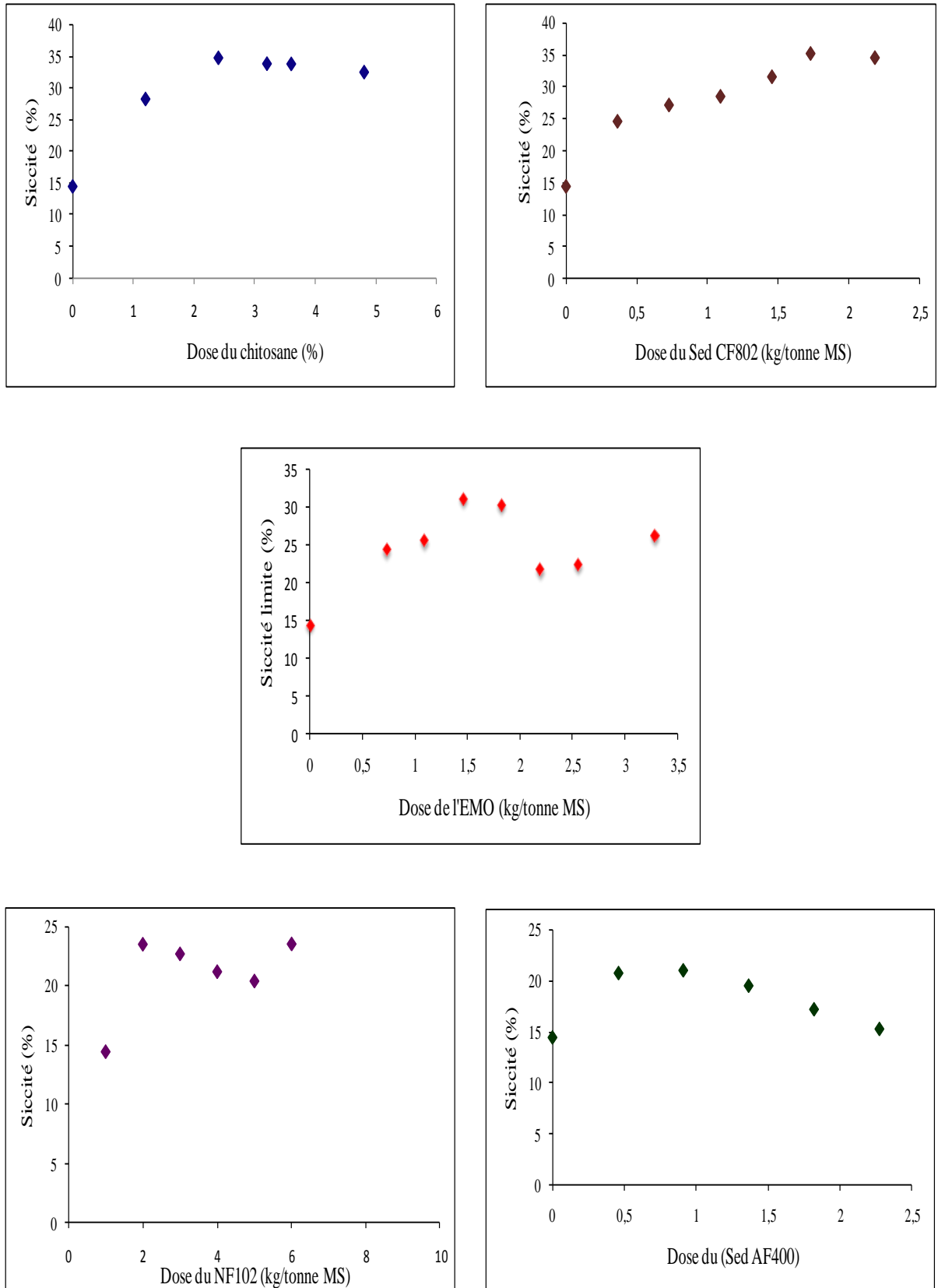
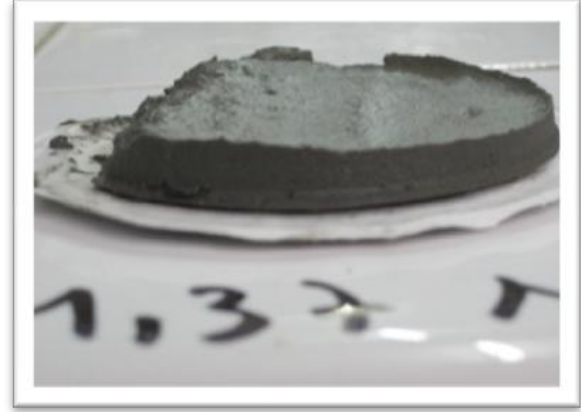


Figure V.5 : Influence de la dose de flocculant sur la siccité du gâteau



Sed AF400

(MS₀:95,83g/l; P: 0, 5 bar; D: 0,46kg/tone MS)



Sed NF102

(MS₀:95,83g/l ;P :0,5bar ;D :1,37kg/tone MS)



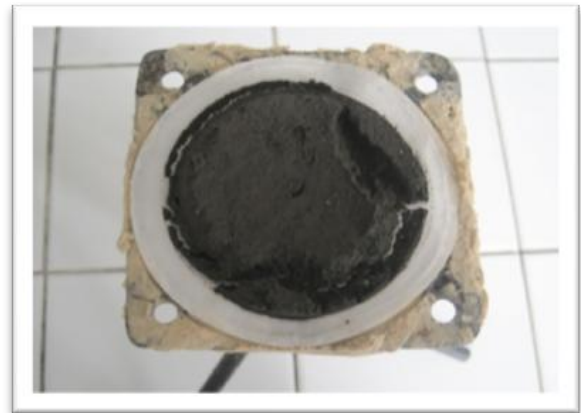
EMO

(MS₀:95,52g/l; P: 0, 5 bar; D: 1,46 kg/tone MS)



Chitosane

(MS₀:95,52g/l; P: 0, 5 bar; D: 2,4 kg/tone MS)



Sed CF802

(MS₀:95,52g/l; P: 0, 5 bar; D: 1,46 kg/tone MS)

Figure V.6 : Photos des gâteaux récupérés après filtration sous pression pour les doses optimale des flocculants

En effet, si l'obtention des floccs volumineux est favorable à une bonne décantabilité, la filtrabilité, par contre, ne dépend pas de la taille des floccs. Elle dépend essentiellement de leur cohésion ou de leur résistance mécanique, et des forces de liaison unissant les particules élémentaires qui constituent l'agglomérat formé (Nivelon et Cleyet, 2010). La faiblesse de ces liaisons pourra entraîner une modification de la structure du gâteau filtrant (Figure V.6), qui en devenant moins poreux, est à l'origine de la diminution de la vitesse de filtration.

V.3.4 Efficacité du flocculant dans l'enlèvement de la turbidité

A la figure (V.7), nous illustrons l'évolution du taux d'abattement de la turbidité du filtrat issu de la filtration sous pression de la boue conditionnée par les cinq polymères. Cette figure nous renseigne que l'EMO et le Sed CF802 ont pratiquement la même performance avec des taux d'abattement : 78,71 % ; 77,85 % respectivement. Tandis que, le chitosane a permis d'éliminer 68 % de la turbidité initiale. Les taux d'abattement obtenus avec le Sed NF102 et Sed AF400 sont respectivement 36,62 % et 51,08 %.

La comparaison entre les taux d'abattement de la turbidité lors de la filtration avec ceux obtenus avec la décantation centrifuge, permet de constater que les polymères ont été plus efficaces lors du deuxième procédé (décantation centrifuge).

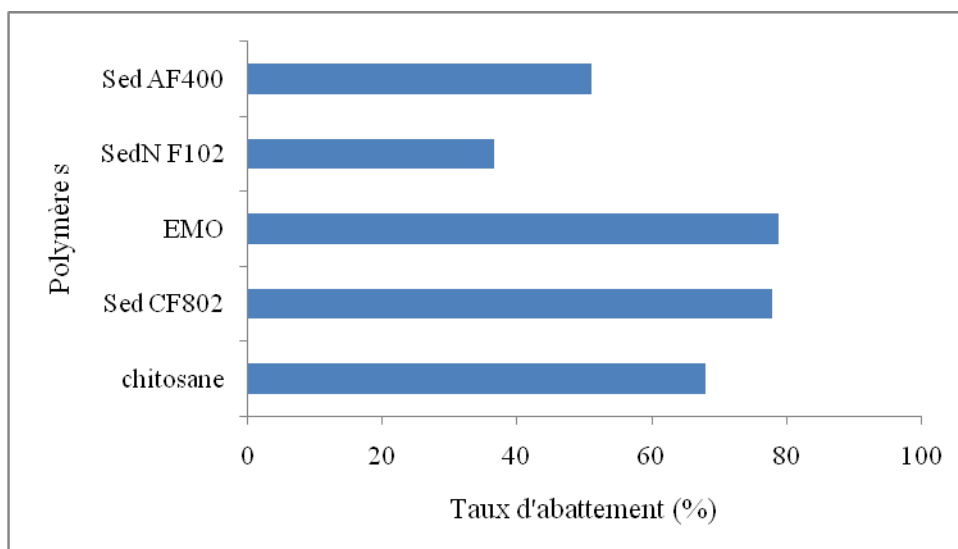


Figure V.7 : Evolution du taux d'abattement de la turbidité du filtrat après filtration sous pression

V.3.5 Influence du dosage du flocculant sur le volume d'égouttage du filtrat

Il est facile de comparer les résultats présentés à la figure (V.8), du fait de l'écart entre les volumes d'égouttages des boues conditionnées. Le chitosane montre une efficacité incomparable aux polymères synthétiques. Il a permis d'éliminer 36,06 % du volume total de la boue, deux fois plus que celui obtenu avec le Sed CF802, cinq fois plus que celui prélevé en utilisant l'EMO et douze fois plus que ceux enlevés en appliquant le Sed NF102 et récupéré de la boue brute (non traitée). Cependant, l'utilisation du Sed AF400 n'a fourni aucun volume du filtrat.

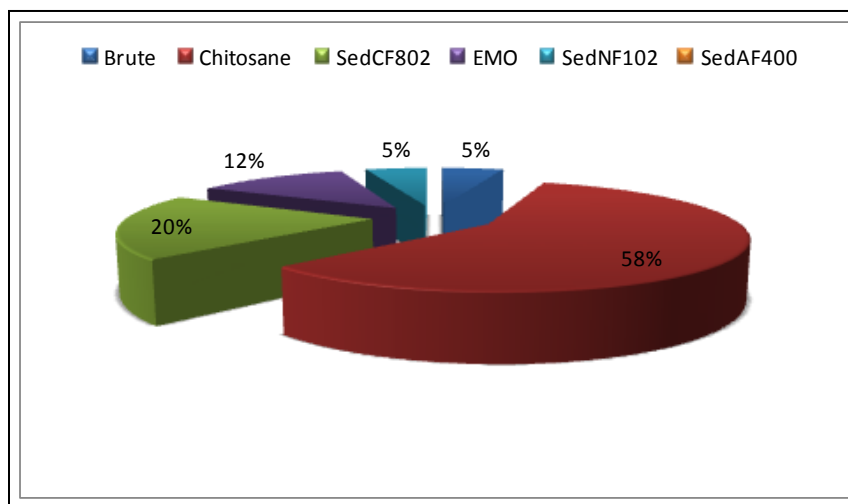


Figure V.8 : Volumes d'égouttages récoltés au cours de la filtration avec le filtre-pressé

V.3.6 Influence de la pression de filtration sur la RSF

Rappelons que la résistance spécifique à la filtration (RSF) permet de juger de la perméabilité de la texture du gâteau et de leur évolution avec les conditions de déshydratation. La figure (V.9) représente l'évolution de cette RSF en fonction de la pression de filtration pour la boue brute, en utilisant les deux polymères (chitosane et Sed CF802) les plus performants à la dose optimale.

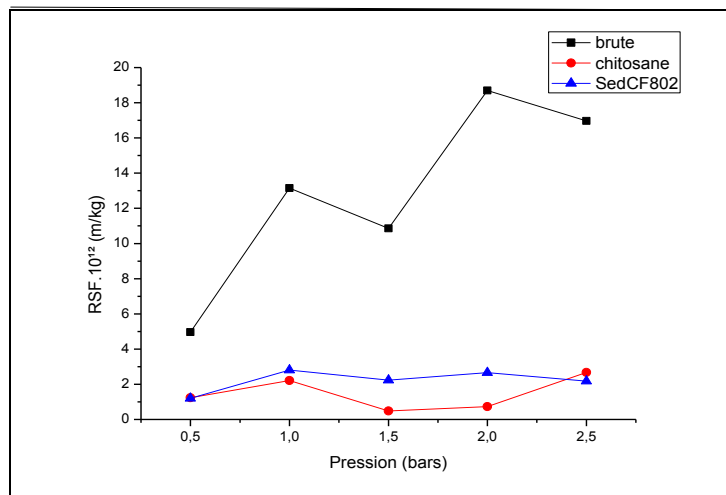


Figure V.9 : Influence de la pression de filtration sur la RSF

Nous pouvons remarquer qu'il existe une pression critique (1,5 bar) pour laquelle la RSF diminue. Cette évolution peut être représentée par une loi de puissance dont l'exposant est appelé 'coefficient de compressibilité' (σ). Ce dernier caractérise l'importance de la réduction de la perméabilité du gâteau en fonction de l'augmentation de la pression appliquée. Les valeurs de ' σ ' appartiennent à l'intervalle [0 ; 1]. Lorsque ' σ ' est inférieur à 0,8 et supérieur à 1, la boue est dite de forte compressibilité (boue organique), et se filtre assez mal. Si ' σ ' est comprise entre 0,3 et 0,5, la boue est faiblement compressible telle que les substances boueuses à caractère particulaire hydrophobe.

Les valeurs de ce coefficient mesurées dans notre étude, figurent dans le tableau (V.3). Les valeurs de 0,95 pour la boue brute, de 0,717 et 0,48 pour la boue traitée avec le Sed CF802 et le chitosane successivement, indiquent que la texture de la boue a été totalement modifiée.

Tableau V.3 : Coefficient de compressibilité utilisant le chitosane et le Sedipur CF802

<i>Polymère</i>	<i>Coefficient de compressibilité (σ)</i>
Sans polymère	0,95
Chitosane	0,48
Sedipur CF802	0,717

D'après le tableau (V.3), il semble que la boue utilisée durant cette recherche est un matériau de forte compressibilité (0,95), donc à faible tenue mécanique et se filtre en

général assez mal. Le Sedipur CF802 a réduit le coefficient de compressibilité à 0,717. Du fait que cette valeur est proche du 0,8, la boue traitée avec ce polymère reste toujours fortement compressible. Par contre, l'ajout du chitosane a permis de diminuer sa compressibilité et de la rendre facilement déformable. Dans ces conditions, la boue est constituée de floccs ayant une bonne cohésion et une bonne résistance mécanique à l'écrasement, et se filtre plus aisément.

V.3.7 Influence de la pression de filtration sur la siccité du gâteau

La figure (V.10) illustre l'évolution de la siccité du gâteau en fonction de la pression. Les polymères (chitosane et Sed NF802) choisis sont ceux qui ont donné de meilleures RSF et siccités. La siccité obtenue en appliquant ces deux flocculants est comparée à celle de la boue brute (non traitée).

Il semble que la pression de filtration n'a pas une réelle influence sur la siccité du gâteau, du fait que cette dernière reste pratiquement invariante.

La composition physico-chimique et structurelle des boues a une très forte incidence sur les performances des polymères. Notre boue, fortement organique ($\sigma=0,95$), est très compressible et donc difficile à déshydrater.

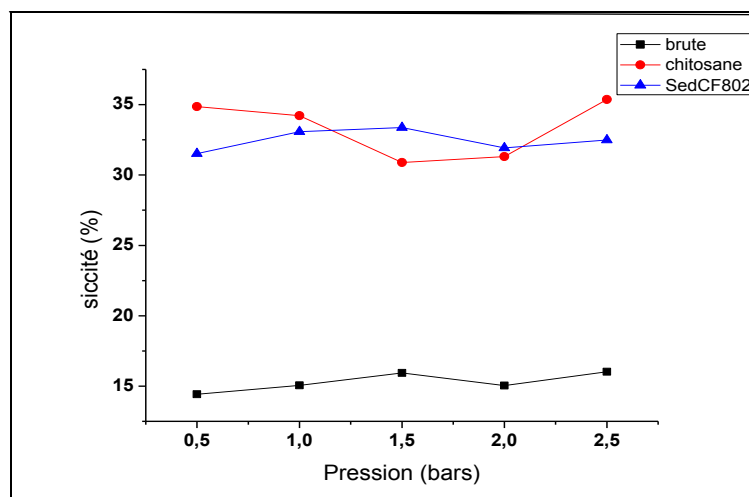


Figure V.10 : Influence de la pression de filtration sur la siccité du gâteau

V.3.8 Influence de la pression de filtration sur la turbidité du filtrat

La figure (V.11) représentant l'évolution de la turbidité en fonction de la pression, montre qu'avec l'utilisation du chitosane, la turbidité du filtrat augmente pour les pressions

comprises entre 1 et 1,5 bar, et diminue ailleurs. Une variation inverse a été obtenue dans le cas de la boue brute et lors de l'application du Sed CF802. En effet, dans ces deux derniers cas, la turbidité diminue légèrement pour les pressions inférieures à 1,5 bar. Au-delà de cette valeur, la turbidité ré-augmente.

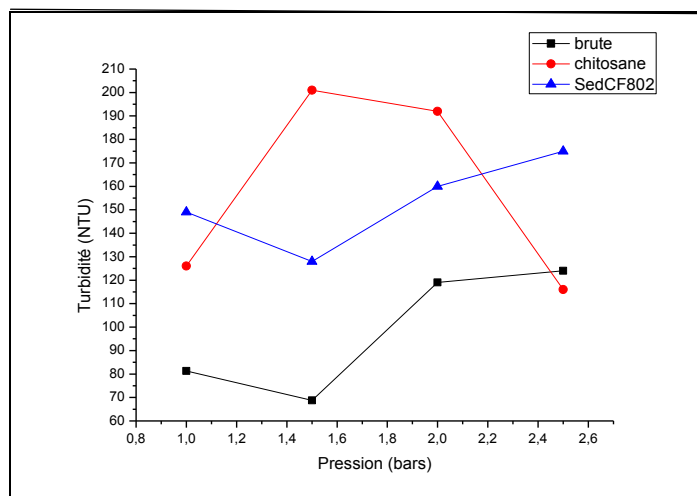


Figure IV.11 : Influence de la pression de filtration sur la turbidité du filtrat

V.3.9 Efficacité du chitosane pour l'enlèvement de la DCO

Après avoir déterminé le couple pression-dose du flocculant, des essais ont été effectués pour déterminer la performance du chitosane pour l'abattement en DCO. Cette performance a été comparée à la fois à celle de la boue non traitée et à celle traitée avec le Sed CF802. Les résultats de la DCO obtenus sont présentés dans le tableau (V.4).

Tableau V.4 : Abattements en DCO obtenus en absence et en présence du chitosane

<i>Polymère</i>	<i>DCO (mg/l)</i>	<i>Taux d'abattement (%)</i>
Sans polymère	6000	88,15
Chitosane	666	98,68
Sedipur CF802	1800	96,44

Il en ressort clairement du tableau précédent, l'excellent comportement du chitosane quant à l'efficacité de l'abattement de la DCO, un taux remarquable de 98.68 est atteint. Améliorant ainsi de plus de 10 % le taux obtenu sans rajout de polymère déjà assez remarquable de 88.15 %. Il est à noter que la DCO d'une eau résiduaire se répartit dans les proportions de 1/3 de MES décantables, de 1/3 de colloïdes et 1/3 de composés solubles (Cardot, 1999).

V.4 DISCUSSION DES RESULTATS

Le chitosane ainsi que les polymères cationiques (Sed CF802 et EMO) s'adsorbent à la surface des particules colloïdales par des liaisons hydrogènes entre les charges négatives situées à la surface de particules et les groupements amines libres du chitosane (Grégorie et al., 2009). Les interactions électrostatiques attractives entre les segments du chitosane chargés positivement, et les sites chargés négativement à la surface des particules favorisent l'adsorption (Gregory et Barany, 2011), ceci se traduit par une augmentation du potentiel Zêta des particules.

La quantité du chitosane adsorbée croît avec l'augmentation de la dose en chitosane ajoutée. Des résultats semblables sont rapportés pour la floculation de kaolin avec un polyacrylamide cationique (Gregory et Barany, 2011). La taille élevée du polymère, combinée à sa configuration très étendue en suspension, du fait de fortes répulsions entre segments de même signe, favorisent le pontage des particules par les segments du polymère adsorbé (Grégorie *et al.*, 2009).

D'après l'ensemble des résultats obtenus concernant l'effet de la dose du chitosane, la tendance générale montre que l'ajout d'un excès de chitosane au-dessus de sa concentration optimale, entraîne une augmentation de la turbidité finale dans la solution. Une des hypothèses à ce phénomène serait le renversement de charge et une ré-stabilisation des particules colloïdales qui ont été coagulées. Cette ré-stabilisation de charges est fonction du potentiel zêta de la solution (Grégorie et al, 2009).

Le chitosane, de par sa constitution, possède un surplus électronique et il a été solvaté par l'eau en emprisonnant les particules colloïdales causant la turbidité. L'ajout excessif de chitosane a créé une eau hyper conductrice où les chocs entre les particules dus aux forces électriques, étaient tellement intenses, qu'ils ont perturbé complètement l'équilibre de la solution (Grégorie et al., 2009).

De la même manière, le polymère anionique s'adsorbe à la surface des particules colloïdales par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes entre les groupements fonctionnels négatifs de la surface et les groupements fonctionnels d'amides primaires portés par les segments du polymère. Cependant, la quantité du polymère adsorbé est moindre et limitée, du fait des répulsions électrostatiques entre les charges négatives du polymère. Les polymères adsorbés provoquent un glissement des plans de cisaillement à la surface des particules et par conséquent, une légère diminution du potentiel Zêta (Nasser et James, 2003).

Le polymère non-ionique peut également s'adsorber aux charges positives situées sur les faces latérales des particules colloïdales, apportant ainsi un supplément de charges négatives qui abaissent globalement le potentiel Zêta. Par ailleurs, par le biais du polycation en solution, le polymère anionique peut s'adsorber aux charges négatives des particules et provoquer un abaissement du potentiel Zêta.

Les forces répulsives entre segments de même signe, permettent au polymère d'adopter une configuration étendue en suspension, et de s'adsorber aux particules en formant des boucles et des queues qui favorisent les mécanismes de pontage et la formation de larges floccs poreux (Gregory et Barany, 2011).

Pour des doses en Sed NF102 inférieures à 0,73 kg/tonne MS, l'adsorption se fait probablement en mosaïque, du fait de la configuration contractée du polymère (Aguilar *et al.*, 2005). Par conséquent, il y a peu de changement du potentiel zêta avec le polymère ajouté. Ceci suggère que l'épaisseur du polymère adsorbé provoque un moindre décalage du plan de cisaillement et par conséquent, une moindre modification du potentiel zêta.

Brooks (1973) a noté que l'adsorption d'un polymère neutre à la surface de particules provoque une augmentation de potentiel Zêta. Cette augmentation, qui n'est effective que si le plan de cisaillement n'est pas trop écarté de la surface des particules, résulte du changement de distribution ionique dans la couche diffuse.

Par exemple McGuire *et al.*, 2006 rapporte que l'épaisseur maximale de la couche du polymère anionique adsorbé à la surface des particules d'oxydes de fer et de kaolin est de l'ordre de 2,3 nm et correspond à l'addition de 3 à 5 kg/tonne du flocculant. Au-delà de cette quantité du flocculant ajouté, il en résulte des mécanismes d'adsorption d'origine chimique à la surface des particules, induisant l'agrégation des particules sans modifications du potentiel zêta (Besra *et al.*, 2002). Le polymère non-ionique s'adsorbe davantage à la surface des oxydes de fer que le polymère anionique (McGuire *et al.*, 2006).

L'augmentation de la turbidité initiale et par conséquent de la teneur en particules en suspension, favorise le pontage par polymère non-ionique, dont la grande taille favorise l'adsorption de plusieurs particules aux segments du polymère (Lée *et al.*, 2001).

Les particules de boues sont, le plus souvent, connues pour être chargées positivement ou négativement. Les conditionneurs chimiques, souvent avec des charges opposées, sont utilisés pour flocculer ou coaguler les colloïdes des boues par neutralisation de la charge, engendrant l'établissement des interactions entre les différentes particules chargées.

Il est bien connu que les deux principaux mécanismes de floculation en utilisant des polymères organiques, sont la déstabilisation du système colloïdal par la neutralisation de la charge et le pontage intra-particulaire (Bratby, 2007). Un polymère peut s'adsorber à la surface d'une particule colloïdale en raison soit d'une force chimique (liaison chimique, par exemple en raison de frais) ou d'une force physique (par exemple, la force de van der Waals), ou les deux. Certaines parties des chaînes du polymère peuvent alors se fixer par des ponts sur une autre particule plus proche pour former des ponts.

La déstabilisation des boues est interprétée comme étant une neutralisation de la charge et/ou pontage des particules lors de l'application des polyélectrolytes (Saveyn et al., 2005). Etant donné que le chitosane est un polyélectrolyte cationique, nous pouvons dire que le mécanisme de coagulation est essentiellement assumé par un double effet : neutralisation de la charge et pontage des floes.

CONCLUSION GENERALE

La production d'eau potable à partir des eaux brutes de surface emploie entre autre, le processus de coagulation floculation pour enlever les matières colloïdales et en suspension. Le traitement conventionnel produit certes une eau purifiée. Cependant, il génère des boues liquides dont le volume est très élevé. En outre, l'utilisation des sels minéraux et des polymères synthétiques dans le traitement des eaux potables, suscite des inquiétudes quant à leurs conséquences sur la santé humaine et l'environnement. Actuellement, les spécialistes en génie de l'environnement pensent à d'autres coagulants alternatifs qui sont naturels et moins dangereux pour l'humanité. Le chitosane, un biopolymère obtenu principalement à partir des carapaces de crustacés, offrant des propriétés de non-toxicité et de biocompatibilité avantageuses, peut être proposé comme un substitut potentiel des coagulants synthétiques et minéraux.

C'est dans cette optique que nous avons examiné, dans la première partie de cette présente étude, l'efficacité du chitosane, un polymère cationique naturel, comme coagulant floculant dans le traitement des eaux de surface. Deux types d'eaux ont été considérés. Une eau synthétique à base de bentonite et des eaux brutes de barrages de Keddara faiblement turbide et de Beni-Amrane fortement turbide. Le chitosane a été utilisé comme coagulant primaire pour le premier type d'eau, et coagulant primaire puis aide coagulant en conjonction avec le sulfate d'aluminium (alun) pour le deuxième type.

L'utilisation des différents acides (HCl et acide acétique) pour la solubilité du chitosane n'affecte pas l'efficacité de celui-ci dans le traitement de l'eau. Seule la stabilité des solutions de chitosane diffère au fil du temps. L'acide acétique a été choisi, car il a donné une solution plus stable.

L'ensemble des résultats obtenus permet de conclure que le procédé de coagulation floculation à l'aide du chitosane est, sous certaines conditions, parmi les moyens les plus efficaces de traitement des eaux de surface (enlèvement de la turbidité). Les deux paramètres affectant grandement la performance du chitosane en tant que coagulant primaire ou aide coagulant, sont le type et la charge des particules présentes dans les eaux.

Par ailleurs, le pH, la turbidité initiale et la dose du chitosane jouent un rôle important dans le processus de coagulation floculation. Le chitosane peut être efficace dans une large gamme du pH. Une faible dose de ce biomatériau est suffisante pour réduire considérablement la turbidité dans une solution acide. Cependant, il est nécessaire d'augmenter cette dose dans les solutions alcalines.

Une parfaite déstabilisation de la solution de bentonite a été obtenue pour une dose appartenant à l'intervalle [0,05 ; 0,2 mg/l]. Cependant, à partir de 0,5 mg/l, la ré-stabilisation de la solution en question (ré-augmentation de la turbidité) commence à avoir lieu.

L'utilisation du chitosane comme coagulant primaire n'a pas donné de bons résultats pour l'eau de Kaddara faiblement turbide (turbidité initiale inférieure à 6 NTU). L'enlèvement de la turbidité et l' UV_{254nm} était presque nul. L' UV_{254nm} final était plus élevé que celui initial. Pour l'eau turbide de Beni-Amrane (en général, la turbidité initiale est entre 25 et 50 NTU), un excellent enlèvement de la turbidité a été constaté. Les floccs formés de couleurs brune-jaune et jaune-crème, ont décanté très rapidement. Le chitosane en traitement primaire, nécessite donc une charge relativement élevée en particules colloïdales et en suspension, pour donner une bonne clarification de l'eau. En effet, plus une eau est chargée, plus l'abattement de sa turbidité par le chitosane est meilleur.

L'efficacité du chitosane dépend étroitement du pH. La dose du chitosane comme aide coagulant en conjonction avec l'alun est optimisée à un pH égal à 6,5 pour l'eau de Beni-Amrane, et entre 7 et 7,5 pour l'eau de Keddara.

La combinaison du sulfate d'aluminium comme coagulant et le chitosane comme aide coagulant, a donné de meilleurs résultats pour les eaux brutes : abattement de 96% pour l'eau de Keddara et 98% pour celle de Beni-Amrane. Le temps total nécessaire pour la décantation était inférieur à 30 minutes. L'effet du traitement utilisé sur les différentes eaux n'a pas trop affecté le pH (le changement du pH final était de l'ordre $\pm 0,1$) et l'alcalinité. Par contre, un léger abaissement de la dureté de l'eau après traitement, a été enregistré.

Relativement au traitement conventionnel, le chitosane comme aide-coagulant a permis de diminuer la dose de l'alun de 30% pour l'eau de Kaddara et de 50% pour l'eau de Beni-Amrane. Il a permis également une diminution de l' Al^{3+} résiduel dans l'eau traitée, dans les boues formées et par conséquent, dans l'environnement. Les résultats ont montré que les valeurs d' Al^{3+} résiduelles n'étaient ne dépassent pas 0,2 mg/l pour les doses optimales obtenues (40 mg/l de l'alun et 0,2 mg/l du chitosane pour l'eau de Keddara, et 20 mg/l de l'alun et 0,15 mg/l du chitosane pour Beni-Amrane). Ce qui est en accord avec les normes internationales actuelles.

Les stations d'épuration des eaux usées génèrent d'énormes quantités de boues. La filière boue englobe l'ensemble des opérations visant à modifier leurs caractéristiques afin de rendre leur destination finale fiable et sans risque environnemental. Parmi ces opérations, le conditionnement permet d'améliorer les caractéristiques de déshydratation des boues. Pour cela, il faut procéder au processus de floculation. Les polymères synthétiques sont les plus communément utilisés comme conditionneurs. Malgré le rôle important qu'ils peuvent jouer, leur utilisation à long terme peut avoir un effet nuisible sur la santé humaine.

Le but recherché dans la deuxième partie de notre travail, est d'étudier la faisabilité de l'utilisation du chitosane dans le conditionnement chimique des boues urbaines et issues de la station d'épuration des eaux usées de Baraki. En complément, la performance de ce biopolymère comme conditionneur, est comparée à celles des polymères synthétiques (Sed CF802, Sed NF102, Sed AF400 et EMO) utilisés à la station. La boue a été déshydratée par centrifugation et par filtration sous pression.

La caractérisation physico-chimique de la boue collectée du bassin d'aération de la station, a montré que la boue est d'une nature fortement organique. Ceci est dû au fait que les eaux épurées sont de sources urbaines. Dans ces conditions, l'usage des polyélectrolytes cationiques est convenable.

En se basant sur les résultats relatifs l'influence de la dose du floculant sur la siccité du culot, obtenus après centrifugation, le Sed CF802 présente une meilleure efficacité puisque une dose de 2 kg/tonne MS de ce floculant a permis d'avoir une siccité maximale avoisinant 19 %. Cette dernière est supérieure à celles trouvées avec les autres polymères.

L'ajout du chitosane à raison de 4,8 kg/tonne MS ou Sed CF802 à 1,73kg /tonne MS, suivi d'une filtration d'une heure, sous une pression de 0,5 bar, a aboutit à la formation d'un gâteau dont la siccité est similaire à celle adoptée par la station (autour de 35%). Dans les mêmes conditions, de faibles siccités ont été obtenue avec les polymères anionique et non-anionique.

La valeur de la résistance spécifique à la filtration (RSF) ne peut pas être assignée que si les données de filtration d'une boue suivent le modèle standard (présentant une partie linéaire caractérisant l'étape de la filtration, et une partie asymptotique correspondant à la phase de l'assèchement du gâteau). Le tracé des données de filtration que nous avons obtenu, lors de la déshydratation des boues de la station d'épuration de Baraki, ressemble à l'allure standard.

L'analyse de la RSF, de la siccité et du coefficient de compressibilité a révélé que le conditionnement de la boue avec le chitosane ne nécessite pas une forte pression pour sa déshydratation.

En complément, le chitosane induit à l'élimination majoritaire de la turbidité et à la diminution importante du volume de boues.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, le chitosane convient mieux au traitement des eaux de surface et à l'épuration des boues urbaines à de faibles concentrations. Ses propriétés, ajoutées à sa non-toxicité et son prix, en fait du chitosane un substitut prometteur aux polyélectrolytes synthétiques conventionnels utilisés jusqu'à présent.

Références Bibliographiques

- Abdou E. S., Nagy K. S. A., Elsabee M. Z. (2008). Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresour Technol*; 99: 1359-1367.
- Adour L., Arbia W., Amrane A., Mameri N. (2008). Combined use of waste materials-Recovery of chitin from shrimp shells by lactic acid fermentation supplemented with date juice waste or glucose. *J. Chem. Technol. Biotechnol*; 83: 1664-1669.
- Aguilar M. I., Sáez J., Lloréns M., Soler A., Ortuño J. F., Meseguer V., Fuentes A. (2005) Improvement Of Coagulation-Flocculation Process Using Anionic Polyacrylamide As Coagulant Aid. *Chemosphere*; 58: 47-56.
- Andrade V. S., De Barros Neto. B., Fukushima. K., De Campos-Takaki G. M. (2003). Effect of medium components and time of cultivation on chitin production by *Mucor circinelloides* (*Mucor javanicus* IFO 4570) -A factorial study. *Rev Iberoam Micol* ; 20: 149-153.
- APHA. (1995). Standard methods. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- Assaada E., Azzouza A., Nistorb D., Ursub A.V., Sajinb T., Mironb D.N., Monettec F., Niquettec P., Hauslerc R. (2007). Metal removal through synergic coagulation-flocculation using an optimized chitosane-montmorillonite system. *Applied Clay Science*; 37: (3-4), 258–27.
- Azize A., Steven K., Dentel S. K., Ayse F. (2005). Dual Polymer Conditioning Of Water Treatment Residuals. *Journal Of Environmental Engineering. ASCE*; 131: 1132-1138.
- Azzouz A. (2009). Interactions chitosane–particules colloïdales: Synergie avec les argiles. In *Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application*. chapitre 12, sous la dir. de Crini, G., P.M. Badot et É. Guibal. 303. Besancon. France.
- Baudez J. C. (2001). Rhéologie et physico-chimie des boues résiduaires pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage. *Sciences de l'Environnement*. Paris, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts: 235.
- Baudin I., Fabre A. (2006). Optimisation du procédé de clarification : utilisation des polymères cationiques. Bilan ; phase, 3. Pub, Suez environnement.
- Bautista J., Jover M., Gutierrez J. F. (2001). Preparation of crawfish chitin by in situ lactic acid production. *Process Biochem*; 37: 229-234.
- Beaney P., Lizardi-Mendoza J., Healy M., (2005). Comparison of chitins produced by chemical and bioprocessing methods. *J Chem Technol Biotechnol*; 80: 145-150.
- Besra L., Sengupta D. K., Roy S. K., Ay P. (2002). Flocculation and dewatering of kaolin suspensions in the presence of polyacrylamide and surfactants. *International Journal of Mineral Processing*; 66: 203-232.
- Bina B., Mehdinejad, M. H. Nikaeen M., Movahedian Attar H. (2009). Effectiveness of chitosan as natural coagulant aid in treating turbid waters, Iran. *J. Environ. Health. Sci. Eng*; 6 :

247-252.

Boeglin J. C. (1970). Progrès réalisés dans la séparation des phases solide-liquide et le séchage des boues par centrifugation à l'aide de polymères organiques de synthèse. Journées Annuelles d'Etude de la Société de l'Industrie Minérale, Orleans.

Bolto B., Dixon D., Eldridge R. (2004). Ion exchange for the removal of natural organic matter. *React Funct Polym*; 60: 171-82.

Bolto B. A. (2006). Chapter 5: Coagulation and flocculation with organic polyelectrolytes. *Interface Science in Drinking Water Treatment*. Newcombe and D. Dixon (editors), Elsevier.

Bolto B., Gregory J., (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res*; 41: 2301-2324.

Boonlertnirun S., Sarobol A., Sooksathan A. (2005). Studies on chitosan concentration and frequency of foliar application on rice yield potential c.v Suphunburi 1. 31st, Congress on Science and Technology of Thailand, Suranaree. University of Technology, Ratchasima, Thailand; 40-44.

Bough W. A., Salter W. L., Wu A. C. M., Perkins B. E. (2004). Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. I. Chemical composition, viscosity, and molecular-weight distribution of chitosan products. *Biote. Bioengineering*; 20 : 1931-1943.

Bough W. A. (1975). Reduction of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan. *J Food Sci*; 40: 297-301.

Bough W. A. (1976). Chitosan-a polymer from seafood wastes, for use in treatment of food processing wastes and activated sludge. *Process Biochem*; 11: 13-6.

Bouras O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Ecole Doctorale Sciences : Technologie et Santé, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, France.

Bratby J. (2007). *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. 2nd ed. IWA Publishing.

Bratskaya S. Y., Avramenko V. A., Schwarz S., Philippova I. (2006). Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives. *Colloid Surf A Physicochem Eng Aspects*; 275: 168-76.

Bratskaya S. Y., Avramenko V. A., Sukhoverkhov S. V., Schwarz S. (2002). Flocculation of humic substances and their derivatives with chitosan. *Colloid J*; 64: 756-61.

Brooks D. E. (1973). The effect of neutral polymers on the electrokinetic potential of cells and other charged particles. II. A model for the effect of adsorbed polymer on the diffuse double layer. *J. Colloid Interface Sci*; 43: 687-699.

- Brown T. J., Emelko M. B. (2009). Chitosan and metal salt coagulant impacts on *Cryptosporidium* and microsphere removal by filtration, *Water Res*; 43: 331-338.
- Cardot C. (1999). *Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques*. Ellipses Edition Marketing S. A.
- Cataldo S., Crea F., Gianguzza A., Pettignano A., Piazzese D. (2009). Solubility and acid-base properties and activity coefficients of chitosan in different ionic media and at different ionic strengths, at T = 25 °C. *J. Mol. Liq*;148: 120-126.
- Chakraborty S. Chakraborty Upasana Ghosh Raffi S. M. (2010). Production of chitosan from marine trash crustaceans and its application in mercury removal from Seawater. *Int. J. Chem.anal. Sci*; 1: 195-201.
- Chandumpai N. Singhpibulporn D., Faroongsarng P., Sornprasit. (2004). Preparation and physico-chemical characterization of chitin and chitosan from the pens of the squid species, *Loligo lessoniana* and *Loligo formosana*. *Carbohydr. Polym*; 58: 467-474.
- Chatelet C., Damour O., Domard A. (2001). Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. *Biomater*; 22: 261-268.
- Chatterjee T., Chatterjee, S., Woo, S.H. (2009). Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan biopolymer, *Chem. Eng. J*; 148: 414-419.
- Chen L., Chen D., Wu C. (2003). A new approach for the flocculation mechanisms of chitosan, *J. Polym. Environ*; 11 : 87-92.
- Chen R. H., Chang J. R., Shyur J. S. (1997). Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. *Carbohydr. Res* ; 299: 287-294.
- Cheng W. P., Chi F. H., Yu R.F., Lee Y. C. (2005). Using chitosan as a coagulant in recovery of organic matters from the mash and lauter wastewater of brewery. *J. Polym. Environ*; 13: 383-388.
- Chi F. H., Cheng W. P. (2006). Use of Chitosan as Coagulant to Treat Wastewater from Milk Processing Plant, *J Polym Environ*; 14: 411-417.
- Chung Y. C. (2006). Improvement of aquaculture wastewater using chitosan of different degrees of deacetylation. *Environ Technol*; 27: 1199-208.
- Crini G., Badot P. M., Guibal E., Roberts G. A. F. (2009). *Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application*. Edition, Presses universitaires de Franche-Comté.
- De Lima R., Feitosa L., Santo Pereira A. E., De Moura MR., Aouada F. A., mattoso L. H. C., Fraceto L. F. (2010). Evaluation of the Genotoxicity of Chitosan Nanoparticles for Use in Food Packaging Films. *J. Food Sci*; 75 : 89-96.
- Degremont. (2005). *Mémento technique de l'eau : Tome 2*. Lavoisier, SAS-Lexique technique

de l'eau, dixième édition, Paris, France.

Degremont. (1989). *Mémento technique de l'eau*. Edition du cinquantenaire, Paris, France.

Dentel S. K. (1997). Evaluation and role of rheological properties in sludge management. *Water Sci. Technol*; 36: 1-8.

Desjardins C. (1999). Simulation et étude en laboratoire de la floculation lestée (ACTIFLO) à l'aide d'une procédure modifiée de jar test. Mémoire de Maîtrise Es Sciences Appliquées (Génie Civil), Département Des Génies Civil, Géologique et des Mines, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada.

Dihang M. D. (2007). Mécanismes de coagulation et de floculation de Suspensions d'argiles diluées rencontrées En traitement des eaux. *Genie des Procédés et de l'Environnement*, Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Dinesh Karthik A., Latha S., Thenmozhi N., and Sudha P. N. (2009). Removal of heavy metals chromium and cadmium using chitosan impregnated polyurethane foam. *The Ecoscan* ; 3: 157-160.

Divakaran R., Pillai V. N. S. (2004). Mécanisme of kaolinite and titanium dioxide floculation using chitosane-assistance by fluvic acids. *Water research*, 38: 2135-2143.

Divakaran R., Pillai V. N. S. (2002). Flocculation of algae using chitosan. *J Appl Phycol*; 14: 418-22.

Duan J., Gregory J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.*; 100-102: (475-502).

Einbu A. (2007). Characterisation of chitin and a study of its acid-catalysed hydrolysis. PhD. Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.

El Hadrami A., Adam L. R., El Hadrami I., Daayf F. (2010). Chitosan in Plant Protection. *Mar Drugs*; 8: 968-987.

Felt O., Baeyens V., Zignani M., Buri P., Gurny R. (1999). in *The Encyclopedia of controlled drug delivery* E. Mathiowitz ed., Wiley and Sons, Inc; 605-626, New York, USA.

Foster S. S. D. (1995). Groundwater for development- an overview of quality constraints. In H. Nash & G.J.H. Mc Call (Eds.), *Groundwater quality*. 17 th Special Report, London United: Chapman and Hall; 1-3.

Franceschi M., Girou A., Carroe-Diaz A. M., Maurette M. T., Puech E., Costes E. (2002). Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method. *Water Res*; 36 : 3561-3572.

García-Rincón J., Vega-Pérez J., Guerra -Sánchez MG., Hernández-Lauzardo AN., Peña-Díaz A., Velázquez-Del Valle M. G., (2010). Effect of chitosan on growth and plasma membrane properties of *Rhizopus stolonifer* (Ehrenb: Fr.) Vuill. *Pestic. Biochem. Phys*; 97: (3),

275-278.

Gibbs G., Tobin J.M., Guibal E. (2003). Sorption of Acid Green 25 on chitosan: influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms, *J. Appl. Polym. Sci*; 90: 1073-1080.

Grégorio C, Badot P, Guibal E. (2009). *Chitine Et Chitosane. Du Biopolymère A L'application*. Ed : Presse universitaires de Franche-Comité.

Gregory J. S., Barany. (2011). Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Adv. Colloid Interface Sci.*; 169: 1-12.

Guibal E., Touraud E., Roussy J. (2005). Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved-state versus solid-state application. *World J Microb Biotechnol*; 21: 913-20.

Guibal E., Van Vooren, M., Dempsey, B.A., Roussy, J. (2006). A review of the use of Xue chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants. *Sep. Sci. Technol*; 41: 2487-2514.

Guibal E., Roussy, J., (2007). Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer. *React. Funct. Polym*; 67: 33-42.

Guinesi L. S., Cavalheiro E. T. G. (2006). Influence of some reactional parameters on the substitution degree of biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde. *Carbohydr. Polym*; 65: 557-561.

Hameed B. H., Ahmad A. A., aziz N. (2007). Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *Chem. Eng. J*; 133; 195-203.

Hayes M., Carney B., Slater J., Brück W. (2008). Mining marine shellfish wastes for bioactive molecules: Chitin and chitosane-Part A: Extraction methods. *Biotechnol. J*; 3: 871-877.

He H., Chen X., Sun C., Zhang Y., Gao P. (2006). Preparation and functional evaluation of oligopeptide-enriched hydrolysate from shrimp (*Acetes chinensis*) treated with crude protease from *Bacillus sp.* SM98011. *Bioresour. Technol*; 97: 385-390.

Hernández De León H. R. (2006). *Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.

Huang C., Chen S., Pan J. R. (2000). Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Water Res*; 34: 1057-1062.

Huang C.P., Chen Y. (1996). Coagulation of colloidal particles in water by chitosane. *J. Chem. Technol. Biotechnol*; 66: 227-232.

Institut Algérien du Pétrole (IAP). (1986) *Flocculants Synthétiques Organiques Dans Le Traitement Des Eaux: Séminaire industriel*. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH.

- Islam M., Khan S., and Tanaka M. (2004). Waste loading in shrimp and fish processing effluents: Potential source of hazards to the coastal and near shore environments. *Mar Pollut Bull*; 49: 103-110.
- Jansson-Charrier M., Guibal E., Roussy J., Robert Surjousand P., Le Cloirec. (1996). Dynamic removal of uranium by chitosan: Influence of operating parameters. *Water Sci. Technol*; 34: 169-177.
- Ji J., Qiu J. P., Wai N. F., Wong S., Li Y. Z. (2010). Influence of organic and inorganic flocculants on physical-chemical properties of biomass and membrane-fouling rate, *Water Res*; 44: 1627-1635.
- Jung W. J., Kuk J. H., Kim K. Y., and Park R. D. (2005). Demineralisation of red crab shell waste by lactic acid fermentation. *Appl Microbiol Biotechnol*; 67: 851- 854.
- Kaufhold S., Dohrmann R. (2008) Detachment of colloidal particles from bentonites in water *Applied Clay Science*; 39:7 50-59.
- Khoshgozaran-Abras S., Hossein Azizi M., Hamidy Z., Bagheripoor-Fallah N. (2012). Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of Aloe vera gel incorporation. *Carbohydr Polymers*; 87: 2058-2062.
- Kim S. K., Rajapakse N. (2005). Enzymatic production and biological activities of chitosane oligosaccharides (COS): A review. *Carbohydr Polym*; 62: 357-368.
- Kim S. O. F. (2004). Physiological and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols. Thesis submitted to the graduate faculty of Louisiana State University and National University, USA.
- Kim S. K., Mendis E. (2006). Bioactive compounds from marine processing byproducts-A review. *Food Res Int*; 39: 383-393.
- Kim S. K. (2011). Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivative: Biological activities and applications; CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Kopp J., Dichtl N. (2001). Characterisation. Dans: *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization*, Spinosa, L Vesilind P. A., éds. ; IWA Publishing: Londre; 19-39.
- Krajewska B. (2005). Membrane-based Processes Performed with use of Chitin/Chitosan Materials. *Sep. Purif. Technol*; 41: 305-312.
- Kumirska J., Mirko X., Weinhold M. C., Kaczyński Z., Bychowska A., Brzozowski K., Thöming J., Stepnowski P. (2011). Influence of the Chemical Structure and Physicochemical Properties of Chitin- and Chitosan-Based Materials on Their Biomedical Activity *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*, ISBN 978-953-307-513-6.
- Kurita K. (2006). Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Mar*

Biotechnol; 8: 203-226.

Kurita K. (2001). Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Prog Polym Sci*; 26:1921-1971.

Kvinnesland T., Odegaard H. (2004). The effects of polymer characteristics on nano particle separation in humic substances removal by cationic polymer coagulation. *Water Sci Technol*; 50: 185-91.

Lassée C. (1985). *Analyse des Boues*, A. F. E. E., Tome 1; Tome 2 ; Edition : Office internationale de l'eau.

Lee C.H., Liu J. C. (2001). Sludge Dewaterability And Flocc Structure In Dual Polymer Conditioning. *Adv. Env. Res*; 5: 129-136.

Léonard A. (2002). Etude du séchage convectif de boues de station d'épuration suivi de la texture par microtomographie à rayons x, Thèse de doctorat, Université de Liège. Faculté des Sciences Appliquées.

Wang L., Zhang J., Wang A. (2011). Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgite composite, *Des*; 266: 33-39.

Liu N., Chen X. G., Park H. J., Liu C. G., Liu C. S., Meng X. H., Yu V. (2006). Effect of MW and concentration of chitosan on antibacterial activity of Escherichia coli. *Carbohydr Polym*; 64: 60-65.

McGuire M. J; Addai-Mensah J., Bremmell K. E. (2006). The effect of polymer structure type, pH and shear on the interfacial chemistry, rheology and dewaterability of model iron oxide dispersions. *Colloids Surf. A*; 275: 153-160.

Mehdinejad H., Bijan B., Nikaeen M., Attar H. (2009). Effectiveness of chitosan as natural coagulant aid in removal of turbidity and bacteria from turbid waters. *J. food, Agri. Environ*; 7 : 845-850.

Mekahlia S. (2007). Le complexe chitosane-cuivre (II) : Synthèse, caractérisation et étude de l'effet de sa structure sur son activité antibactérienne. Mémoire de Magister, Département de Chimie, Spécialité : Chimie moléculaire des complexes de coordination, Faculté des Sciences, Université de Saad Dahlab de Blida, Algérie.

Mottot Y. (2000). Coagulants et floculants. Texte de la 279e conférence de l'Université de tous les savoirs.

Missana T., Alonso U., Turrero M. J. (2003). Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite /granite interface of a deep geological radioactive waste repository. *J. Contam. Hydrol*; 61: 17-31.

Muzzarelli R. (1977). *Chitin*; Pergamon: Oxford.

- Nasser. M. S., James A. E. (2006). The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. *Sep. Puri Tech*; 52: (2), 241-252.
- Nwe, N., Furuike, T., and Tamura, H. (2011). *Chitin and Chitosan from Terrestrial Organisms, Part I The Sources and Production, of Chitin and Chitosan Derivatives, Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives, Biological Activities, and Applications.* Taylor and Francis Group; LLC: 3-10.
- Nguyen T. P., Hankins N. P., Hilal N. (2007). A comparative study of the flocculation behaviour and final properties of synthetic and activated sludge in wastewater treatment. *Des*; 204: 277-295.
- Nivelon S., Cleyet S. (2010). Optimisation de la déshydratation des boues papetières: un enjeu économique. *Optisludge- traitement des boues*; 64: (1), 21-26.
- No H. K., Meyers S. P. (2000). Application of chitosan for treatment of wastewaters. *Rev Environ Contam Toxicol*; 163: 1-28.
- No H. K., Meyers S. P. (1995). Preparation and characterization of chitin and chitosan. A review. *J. Aquatic Food Prod. Tech*; 4: 27-52.
- Nomanbhay S. M.; Palanisamy K. (2005). Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Environ Biotech*; 8: 1.
- O'Melia C. A. (1972). Coagulation and flocculation. In: Weber WJ, editor. *Physicochemical processes for water quality control*; Wiley: 61-109, New York.
- Okuda T., Baes A., Nishijimam W., Okadam M. (2001). Coagulation Mechanism of Salt Solution extracted active component in *Moringa Oleifera* seeds. *Water. Res*; 35(3): 830-834.
- Onesippe C. (2005). *Etude des systèmes polyélectrolytes/Tensioactif en phase aqueuse et l'interface liquide/gaz. Application à l'élaboration de micro-capsules.* Thèse de doctorat, Ecole Doctorale : Science chimiques et physique, Université de Montpellier II, France.
- Özacar M., et Sengil A. (2000). Effectiveness of Tanniens Obtained From *Valonia* as a Coagulant Aid for Dewatering of Sludge. *Water Res*; 34: (4), 1407-2000.
- Pan J. R., Huang C., Chen S., Chung Y. C. (1999). Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Colloids Surf. A*; 147: 359-364.
- Percot A., Viton C., Domard A. (2003). Optimization of chitin extraction from shrimp shells. *Biomacromolecules*; 4: 12-18.
- Perez F. S. (2009). *Etude de la biodégradabilité de boues secondaires soumises à un traitement thermique à 65°C et du couplage digestion anaérobie et digestion aérobie pour la réduction de boues.* Thèse doctorat en Génie des Procédés de l'environnement, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

- Perron V. M., Hébert. (2007). Caractérisation des boues d'épuration municipales, Partie II : Éléments Traces Métalliques, Vecteur environnement; 42-46.
- Ravi Kumar M. N. V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *React Funct Polym*; 46: 1-27.
- Razali M. A. A., Ahmad Z., Ahmad M. S. B., Ariffin A. (2011). Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation, *Chem. Eng. J*; 166: 529-535.
- Rejsek F. (2002). Analyse des eaux - Aspects réglementaires et techniques. Collection: Biologie technique. Edition, CRDP d'Aquitaine.
- Renault F., Sancey B., Badot P. M., Crini G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes –an eco-friendly approach. *Eur. Polym, J*; 45: 1337-134.
- Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci*; 31: 603-632.
- Rinaudo M., Pavlov G., Desbrières J. (1999). Influenced of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polym*; 40: 7029-7032.
- Rodrigues A. C., Boroski M., Shimada N. S., Garcia J. C., Nozaki J., Hioka N. (2008). Treatment of paper pulp mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogenous. *Photochem Photobiol A Chem*; 194: 1-10.
- Rojas-Reyna R., Schwarz S., Heinrich G., Petzold G., Schutze S., Bohrisch J. (2010). Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes, *Carbohydr. Polym*; 81: 317-322.
- Roussy J., Van Vooren M., Guibal E. (2005). Influence of chitosane characteristics on coagulation and flocculation of organic suspensions. *J Appl Polym Sci*; 98: 2070-9.
- Roussy J., Chastellan P., Van Vooren M., Guibal E. (2005). Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/flocculation using biopolymers. *Water SA*; 31: 3.
- Roussy J., Van Vooren M., Guibal E. (2004). Chitosan for the coagulation and flocculation of mineral colloids. *J Dispersion Sci Technol*; 25: 663-77.
- Rudrapatnam N., Kittur T., Kittur F. S. (2002). Chitin-The undisputed biomolecule of great potential. *Crit Rev Food Sci Nutr*; 43: 61-87
- Sand A., Yadav M., Mishra D. K., Behari K. (2010). Modification of alginate by grafting of N-vinyl-2-pyrrolidone and studies of physicochemical properties in terms of swelling capacity, metal-ion uptake and flocculation. *Carbohydr. Polym*; 80: 1147-115.
- Sanghi R., Bhattacharya B. (2005). Comparative evaluation of natural polyelectrolytes psyllium and chitosan as coagulant aids for decolourization of dye solutions. *Water Qual Res J Can*; 40: 97-101.

- Savant V.D., Torres J.A. (2000). Chitosan-based coagulating agents for treatment of cheddar cheese whey. *Biotechnol. Prog*; 16: 1091-1097.
- Saveyn H. (2005). Modelling and optimization of sludge conditioning and electric field assisted Dewatering. Doctor (Ph.D.) in Applied Biological Sciences. Faculteit bio-ingenieur sweetens chappen.
- Saveyn H., Meersseman S., Thas O., Van der Meeren P. (2005). Influence of polyelectrolyte characteristics on pressure-driven activated sludge dewatering. *Colloids Surf. A*; 262: 340-51.
- Shahidi F., Abuzaytoun R. (2005). Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res*; 49: 93-135.
- Siangsananun V. (2010). Procédé hybride: hydrocyclone, coagulation, floculation et flottation pour le traitement de l'eau, Hybrid process : hydrocyclone, coagulation, floculation and flotation for water treatment process. Thèse Doctorat. Université de Chulalongkorn - Bangkok - Thaïlande, INSA de Toulouse.
- Song Y.B., Zhang J., Gan W.P., Zhou J.P., Zhang L.N. (2010). Flocculation properties and antimicrobial activities of quaternized celluloses synthesized in NaOH/urea aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res*; 49: 1242-1246.
- Sorlier P., Denuzière A., Viton C., Domard A. (2001). Relation between degree of acetylation and electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*; 2: 765-772.
- Srinivasa Rao P., Vijaya Y., Boddu V.M., and Krishnaiah, A. (2009). Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresour. Technol*; 100: 194-199.
- Strand P.S., Varum K.M., Stgaard K., (2003). Interactions between chitosans and bacterial suspensions: adsorption and flocculation, *Coll. Surf. B*; 27: 71-81.
- Suyatma N. E. (2006). Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la comptabilisation. Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale : Sciences Exactes et Biologie, Discipline : Chimie des Matériaux, Université de Reims - Champagne Ardenne.
- Szygula A., Guibal E., Ruiz M., Sastre A. M. (2008). The removal of sulfonated azo-dyes by coagulation with chitosan. *Colloids Surf, A*; 21: 1-8.
- Tian D.T., W, X., Liu C. M., Xie, H. Q. (2010). Synthesis and flocculation behavior of cationic konjac glucomannan containing quaternary ammonium substituents. *J. Appl. Polym. Sci*; 115: 2368-237.
- Tourbin M. (2006). Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture. Docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse.

- Treger R., Annabelle C., Suty Hervé D. W., Larcip-Enscr R. G. (2005). Etude De La Coagulation Flocculation Pour L'élimination Des Matières Organiques Dissoutes. Récents Progrès En Génie Des Procédés ; 92.
- Truffi B. (2000). Élaboration de nouveaux papiers thermiques. Thèse Génie des Procédés. Saint-Martin d'Hères; Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers; 356.
- Tsai G.T., Su W. H., Chen H. C., Pan C. L. (2002). Antimicrobial activity of shrimp chitin and chitosan from different treatments and applications of fish preservation. *Fish Sci.* 68: 170-177.
- Kedjarune-Leggat U., Peter A., Leggat. (2011). Chitosan and Its Modifications: Are They Possible Vehicles for Gene Therapy, Non-Viral Gene Therapy; ISBN 978-953-307-538-9.
- Valentin N. (2000). Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable. Thèse de Doctorat à l'Université de Technologie de Compiègne, France.
- Vandamme D., Foubert I., Meesschaert B., Muylaert K. (2010). Flocculation of microalgae using cationic starch. *J. Appl. Phycol*; 22: 525-53.
- Van Duin P.J., Hermans J. J. (1995). Light scattering and viscosities of chitosan in aqueous solutions of sodium chloride. *J. Pol. Sci*; 36: 295-304.
- Van L. M., Zang G. M. (1997). Effect of aqueous phase properties on clay particule zeta potencial and electro-osmotic permeability: implications for electro-kinetic oil remediation processes. *J. Hasard. Mater*; 55 : 1-22.
- Vogelsang C., Andersen D. O., Hey A., Hakonsen T., Jantsch T. G., Müller E. D. (2004). Removal of humic substances by chitosan. *Water Sci Technol Water Supply*; 4: 121-9.
- Wang J. P., Chen Y. Z., Ge X. W., Yu H. Q. (2007). Gamma radiation-induced grafting of a cationic monomer onto chitosan as a flocculant. *Chemosphere*; 66: 1752-1757.
- Wen Y. Z., Yuan Y. L., Chen H., Xu D. M., Lin K. D., Liu W. P. (2010). Effect of chitosan on the enantioselective bioavailability of the herbicide dichlorprop to *Chlorella pyrenoidosa*. *Environ. Sci. Technol*; 44: 4981-4987.
- Wu A. C. M, Bough W. A. (1978). A study of variables in the chitosane manufacturing process in relation to molecular-weight distribution, chemical characteristics and waste-effectiveness. In: Muzzarelli RAA, Pariser ER, editors. Proceedings of the first international conference on chitin/chitosan. MIT Sea Grant Program, Cambridge; MA: 88-102.
- Zemmouri H. (2008). Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux. Mémoire de Magister. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- Zhang J., Xia W., Liu P., Cheng Q., Tahirou T., Gu W., Li B. (2010). Chitosan Modification and Pharmaceutical/Biomedical Applications. *Mar. Drugs*; 8 : 1962-1987.