

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés

Mémoire de Magister

présenté par

ZEMMOURI Hassiba

Ingénieur d'état en Agro-Alimentaire
à l'Institut National Agronomique

Thème

**UTILISATION DU CHITOSANE COMME AGENT
FLOCCULANT DANS LE TRAITEMENT DES EAUX**

Soutenu le Mercredi 13 Février 2008 devant le Jury composé de :

Président	Mr. N. MAMERI	Professeur	ENP
Rapporteurs	Mr. H. LOUNICI	Professeur	UMMTO
	Mr. M. DROUCHE	Maître de Conférences	ENP
Examineurs	Mme. L. DIDAOU	Maître de Conférences	ENP
	Mr. D. ABDESSEMED	Maître de Conférences	USTHB
	Mme. L. KITOUS	Chargée de Cours	ENP

2007/2008

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Biotechnologies Environnementales et Génie des procédés de l'Ecole Nationale Polytechnique (BIOGEP/ENP), sous la Direction Scientifique de Monsieur LOUNICI Hakim, Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et Directeur du Laboratoire BIOGEP/ENP, et Monsieur DROUCHE Madani, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très sincère reconnaissance pour leurs précieuses directives, leur très grande disponibilité, leurs fructueux conseils, leur suivi constant, leur courtoisie si raffinée et leurs qualités humaines.

Que Monsieur MAMERI Nabil, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, 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 Mesdames DIDAOUI Lynda, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, et KITOUS Louiza, Chargée de Cours à l'Ecole Nationale Polytechnique, et Monsieur ABDESSEMED Djamel, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, qui ont bien voulu juger mon travail et m'honorer de leur participation dans le Jury.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, en particulier Mademoiselle MEKAHLIA Soumia et Monsieur MANSOURA Karim.

Je remercie d'une façon très particulière mon époux pour son soutien inconditionnel et sa patience illimitée jusqu'à l'achèvement de ce travail.

Je suis très reconnaissante envers ma mère, ma belle mère, mon beau père ainsi que toute la famille pour leurs encouragements soutenus et surtout pour leur soutien moral.

Je ne saurais terminer sans remercier toutes mes amies pour la bonne ambiance qu'elles ont su créer et les idées fructueuses que nous avons échangées, en particulier Mesdemoiselles CHIKH Assira et ALI Oumessaad.

DEDICACES

A la mémoire de mon très cher père, que la clémence du Bon Dieu soit sur lui.

A ma très chère mère.

A mes chers beau père et belle mère.

A mon très cher époux et à mes adorables enfants.

A mes chers frères et sœur.

A toute ma famille et ma belle famille.

A tous ceux qui me sont chers.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : GENERALITE SUR LES EAUX DE SURFACES	
I.1 INTRODUCTION.....	3
I.2 PROPRIETES DE L'EAU.....	3
I.3 Classification des eaux naturelles.....	4
I.3.1 Eaux souterraines.....	4
I.3.2 Eaux de surface.....	5
I.3.3 Eaux des mers et océans.....	5
I.4 QUALITE DE L'EAU DE SURFACE.....	5
I.4.1 Matières inorganiques.....	5
I.4.2 Matières organiques.....	7
I.4.3 Caractéristiques microbiologiques.....	8
I.4.3.1 Bactéries.....	8
I.4.3.2 Virus.....	8
I.4.3.3 Algues.....	9
I.5 PROCESSUS DE PRODUCTION DE L'EAU POTABLE.....	9
I.5.1 Prétraitement.....	10
I.5.2 Préoxydation.....	10
I.5.3 Clarification.....	11
I.5.3.1 Coagulation-Floculation.....	11
I.5.3.2 Décantation-flottation.....	11
I.5.3.3 Filtration.....	11
I.5.4 Oxydation-Désinfection.....	12
I.5.5 Affinage.....	12
I.6 CONCLUSION.....	12

CHAPITRE 2 : COAGULATION - FLOCCULATION

II.1 INTRODUCTION.....	13
II.2 CARACTERISTIQUES DES PARTICULES A ENLEVER.....	13
II.2.1 Stabilité des particules.....	14
II.2.2 Potentiel Zêta.....	16
II.3 COAGULATION-FLOCCULATION.....	16
II.3.1 Coagulation.....	16
II.3.1.1 Mécanismes de la coagulation.....	17
II.3.1.1.1 Compression de la double couche.....	17
II.3.1.1.2 Adsorption et neutralisation des charges.....	17
II.3.1.1.3 Emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité.....	17
II.3.1.1.4 Adsorption et pontage entre les particules.....	18
II.3.1.2 Paramètres affectant la coagulation.....	18
II.3.1.2.1 Paramètres liés à la qualité de l'eau brute.....	18
a) <i>Effets du pH et d'alcalinité</i>	18
b) <i>Influence de la température</i>	19
c) <i>Les sels dissous</i>	19
d) <i>Influence de la turbidité</i>	19
II.3.1.2.2 Paramètres liés au traitement.....	19
a) <i>L'influence de la dose de coagulant</i>	19
b) <i>Influence du mélange</i>	19
II.3.2 Flocculation.....	19
II.3.2.1 Flocculation péricinétique.....	19
II.3.2.2 Flocculation orthocinétique.....	20
II.3.3 Coagulants utilisés.....	20
II.3.4 Aides-coagulants (adjuvants de flocculation).....	21
II.3.5 Polyélectrolytes en solution.....	21
II.3.5.1 Polyélectrolytes synthétiques.....	22
II.3.5.2 Polyélectrolytes naturels.....	22
II.3.6 Etude expérimentale de la coagulation-flocculation – Simulation	

CHAPITRE 4 : MATERIEL ET METHODES

	35
IV.1 MATERIEL.....	35
IV.1.1 Appareils.....	35
IV.1.2 Petit matériel.....	35
IV.1.3 Réactifs utilisés.....	36
IV.2 TECHNIQUE EXPERIMENTALES.....	37
IV.2.1 Préparation du chitosane.....	37
IV.2.2 Caractérisation du chitosane.....	38
IV.2.2.1 Calcul du degré de déacétylation.....	38
IV.2.2.2 Détermination de la viscosité et du poids moléculaire.....	40
IV.3 PREPARATION DE LA SOLUTION DU CHITOSANE.....	
IV.4 PREPARATION DE LA SUSPENSION TURBIDE A BASE DE BENTONITE.....	40 42
IV.5 TESTS DE COAGULATION-FLOCCULATION (JAR TEST).....	43
IV.6 MESURE DE LA TURBIDITE.....	44
IV.7 CONCLUSION.....	

CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

	45
V.1 PREPARATION DU CHITOSANE (DESACETYLATION).....	
V.2. CARACTERISATION DE LA CHITINE ET DU CHITOSANE PREPARE.....	45 45
V.2.1. Spectres infrarouges de la chitine et du chitosane préparé.....	47
V.2.2. Détermination du degré de désacétylation.....	48
V.2.3 Détermination de la viscosité et du poids moléculaire.....	50
V.3 SOLUBILISATION DU CHITOSANE.....	51
V.4 CORRELATION ENTRE LA TURBIDITE ET LA CONCENTRATION DE LA BENTONITE	52
V.5 DECANTATION NATURELLE.....	53
V.6 TEST DE COAGULATION-FLOCCULATION.....	53
V.6.1 Influence de la dose du coagulant.....	58

V.6.2. Influence du temps de décantation.....	61
V.6.3. Influence du pH.....	61
a) En absence du chitosane.....	63
b) En présence du chitosane A.....	
V.6.4 Approche du mécanisme de coagulation-floculation induit par le chitosane.....	65
V.6.5. Influence de la nature du coagulant.....	68
V.8 CONCLUSION.....	70
CONCLUSION GENERALE.....	71
BIBLIOGRAPHIE.....	73

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Désignation
a :	Constante de Mark-Houwink
C :	Concentration
C _n :	Concentration de l'ion n
d :	Diamètre de la particule
Da :	Dalton
DA :	Degré d'acétylation
DBO5 :	Demande biologique en oxygène pendant cinq jours
DCO :	Demande chimique en oxygène
DD :	Degré de désacétylation
DMAc :	Diméthylacétamide
E :	Résultante des deux potentiels d'attraction et de répulsion
E _A :	Potentiel (de type Van der Waals)
E _B :	Potentiel de répulsion
FTIR :	Fourier Transformed InfraRed spectroscopy
g :	Accélération de la pesanteur
G :	Gradient de vitesse
HOAC :	Acide acétique
HPLC :	Chromatographie en phase liquide à haute performance
IR :	Infra Rouge (Infra Red)
k :	Constante de Mark-Houwink
K :	Constante de Boltzmann
kDa :	Kilo Dalton
M :	Masse molaire
MES :	Matières en suspension
N :	Nombre de particules
NaAC :	Acétates de Sodium
P :	Puissance réellement dissipée
PM :	Poids moléculaire

pK_0 :	Constante d'acidité intrinsèque
pK_a :	Constante d'acidité
pH :	Potentiel d'hydrogène
rpm	Rotation (tour) par minute
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
RMN du H^1 :	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN du C^{13} :	Résonance magnétique nucléaire du carbone 13
T	Turbidité
t :	Temps de contact
t_{solution} :	Temps que prend une solution de polymère (chitosane) à un volume donné pour passer à travers un capillaire fin
t_{solvant} :	Temps de passage du solvant à travers le même capillaire
UV :	Ultraviolet
v :	Vitesse de décantation de la particule
V :	Volume du bassin
Z_n :	Valence de l'ion n
ρ_s :	Masse volumique de la particule
ρ_l :	Masse volumique du liquide
μ :	Force ionique
Γ :	Facteur tenant en compte de l'efficacité des collisions
θ :	Température
η :	Viscosité dynamique de l'eau
η_{solution} :	Viscosité de la solution de polymère
η_{solvant} :	Viscosité du solvant
η_{relative}	Viscosité relative
$\eta_{\text{spécifique}}$:	Viscosité spécifique
$\eta_{\text{réduite}}$:	Viscosité réduite

Liste des figures

Figure I-1 :	Lien entre les molécules d'eau.....	3
Figure I-2 :	Cycle de l'eau.....	9
Figure I-3 :	Chaîne de traitement.....	10
Figure II-1 :	Temps de décantation des particules.....	14
Figure II-2 :	Double couche d'une particule colloïdale.....	15
Figure II-3 :	Stabilité d'une suspension colloïdale.....	15
Figure II-4 :	Coagulation-floculation.....	16
Figure II.5 :	Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation.....	18
Figure II-6 :	Adsorption et pontage à l'aide de polymères.....	18
Figure II-7 :	Essai « Jar test ».....	22
Figure III-1 :	Structures chimiques de la chitine et du chitosane.....	26
Figure III-2:	Principales étapes de l'extraction de la chitine à sa transformation en chitosane.....	27
Figure III-3 :	Réaction chimique de désacétylation de la chitine.....	29
Figure IV-1 :	Structure chimique du chitosane.....	36
Figure IV-2 :	Structure chimique de la chitine.....	36
Figure IV-3 :	Dispositif de désacétylation.....	37
Figure IV-4 :	Bentonite à l'état brut et broyée.....	41
Figure IV-5 :	Schéma d'un flocculateur (Jar test).....	42
Figure V-2 :	Spectre infrarouge de la chitine.....	45
Figure V-2 :	Spectre infrarouge du chitosane préparé.....	46
Figure V-3 :	Evolution de la viscosité réduite en fonction de la dose de chitosane.....	49

Figure V-4 :	Solutions des chitosanes A et B.....	50
Figure V-5 :	Turbidité résiduelle en fonction de la concentration de la bentonite..	51
Figure V-6 :	Décantation naturelle de la bentonite.....	52
Figure V-7 :	Décantation naturelle après 30 minutes.....	52
Figure V-8 :	Performance du chitosane A (0,2 mg/l).....	53
Figure V-9 :	Turbidité en fonction de la dose du chitosane A, pour différents temps de décantation et une concentration donnée de la bentonite...	54
Figure V-10 :	Turbidité en fonction de la dose du chitosane A, pour différentes concentrations de la bentonite et un temps donné de décantation...	55
Figure V-11 :	Turbidité en fonction de la dose du chitosane B, pour différents temps de décantation et une concentration donnée de la bentonite...	56
Figure V-12 :	Turbidité en fonction de la dose du chitosane B, pour différentes concentrations de la bentonite et un temps donné de décantation...	57
Figure V-13 :	Flocs formés lors de l'utilisation des Chitosanes A et B.....	58
Figure V-14 :	Turbidité en fonction du temps de décantation pour différentes doses du chitosane A et une concentration donnée de la bentonite...	59
Figure V-15 :	Turbidité en fonction du temps de décantation pour différentes doses du chitosane B et une concentration donnée de la bentonite...	60
Figure V-16 :	Turbidité résiduelle en fonction du pH de la solution.....	61
Figure V-17 :	Transformation macroscopique d'un agrégat de bentonite.....	62
Figure V-18 :	Turbidité en fonction du pH, pour différents temps de décantation et une dose donnée du chitosane A.....	64
Figure V-19 :	Processus de coagulation-floculation induit par le chitosane selon le mécanisme de neutralisation de charges.....	65
Figure V-20 :	Processus de coagulation-floculation induit par le chitosane selon le mécanisme de pontage.....	66
Figure V-21 :	Processus de coagulation-floculation induit par le chitosane selon le mécanisme emprisonnement et piégeage des particules.....	67
Figure V-22 :	Flocs formés lors de l'application du flocculant de synthèse.....	68

Figure V-23 :	Turbidité résiduelle en fonction du temps de décantation, pour différentes doses du chitosane et du flocculant synthétique.....	69
Figure V-24 :	Turbidité résiduelle en fonction de la dose du chitosane et du flocculant synthétique, pour différents temps de décantation.....	69

Liste des tableaux

Tableau II-1 :	Dérivés des sels d'aluminium et de fer.....	20
Tableau II-2 :	Etape d'essai du Jar test.....	23
Tableau III-1 :	Sources potentielles de chitine.....	25
Tableau III-2 :	Arrangement des chaînes dans les trois formes de chitine.....	27
Tableau IV-1 :	Valeurs de k et a relatives aux différents solvants.....	40
Tableau IV-2 :	Analyse chimique de la bentonite utilisée.....	41
Tableau V-2 :	Caractéristiques des chitosanes.....	50

ملخص

يكمن بحثنا هذا في دراسة فعالية الكيتوزان كعامل تخثر- تجمع في معالجة ماء مكرر بالطين. من أجل ذلك، استعملنا كيتوزانين مصدرهما واحد (كيتين سرطان الماء) و خصائصهما (درجة نزع الأستيل، لزوجة و وزن جزيئي) مختلفة. الأول تجاري و الثاني محضر في المخبر بمعالجة قاعدية لنزع الأستيل. قدرت جودة التخثر - التخمر من خلال قياس التكدس المتبقي للماء العائم وذلك من أجل عوامل عدة والمتمثلة في: وقت الترسب، تركيز الطين، جرعة الكيتوزان و كذا قوة هيدروجين الخليط. تظهر النتائج المتحصل عليها جرعة مثلى للكيتوزان الذي تكبر فعاليته بكبر درجة نزع الأستيل و الوزن الجزيئي. قارنا أيضا فعالية الكيتوزان المحضر مع متعدد شوارد مركب كيميائيا. كانت النتائج لصالح الكيتوزان.

الكلمات المفتاحية: كيتين، كيتوزان، تخثر، تجمع، طين، معالجة المياه.

Résumé

Notre investigation consiste à étudier l'efficacité du chitosane comme agent coagulant-floculant dans le traitement d'une eau turbide à base de bentonite. Pour cela, deux chitosanes de même source (chitine du crabe) et de différentes caractéristiques (degré de désacétylation, viscosité et poids moléculaire) ont été utilisés. Le premier est commercial. Le second a été préparé au laboratoire par un traitement alcalin (désacétylation). La performance de la coagulation-floculation a été évaluée par la mesure de la turbidité résiduelle de surnageant du mélange pour divers paramètres, à savoir, le temps de décantation, la concentration de bentonite, la dose du chitosane et le pH de la solution. Les résultats obtenus mettent en évidence une valeur optimale du chitosane et montrent que l'efficacité de ce dernier augmente avec le degré de désacétylation et le poids moléculaire. Par ailleurs, la performance du chitosane préparé a été comparée à celle utilisant un polymère synthétique. Les résultats sont en faveur du chitosane.

Mots clés: chitine, chitosane, coagulation, floculation, bentonite, traitement des eaux.

Abstract

Our investigation consists to study the efficiency of the chitosan as coagulant-flocculant agent in the treatment of turbid water using the bentonite. For that purpose, two chitosanes of same source (crab chitin) and different characteristics (deacetylation degree, viscosity and molecular weight) have been used. The first is commercial. The second has been prepared by alkaline treatment (deacetylation). The performance of the coagulation-flocculation has been estimated by the measure of the residual turbidity of the mixture supernatant for various parameters such as the sedimentation time, the bentonite concentration, the chitosan dose and the solution pH. The obtained results present an optimal dose of the chitosan and show that the efficiency of this later increases with the increase of the deacetylation degree and the molecular weight. On other hand, the performance of the prepared chitosane has been compared to a synthesis polymer one. The results are in favour of the chitosane.

Key words: chitin, chitosan, coagulation, flocculation, bentonite, water treatment.

INTRODUCTION GENERALE

L'environnement est le véritable défi du 21^{ème} siècle dans un contexte de qualité totale et de développement durable. Ce défi implique non seulement l'étude et la mise au point de procédés d'assainissement, mais également, la prévention de la pollution de l'environnement. L'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, et la dépollution des eaux sont des objectifs importants des pays industrialisés ainsi que des pays en développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être utilisées, permettant de rencontrer les normes de qualité fixées par la réglementation.

Le traitement de l'eau potable implique plusieurs processus unitaires selon la qualité de la source d'eau et l'accessibilité. Le coût nécessaire pour avoir le niveau désiré de traitement dépend, entre autres, du coût et de la disponibilité des produits utilisés.

L'utilisation de la technique de coagulation-floculation pour traiter les eaux de surfaces n'a cessé d'être appliquée dans plusieurs pays et, les coagulants les plus utilisés sont des sels métalliques. Malgré leur efficacité, ces produits chimiques génèrent des sous-produits pouvant être nocifs et associés aux problèmes de santé humaine et d'environnement. Il a été constaté que la sur-utilisation des sulfates d'aluminium engendre une augmentation de la concentration d'aluminium dans l'eau traitée dévaluant ainsi le processus de traitement. En outre, une overdose d'aluminium peut causer la maladie d'Alzheimer (Mclachlan, 1995).

Afin de réduire l'effet nocif accompagnant l'utilisation d'aluminium, plusieurs polyélectrolytes synthétiques, avec ou sans aluminium, sont appliqués dans la coagulation, et devenus, par la suite, très utilisés. Ils produisent des boues de meilleures caractéristiques et de faible volume, facilitant ainsi la filtration. Cependant, leurs effets à long terme sur la santé humaine ne sont pas bien connus. Les matières naturelles, si elles sont localement disponibles, peuvent minimiser ou éviter d'éventuelles menaces et réduire considérablement le coût de traitement.

La chitine est un poly (N-acétyl-glucosamine), appartenant à la famille des polysaccharides. C'est le deuxième polymère naturel très abondant dans la nature après la cellulose, avec laquelle il présente des ressemblances structurales (Muzzarelli, 1977). Elle est présente dans l'exosquelette des crustacés, des arthropodes marins, dans la paroi cellulaire de nombreuses espèces fongiques et dans des levures. Elle est biodégradable, biocompatible et non toxique, insoluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques, ce qui réduit son utilisation.

Le chitosane, dérivé de la chitine par un traitement chimique ou biologique (déacétylation), génère des groupements amines (-NH₂) chargés positivement et confère au chitosane une nature cationique particulièrement intéressante dans un milieu acide. Le chitosane comporte plus de centres réactifs, grâce à ses fonctions alcool et amine. Ces dernières accordent au chitosane des propriétés primaires pour ses applications dans la médecine, la pharmacologie, la biotechnologie,

Vu sa biodégradabilité, sa biocompatibilité, sa propriété d'absorption, son aptitude à la floculation, sa nature polyélectrolytique et ses possibilités de régénération, le chitosane est apte à remédier aux insuffisances des coagulants traditionnels. Il est recommandé en tant

que flocculant adéquat dans de nombreuses applications. Ces dernières ont touché une large variété de suspensions. Nous citons les poissonneries (Guerrero et al., 1998), l'industrie alimentaire (Pinotti et al., 1997 ; Sarkar et al., 2006 ; Savant et Torre, 2000), la vase des rivières (Divakaran et Pillai, 2002), les particules du latex (Ashmore et al., 2001), les microorganismes (Strand et al., 2003), les émulsions d'huiles (Ahmad et al., 2006), le traitement des colorants dans les effluents (Roussey et al., 2005), ...

Notre étude présente une investigation sur l'application du chitosane pour la coagulation-floculation. Des essais sont effectués au laboratoire, en utilisant des suspensions aqueuses de bentonite comme modèle d'eau turbide. Ces suspensions sont déstabilisées par addition de la solution de flocculant. Pour cela, deux chitosanes de même source (chitine du crabe) et de différentes caractéristiques (degré de désacétylation, viscosité et poids moléculaire), sont utilisés. Le premier est commercial et le second est préparé au laboratoire par un traitement alcalin (désacétylation). La performance de la coagulation-floculation est évaluée par la mesure de la turbidité résiduelle de surnageant de la solution aqueuses et ce pour différents temps de décantation. Des expériences de coagulation-floculation ont été réalisées en variant la concentration de bentonite, la dose de chaque chitosane, et le pH des solutions aqueuses. Dans les mêmes conditions, la performance de la coagulation-floculation par addition du chitosane est comparée à celle utilisant un polyélectrolyte de synthèse.

Ce mémoire est composé de cinq chapitres distincts. Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les eaux de surface qui concernent les propriétés de l'eau, la classification des eaux naturelles ainsi que les principales analyses élémentaires de l'eau de surface. Une chaîne habituelle de traitement d'eau potable y est également présentée.

Les différentes théories sur le traitement des eaux par la technique classique coagulation-floculation sont résumées dans le second chapitre. Nous exposons également les différents paramètres physicochimiques influençant le bon fonctionnement du procédé.

Le troisième chapitre comporte des généralités sur la chitine et le chitosane. Il s'agit plus particulièrement de leurs sources et structures, les méthodes d'extractions appliquées, leurs propriétés physicochimiques, ainsi que leurs différentes applications.

Le quatrième chapitre est consacré aux techniques expérimentales adoptées et aux matériels utilisés, relatifs à l'utilisation du chitosane dans le processus de coagulation-floculation des eaux turbides.

Les résultats expérimentaux ainsi que les interprétations et discussions sont exposés dans le dernier chapitre.

Nous terminons notre mémoire, par une conclusion générale représentant une synthèse globale de notre travail.

CHAPITRE 1

*GENERALITE SUR LES EAUX DE
SURFACES*

I.1 INTRODUCTION

L'eau est une des ressources les plus importantes de la planète. Cependant, l'alimentation en eau peut être limitée en qualité et/ou en quantité. L'importance de la limitation, du point de vue qualitatif, est illustrée par le fait que 97 % de l'eau de la planète est contenue dans les océans et a une teneur en sels d'approximativement 35 000 mg/l (Valentin, 2000). Ceci limite énormément l'utilisation de cette immense quantité d'eau comme source d'eau potable. Il est en effet très coûteux de produire de l'eau potable à partir d'eau salée. Par ailleurs, 2 % de l'eau de la terre se trouve sous forme de glace et dans les glaciers, tandis que 0,3 % se trouve dans l'atmosphère. Les rivières et les lacs correspondent à seulement 0,1 % de la quantité d'eau totale. Les nappes d'eau souterraine représentent seulement 0,6 % de l'eau de la terre. De plus, environ la moitié de l'eau souterraine est localisée à des profondeurs plus grandes que 800 m (Mallevalle et al., 1996). Moins de 1% de l'eau de la planète est donc disponible pour la consommation domestique, et 95 % de cette eau se trouve sous terre, dans les nappes phréatiques (Raven, 1995).

Il existe quand même $5 \times 10^{15} \text{ m}^3$ d'eau douce dans des rivières, lacs et nappes phréatiques peu profondes. Ces eaux sont très importantes pour les besoins de plus de 6 milliards d'habitants de la planète (Mallevalle et al., 1996). N'étant pas trop polluées, ces eaux peuvent être traitées par des moyens conventionnels pour produire de l'eau potable.

I.2 PROPRIETES DE L'EAU

L'eau est composée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. La molécule d'eau contient une distribution inégale d'électrons. L'extrémité de l'oxygène est donc chargée négativement et l'extrémité de l'hydrogène est chargée positivement. Il existe une force d'attraction entre la charge partielle négative de l'oxygène d'une molécule d'eau et la charge partielle positive de l'hydrogène d'une autre molécule d'eau. Cette force nommée le lien d'hydrogène, est illustrée à la figure (I-1) (Montgomery, 1985 ; Roy, 1999).

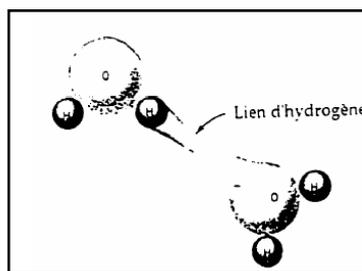


Figure I-1 : Lien entre les molécules d'eau

Le lien d'hydrogène est responsable pour plusieurs caractéristiques uniques de l'eau. Ces caractéristiques et leurs importances, pour les ingénieurs environnementaux, sont :

Masse volumique : A pression atmosphérique, la masse volumique varie en fonction de la température. L'eau se dilate lorsque sa température est plus basse que 4 °C. Ce qui permet à la vie aquatique de continuer à vivre sous la surface glacée des lacs. La masse volumique est importante pour calculer l'énergie de pompage requise et pour prévoir une conception adéquate afin d'éviter le gel de la tuyauterie (Montgomery, 1985 ; Roy, 1999).

Point d'ébullition et point de congélation : A pression atmosphérique, le point de congélation de l'eau est 0 °C et son point d'ébullition est 100 °C. Ceci peut être expliqué par les liens d'hydrogène qui nécessitent beaucoup d'énergie pour se briser et passer de la phase liquide à la phase gazeuse. Si l'eau contient un soluté, le point de congélation diminue et le point d'ébullition augmente. Ce principe peut être utile pour le dégel des rues avec du sel (Montgomery, 1985 ; Roy, 1999).

Chaleur spécifique : La chaleur spécifique de l'eau dépend de son état. Sous forme liquide, la chaleur spécifique de l'eau est 4,186 J/g °C. La chaleur spécifique des autres composés est souvent calculée par comparaison avec celle de l'eau (Roy, 1999).

Viscosité : La viscosité de l'eau est élevée comparée à d'autres substances de poids moléculaires semblables, à cause des forces intermoléculaires des liens d'hydrogène. La viscosité diminue avec une augmentation de température. Ce fait affecte le traitement physico-chimique de l'eau. Les procédés de coagulation, floculation, sédimentation et filtration sont tous plus efficaces à température élevée (Roy, 1999).

Moment dipolaire : Le moment dipolaire de l'eau est une conséquence du fait que le centre de la charge positive ne correspond pas au centre de la charge négative ; la molécule est polaire. Son moment dipolaire est plus élevé que la plupart des autres composés dipôles, ce qui fait de l'eau un bon solvant pour les ions (Roy, 1999).

I.3 Classification des eaux naturelles

La classification des eaux naturelles diffère d'une référence à une autre. Dans cette section, nous les classifions suivant l'origine.

I.3.1 Eaux souterraines

Du point de vue hydrogéologique les couches aquifères se divisent en :

- Nappes phréatiques ou alluviales : Peu profondes et alimentées directement par les précipitations pluvieuses ou les écoulements d'eau en dessus.
- Nappes captives : Plus profondes que les premières et séparées de la surface par une couche imperméable. L'alimentation de ces nappes est assurée par l'infiltration sur leurs bordures.

La nature du terrain sous lequel se trouvent ces eaux est un déterminant de leurs compositions chimiques. Ces eaux répondent en général aux normes de potabilité car elles sont moins sensibles aux pollutions accidentelles.

Une eau souterraine représente des propriétés thérapeutiques lorsqu'elle contient une concentration en certains minéraux dépassant les normes de potabilité. Cette eau est dite eau minérale et est distribuée en bouteilles avec parfois un traitement bien défini.

I.3.2 Eaux de surface

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 : les masses d'eau naturelles, comme les fleuves, les rivières, les ruisseaux, les lacs, etc., et les 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. 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.

I.3.3 Eaux des mers et océans

Les mers et les océans constituent d'énormes réservoirs d'eau (97.4 % du volume d'eau de la planète). Ces eaux, dénommées « eaux saumâtres », sont caractérisées par une grande salinité. Leur coût de traitement est très élevé.

I.4 QUALITÉ DE L'EAU DE SURFACE

Les caractéristiques de l'eau sont habituellement classifiées comme physique, chimique (organique ou inorganique), biologique, et, plus spécifiquement, esthétique ou liée à la santé. Les matières les plus fréquentes à analyser sont :

I.4.1 Matières inorganiques

Les concentrations inorganiques dans l'eau sont influencées par l'altération, la lixiviation et les organismes aquatiques. L'altération est une interaction de l'eau et des gaz atmosphériques avec la surface des minéraux. La lixiviation se produit lorsqu'il y a échange d'ions entre le sol et les sédiments, et une solution environnante. Les réactions produites lors de l'altération et la lixiviation sont la dissolution, l'oxydation-réduction, et l'échange d'ions. La flore et la faune aquatiques permettent aux réactions chimiques dans l'eau de prendre place. Les phénomènes de transport de l'eau, lors du cycle hydrologique, tels que l'évaporation, la transpiration et l'infiltration, altèrent également la composition chimique de l'eau (Montgomery, 1985). Les principales analyses élémentaires sont :

Bicarbonate : Bicarbonate-carbonate est habituellement la matière inorganique la plus abondante dans les eaux naturelles. Il a des fonctions importantes dans la chimie acide-base, dans la formation des solides et des complexes de métaux, et dans le métabolisme biologique (Roy, 1999).

Calcium : Le calcium est le deuxième composé majeur de l'eau de surface, après le bicarbonate. L'altération et l'échange d'ions dans le sol sont les principales sources du calcium dans l'eau. La présence du calcium et du magnésium dans l'eau détermine sa dureté. En milieu industriel, la présence de calcium protège les tuyauteries contre la

corrosion, mais précipitent dans les chaudières et les échangeurs de chaleur, affectant l'efficacité de ces derniers (Montgomery, 1985).

Magnésium : Le magnésium est plus soluble que le calcium et moins abondant dans le sol et les eaux naturelles. Il est aussi un nutriment essentiel mais peut devenir toxique en grande concentration (NAS, 1977). Il est un composant de la dureté de l'eau. Il peut donc causer des problèmes industriels dans les lavages et les chaudières. Par contre, il peut facilement être contrôlé à l'aide de dispersants (Roy, 1999).

Sodium : Par altération, le sodium se retrouve dans les eaux naturelles. Les déchets industriels contiennent de grandes quantités de sodium. Le sel des routes peut aussi contribuer à des hautes concentrations de sodium dans l'eau locale. Le sodium est un nutriment pour la croissance des plantes, mais peut être toxique en grande quantité (NAS, 1977). Dans l'industrie, les sels de sodium sont grandement utilisés et contribuent aux problèmes de corrosion.

Potassium : Le potassium est présent dans les eaux naturelles en moins grande quantité que le sodium parce qu'il est contenu dans des minéraux moins vulnérables à l'altération. Il est un nutriment essentiel aux plantes, aux animaux et aux humains mais peut devenir toxique en trop grande quantité.

Fer : Le fer est présent dans les roches, le sol et l'eau sous plusieurs formes. La quantité de fer dans l'eau potable est contrôlée pour des raisons esthétiques (goût).

Manganèse : Il provient généralement des sédiments, des roches et des composés organiques. Sa présence peut donner un goût déplaisant à l'eau et favoriser la croissance de micro-organismes dans les réservoirs et les systèmes de distribution.

Chlorure : La source du chlorure serait essentiellement la pluie. Il est présent dans les eaux naturelles presque exclusivement sous forme d'ion chlorure. Dans une eau de surface typique, sa concentration est moins de 10 mg/l. Dans l'eau potable, le chlorure donne un goût particulier et, en concentration raisonnable, est inoffensif à la plupart des gens. Le chlorure peut contribuer à la formation de produits dangereux tels que les trihalométhanes. Dans l'industrie, le chlorure est particulièrement corrosif à l'acier et à l'aluminium. De ce fait, sa teneur doit être la plus faible (Degremont, 1989).

Soufre : Il provient des activités volcaniques, des roches sédimentaires, de la décomposition organique et de l'activité bactérienne. En quantité suffisante, le soufre donne à l'eau une odeur déplaisante (Montgomery, 1985).

Azote : L'azote est un nutriment important pour les plantes et tout organisme vivant. Toutefois, une trop grande concentration d'azote dans les eaux de surface peut entraîner l'eutrophisation des lacs et des rivières (Montgomery, 1985).

Fluor : Le fluor est présent en très petite quantité dans les eaux naturelles. Il est ajouté à l'eau potable afin de réduire la carie dentaire (Montgomery, 1985).

Nitrates : Ils doivent être éliminés, car ils affectent la santé du consommateur ; ils sont à l'origine de méthémoglobinémie des nourrissons (Degremont, 1989).

Ammonium : Il n'y a pas d'effet appréciable sur la santé du consommateur, mais sa présence dans l'eau est un indicateur de pollution. Il doit cependant, être éliminé car il peut permettre à certaines bactéries de proliférer dans les réseaux (Degremont, 1989).

Les principales analyses physico-chimiques sont :

Température : Celle-ci doit être approximativement de 25 °C pour les eaux de surface. Elle dépend des variations climatiques horaires quotidiennes.

pH : C'est la mesure de l'activité d'ions d'hydrogène dans l'eau. Il doit être compris entre 6,5 et 8,5. Au delà de ces limites, l'eau peut causer certains problèmes au niveau du réseau (corrosion dans le cas pH acide) et par delà, le consommateur (Corbitt, 1990).

Alcalinité : L'alcalinité représente la quantité de bicarbonate-carbonate et d'hydroxyde présents dans l'eau.

Dureté : La dureté est mesurée par la quantité de cations multivalents dans l'eau, en particulier le calcium et le magnésium. Elle est normalement élevée quand l'eau contient beaucoup de minéraux ; l'eau retarde alors l'action nettoyante des détergents.

Solides dissous totaux : Il s'agit de la mesure des substances organiques en solution. Après la filtration d'un échantillon, le filtrat est évaporé et le poids du résidu est mesuré.

Conductivité : C'est la mesure de l'activité ionique d'une solution. L'eau pure n'est pas un bon conducteur, mais sa conductivité augmente lorsqu'elle contient des ions dissous.

Turbidité : La présence de particules en suspension dans l'eau, telles que l'argile, le sable ou des matières organiques, est mesurée par la turbidité. Cette dernière est une propriété optique ; la diffusion de la lumière par les particules dans l'eau donne le degré de transparence de l'eau. La turbidité des eaux naturelles est souvent plus élevée après de fortes pluies. La turbidité doit être faible, pour permettre ainsi une meilleure désinfection de l'eau, et une élimination des polluants absorbés par les matières en suspension.

I.4.2 Matières organiques

Les composés organiques dans l'eau proviennent de la décomposition des plantes et des animaux (composés organiques naturels), ainsi que des déchets industriels, municipaux ou de l'agriculture (composés organiques synthétiques). Les principales analyses de matières organiques dans l'eau potable sont :

Couleur : La couleur dans l'eau provient surtout de matières organiques dissoutes telles que la végétation morte ou des micro-organismes aquatiques. Elle est mesurée surtout pour des raisons esthétiques de l'eau potable (Montgomery, 1985).

Absorbance ultraviolette : Des matières organiques spécifiques peuvent être mesurées par le procédé d'absorption ultraviolette (UV). Certaines matières organiques, en particulier les substances humiques, absorbent très fortement les rayons UV (Montgomery, 1985). L'absorbance UV spécifique est l'absorbance UV, en m^{-1} , à la longueur d'onde de 254 nm, divisée par le carbone organique dissous, en mg/l, d'un échantillon d'eau (USEPA, 1993). L'absorbance UV spécifique est utilisée pour déterminer la nature de la matière organique naturelle de l'eau.

Fluorescence : Certaines molécules absorbent l'énergie UV et libèrent des ondes plus longues et d'énergie plus basse lorsqu'elles retournent à leur état normal. La fluorescence reflète les changements de concentration des substances organiques en solution lors du relâchement de ces ondes (Sylvia, 1973).

Carbone organique total : L'analyse du carbone organique total est utilisée pour mesurer les précurseurs aux sous-produits de la désinfection, comme le chloroforme et les trihalométhanes (Singer et Chang, 1989).

Demande biologique en oxygène (DBO_5) : C'est la quantité d'oxygène consommée par les micro-organismes lors de leur dégradation de la matière organique, présente dans l'eau pendant 5 jours. Ce paramètre représente la pollution organique carbonée biodégradable ; il doit être, de ce fait, nul (Degremont, 1989).

Demande chimique en oxygène (DCO) : La DCO est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables contenues dans l'eau. Ce paramètre représente tous les composés organiques et les sels minéraux oxydables. Sa valeur doit être faible car les composés organiques représentent un risque de pollution et doivent être éliminés (Degremont, 1989).

I.4.3 Caractéristiques microbiologiques

Plusieurs organismes font partie de l'étude de la microbiologie aquatique. Leur élimination doit être certaine. Ils concernent surtout les espèces tels que :

I.4.3.1 Bactéries

Les bactéries concernent surtout les coliformes totaux et fécaux. Leur présence dans l'eau peut signifier la proximité d'une décharge d'égouts sanitaires ou de contamination fécale. Les procédés de filtration et de chloration permettent d'obtenir une qualité d'eau de moins de 10 coliformes totaux par 100 ml d'eau (Degremont, 1989).

I.4.3.2 Virus

Les virus se retrouvent dans l'eau par contamination directe ou indirecte des humains ou des animaux. Une eau fortement turbide protège les virus et augmente leur transmission. La coagulation chimique peut enlever entre 88 et 99.8 % des virus. La filtration enlève une quantité variable de virus. La meilleure méthode d'enlèvement des virus demeure la désinfection (Degremont, 1989).

I.4.3.3 Algues

Les algues se trouvent habituellement au fond de l'eau. Les algues posent un problème de blocage des filtres. Même si la coagulation et la sédimentation enlèvent habituellement 90 à 95 % des algues, il en reste suffisamment pour réduire l'efficacité des filtres, en général. D'autre part, les algues peuvent améliorer l'efficacité d'un filtre à sable lent, en créant une couche additionnelle d'algues et de micro-organismes (Degremont, 1989).

I.5 PROCESSUS DE PRODUCTION DE L'EAU POTABLE

Qu'elles soient d'origine souterraine ou superficielle, les eaux utilisées pour l'alimentation humaine sont rarement consommables telles quelles. Il est souvent nécessaire de leur appliquer un traitement plus ou moins sophistiqué, pour obtenir une qualité de l'eau conforme aux recommandations internationales.

Si l'on reprend le cycle de l'eau rappelé schématiquement sur la figure (I-2), on constate que la « vie humaine » se situe dans une zone relativement courte du cycle.

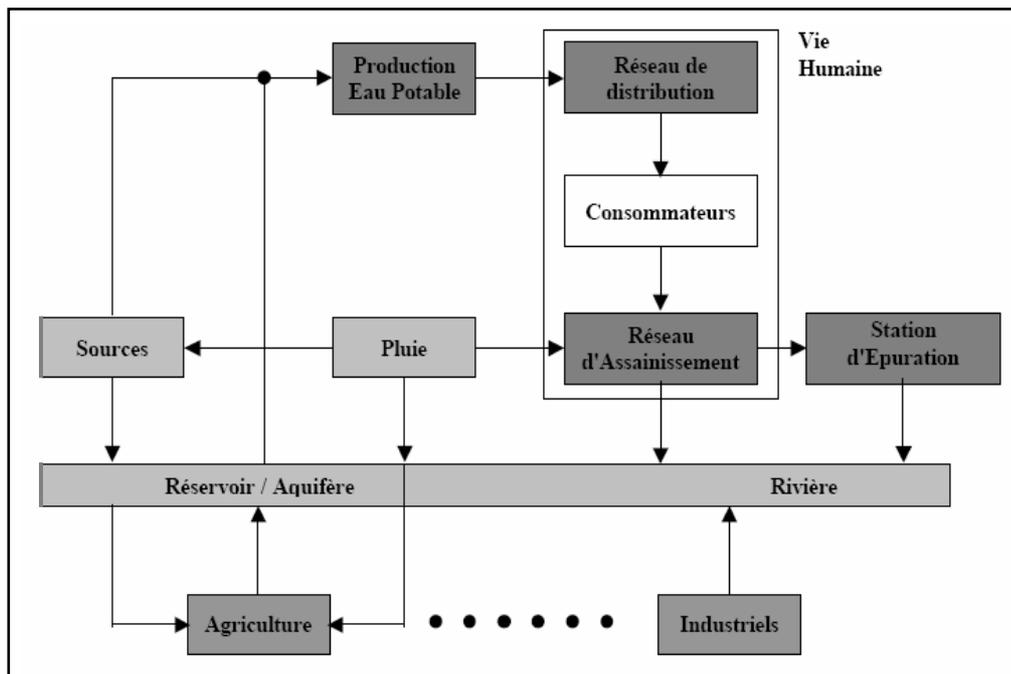


Figure I-2 : Cycle de l'eau

Le problème de l'eau n'est pas un problème de quantité, mais un problème de flux (Valentin, 2000 ; Valiron, 1990). L'enjeu de la gestion des eaux est d'augmenter le débit disponible dans la zone du cycle utile aux activités humaines. Il s'agira de prélever de l'eau dans l'une des portions du cycle et de ramener celle-ci à l'entrée de la zone utile ; usine de production d'eau potable.

On pourra de cette façon prélever de l'eau de surface dégradée pour l'amener à un état de potabilité suffisant, ou même, dans les cas extrêmes, utiliser de l'eau usée et la transformer directement ou indirectement en eau potable.

La transformation d'une eau de surface en une eau potable nécessite de faire appel à un ensemble de procédés de traitement extrêmement divers. Nous présentons ci-dessous la filière la plus complète et la plus courante du traitement des eaux de surface. On peut admettre que la chaîne habituelle complète comporte 5 grandes étapes (Figure I-3).

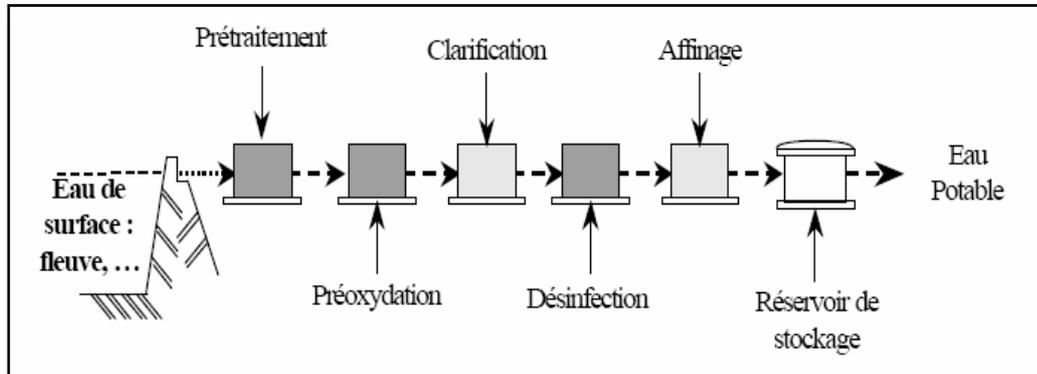


Figure I-3 : Chaîne de traitement

I.5.1 Prétraitement

Les prétraitements de l'eau de surface consistent à éliminer une grande quantité d'éléments dont la nature et la dimension constitueraient une gêne pour les traitements ultérieurs (Valentin, 2000). Pour une eau potable, le dégrillage, le tamisage sont les deux principaux prétraitements. Le dégrillage, premier poste de traitement, permet de protéger les ouvrages aval de l'arrivée de gros objets (morceaux de bois, ...) susceptibles de provoquer des bouchages dans les différentes unités de traitement. Le tamisage, quant à lui, permet d'éliminer des objets plus fins que ceux éliminés par le dégrillage. Il s'agit de feuilles ou de morceaux de plastique, par exemple.

I.5.2 Préoxydation

À l'issue du prétraitement, on a une eau relativement propre mais qui contient encore des particules colloïdales en suspension qui s'oxydent spontanément en présence d'air. Celles-ci peuvent être détruites par une préoxydation. Cette dernière peut être faite en ajoutant du chlore (préchloration), de dioxyde de chlore ou d'ozone (préozonation) (Valentin, 2000).

Le chlore est le réactif le plus économique. Cependant, il forme avec certains micropolluants des composés organochlorés (type chloroforme) ou des composés complexes avec les phénols (type chlorophénol), dont le goût et l'odeur sont désagréables.

On préfère utiliser le dioxyde de chlore qui est un préoxydant plus puissant que le chlore. Il représente une alternative intéressante à l'utilisation du chlore lorsque celui-ci entraîne des problèmes de qualité d'eau. Cependant, l'utilisation du dioxyde de chlore présente des inconvénients comme sa décomposition à la lumière, ce qui entraîne une augmentation du taux de traitement à appliquer en période d'ensoleillement.

L'ozone est un préoxydant ayant l'avantage de détruire les matières organiques en cassant les chaînes moléculaires existantes. C'est un virulicide très intéressant, utilisé généralement

en désinfection finale. Un autre avantage est la diminution du taux de traitement (taux de coagulant) dans le procédé de clarification. Néanmoins, ce procédé ne résout pas tous les problèmes, car certaines algues résistent à l'ozone. De plus, son coût reste beaucoup plus élevé que celui au chlore.

I.5.3 Clarification

La clarification est l'ensemble des opérations permettant d'éliminer les matières en suspension (MES) et dissoutes d'une eau brute. La clarification comprend la coagulation-floculation, la décantation-flottation et la filtration (Degremont, 2005).

I.5.3.1 Coagulation-Floculation

La coagulation-floculation est la plus importante étape dans le traitement des eaux de surface. Ce procédé a une grande influence sur les opérations de décantation et de filtration ultérieures. Le contrôle de ce procédé est donc essentiel pour la maîtrise de la qualité de l'eau traitée en sortie (diminution de la turbidité), le contrôle du coagulant résiduel en sortie (réglementation de plus en plus stricte de la présence de coagulant résiduel dans l'eau traitée) et la diminution des contraintes et des coûts de fonctionnement (coûts des réactifs et des interventions humaines).

I.5.3.2 Décantation-flottation

Ces procédés sont des méthodes de séparation des matières en suspension et des colloïdes rassemblés en floccs, après l'étape de coagulation-floculation. Si la densité de ces floccs est supérieure à celle de l'eau, il y a décantation ; ces floccs sont soumis à la force de pesanteur. Dans le cas contraire, le procédé de flottation doit être appliqué. Il s'agit d'un procédé de séparation liquide-solide basé sur la formation d'un ensemble appelé attelage, formé de particules plus légères que l'eau ; des bulles d'air et des réactifs, ...

L'efficacité de la flottation et de la décantation peut être évaluée par le pourcentage de boues retenues, la quantité de matières organiques éliminées, et par la mesure de la turbidité.

I.5.3.3 Filtration

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES en le faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. Elle permet une élimination correcte des bactéries, de la couleur et de la turbidité. En effet, il subsiste de très petites particules présentes à l'origine dans l'eau brute ou issues de la floculation.

La rétention de ces particules se déroule à la surface des grains grâce à des forces physiques. La plus ou moins grande facilité de fixation dépend étroitement des conditions d'exploitation du filtre et du type de matériau utilisé. L'espace intergranulaire définit la capacité de rétention du filtre. Au fur et à mesure du passage de l'eau, cet espace se réduit, le filtre se colmate. Les pertes de charge augmentent fortement. Il faut alors déclencher le rétrolavage.

I.5.4 Oxydation-Désinfection

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 (Degremont, 2005). Son principe est de mettre en contact un désinfectant à une certaine concentration pendant un certain temps avec une eau supposée contaminée. Cette définition fait apparaître trois notions importantes : les désinfectants, le temps de contact et la concentration résiduelle en désinfectant.

Une bonne désinfection via les réactifs oxydants demande la combinaison d'une concentration (C) avec un temps de contact (t) ; c'est le facteur C.t (mg.min/L). Cette valeur varie avec les microorganismes concernés, le type de désinfectant et la température.

Les quatre principaux désinfectants utilisés en production d'eau potable sont : le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone et/ou le rayonnement UV.

I.5.5 Affinage

L'affinage a pour objectif d'aboutir l'équilibre calco-carbonique de l'eau. Il y a typiquement deux problèmes distincts : corriger une eau agressive (très chargée en CO₂ dissous), et corriger une eau incrustante (charge en calcium Ca²⁺ et en ions bicarbonates HCO₃⁻). La correction d'une eau agressive peut s'effectuer de plusieurs façons. Premièrement, on peut éliminer le CO₂ par aération. Du fait de l'élimination du CO₂, le pH augmente et se rapproche du pH d'équilibre. Deuxièmement, on peut ajouter une base à l'eau. L'ajout de base permet d'augmenter le pH et d'atteindre le pH d'équilibre. La correction d'une eau incrustante peut se faire soit par traitement direct soit en réduisant le potentiel d'entartrage par décarbonatation. Le traitement direct correspond à un ajout d'acide (Degremont, 2005).

1.6 CONCLUSION

La disponibilité en eau de bonne qualité est vitale. Cependant, peu d'eaux répondent aux caractéristiques exigées pour l'eau potable. La transformation d'une eau de surface en une eau propre à la consommation nécessite de faire appel à un ensemble de procédés de traitement extrêmement divers, qu'il faut assembler dans un ordre déterminé, afin de fournir un produit fini conforme aux normes de potabilité. L'efficacité du traitement adopté dépendra, de plus, de la façon dont sera conduite l'exploitation de l'usine. Pour atteindre l'objectif souhaité, l'exploitant devra respecter certains principes élémentaires pour assurer le contrôle du processus de traitement et le contrôle de l'eau traitée.

CHAPITRE 2

COAGULATION-FLOCCULATION

II.1 INTRODUCTION

La turbidité est principalement causée par des particules très petites, dites particules colloïdales, pouvant rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes. Par ailleurs, du fait de leur grande stabilité, ces particules n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres. Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de floculation. La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de coagulants. La floculation a pour but de favoriser sous agitation lente, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation et/ou filtration.

II.2 CARACTERISTIQUES DES PARTICULES A ENLEVER

La très grande majorité des eaux naturelles (et en particulier, celle des eaux de surface), contient des impuretés qui affectent leur apparence et peuvent avoir des effets néfastes pour le consommateur. Ces impuretés peuvent être classés en impuretés dissoutes (sels minéraux dissous, molécules organiques ...), colloïdes ou solides en suspension.

Les matières en suspension (MES) sont d'origine minérale ou organique, et possèdent un diamètre supérieur à 1 μm . Leur temps requis pour décanter d'un mètre varie de quelques dixièmes de secondes à plusieurs jours, selon leur diamètre et leur densité. Les colloïdes présentent un diamètre compris entre 1 nm et 1 μm . Les matières colloïdale sont des MES de même origine mais de diamètre inférieur à 1 micron. Leur vitesse de décantation est faible. Elle peut nécessiter théoriquement jusqu'à 666 000 années. Les matières dissoutes, quant à elles, sont généralement des cations ou anions de quelques nanomètres de diamètre, elles décantent donc encore plus lentement (Degremont, 1989 ; Desjardins, 1997).

Cette classification résulte de la taille des particules. A cette notion de dimension, s'ajoutent deux autres encore plus importantes, qui sont celles du rapport surface/volume des particules colloïdales qui leur confère des propriétés d'adsorption très prononcées, et celle de leur charge électrique de surface. Cette charge peut provenir de la dissociation de groupes ionisables appartenant au colloïde lui-même, de l'adsorption d'ions contenus dans la solution, ou d'une substitution isomorphique (remplacement dans un réseau macromoléculaire d'un atome par un autre atome de valence différente) ; c'est le cas général des argiles. Ce phénomène explique en partie l'existence de particules électriques à leur surface. Ces charges, souvent négatives, engendrent des forces de répulsion intercolloïdales.

L'existence des systèmes colloïdaux dépend de l'interaction entre deux particules. Elle met en jeu deux forces contraires :

- une force de répulsion qui tend à écarter les particules les unes des autres. Cette force dépend de la charge des particules qui sont de même signe.

- une force d'attraction (de type Van der Waals) qui tend à rassembler les particules pour atteindre l'énergie potentielle minimale. Cette force est fonction de la distance entre particules.

L'élimination des MES et des matières colloïdales, dans des délais raisonnables, est faisable à l'aide d'une coagulation-floculation. On a recours à de tels procédés, car les particules retrouvées dans l'eau sont très stables, et donc peu aptes à une décantation naturelle. La figure (II-1) indique le temps de décantation de différentes particules en fonction de leur dimension (Hernández De León, 2006).

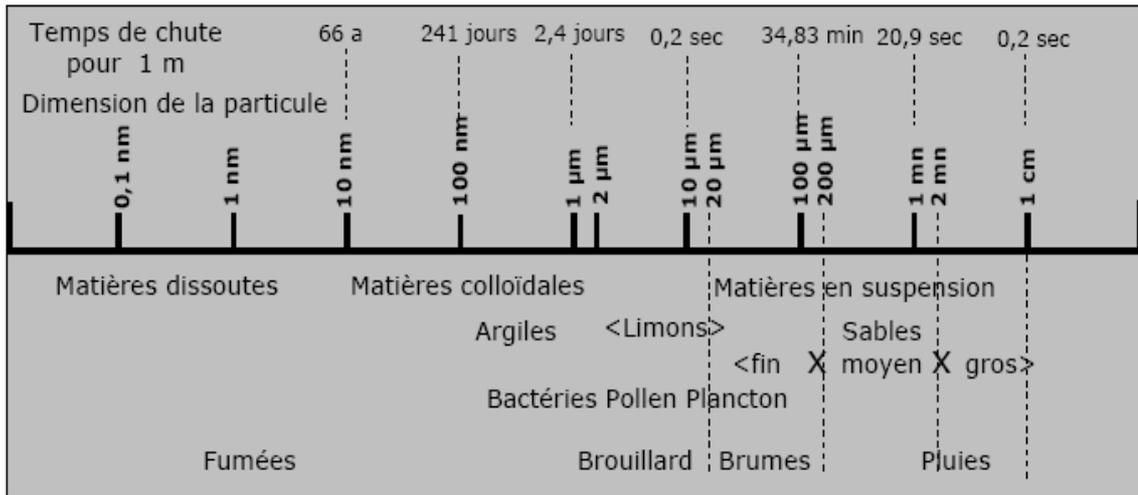


Figure II-1 : Temps de décantation des particules

On observe qu'à densité égale, les particules plus petites ont une durée de chute plus longue. Cela conduit à l'impossibilité pratique d'utiliser la décantation seule pour éliminer le maximum de particules. Cette remarque est surtout valable pour les colloïdes, c'est-à-dire les particules dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 µm. La chute d'une particule dans l'eau est régie par la loi de Stokes (Hernández De León, 2006) :

$$v = \frac{g}{18 \eta} (\rho_s - \rho_l) d^2 \quad (II.1)$$

- v : vitesse de décantation de la particule ;
- g : accélération de la pesanteur ;
- η : viscosité dynamique ;
- ρ_s : masse volumique de la particule ;
- ρ_l : masse volumique du liquide ;
- d : diamètre de la particule.

Il apparaît clairement que plus le diamètre et la masse volumique de la particule sont grands, plus la vitesse de chute est importante, d'où l'intérêt est d'augmenter la taille et/ou la masse volumique des particules pour que le temps de décantation devienne acceptable.

II.2.1 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 des agrégats plus gros et donc plus facile à éliminer. Elles demeurent donc stables. Une particule typique est représentée sur la figure (II-2).

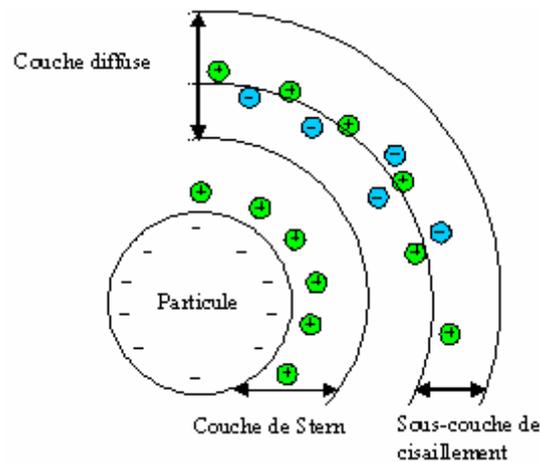


Figure II-2 : Double couche d'une particule colloïdale (Amirtharajah et O'Melia, 1990)

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 répartie 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 (II.2) est, en fait, un rassemblement des deux théories, communément appelée théorie de la « double couche ».

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. 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 (Amirtharajah et O'Melia, 1990) telle que décrite dans la figure (II-3).

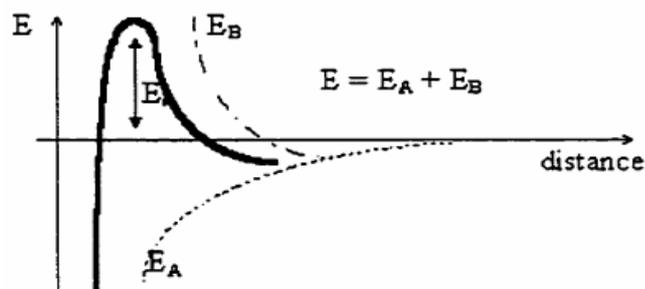


Figure II-3 : Stabilité d'une suspension colloïdale

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.

II.2.2 Potentiel Zêta

Le potentiel électrostatique diminue 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 (Amirtharajah et O'Melia, 1990).

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 leurs agglomérations.

II.3 COAGULATION-FLOCCULATION

L'opération de coagulation-floculation a pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par déstabilisation, puis formation de floccs par adsorption et agrégation (Valentin, 2000). Les floccs ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite (Figure II-4).

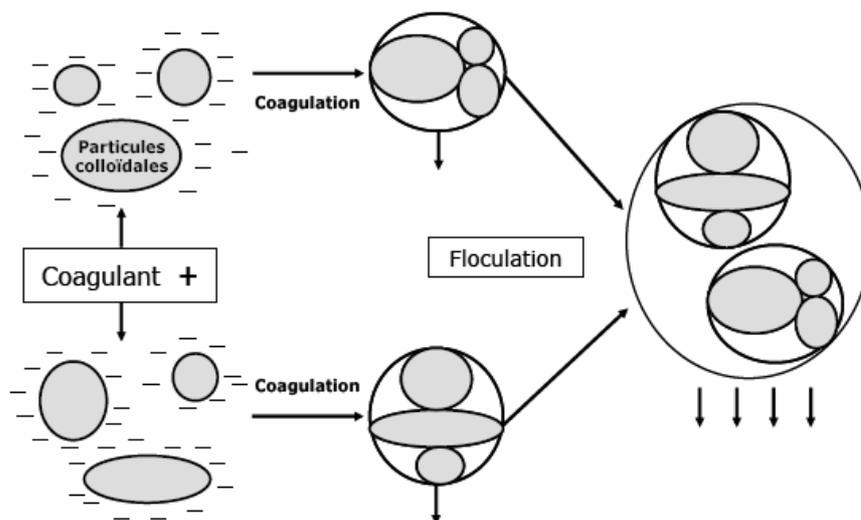


Figure II-4 : Coagulation-floculation

II.3.1 Coagulation

Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer » (Masschelein, 1999). La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation.

Les particules colloïdales en solution sont « naturellement » chargées négativement. Ainsi, elles tendent à se repousser mutuellement et restent en suspension. On dit qu'il y a stabilisation des particules dans la solution. La coagulation consiste en la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives. Par ce procédé, on peut surmonter aux forces répulsives, et les particules se rapprochent suffisamment les unes des autres. Les forces de Van der Waals deviennent donc prédominantes. On utilise, pour ce faire, des réactifs nommés coagulants. Le procédé nécessite une agitation importante.

II.3.1.1 Mécanismes de la coagulation

Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leurs agglomération :

II.3.1.1.1 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). La force ionique est donnée par l'équation:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_n C_n Z_n^2 \quad (\text{II.2})$$

μ : force ionique ;

C_n : concentration de l'ion n ;

Z_n : valence de l'ion n.

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.

II.3.1.1.2 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 (Amirtharajah et O'Melia, 1990).

II.3.1.1.3 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 précipité 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 II-5) (Tchobanoglous et al., 1987).

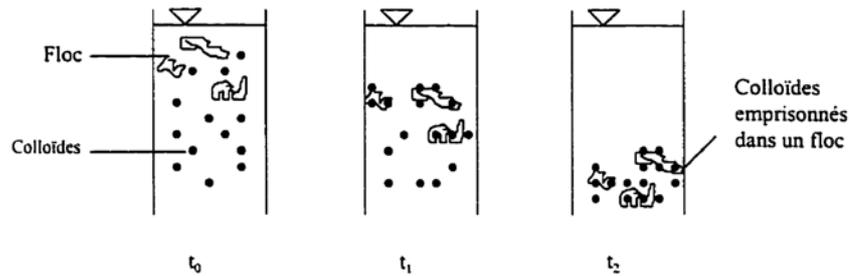


Figure II-5 : Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation

II.3.1.1.4 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 II-6). Par contre, une concentration de polymères trop élevée peut réstabiliser les colloïdes (Amirtharajah et O'Melia, 1990).

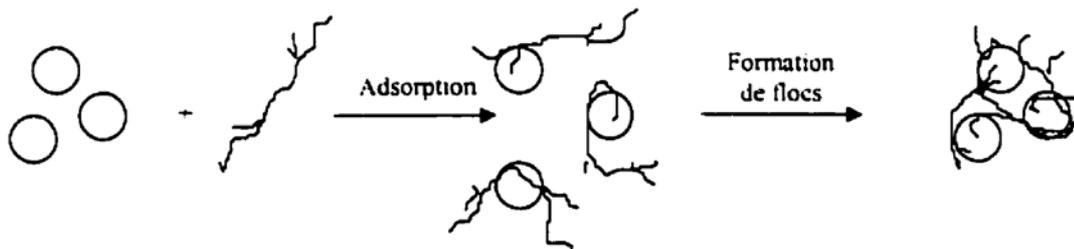


Figure II-6 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères

II.3.1.2 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. Dans un souci de concision, quelques facteurs sont abordés dans le cadre de notre recherche (Lind, 1994). Toutefois, il convient de préciser que d'autres paramètres sont importants, tels que la couleur, et le potentiel Zêta.

II.3.1.2.1 Paramètres liés à la qualité de l'eau brute

a) Effets du pH et d'alcalinité : 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.

b) 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.

c) 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.

d) Influence de la turbidité : La turbidité est, elle aussi, un paramètre influant sur 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.

II.3.1.2.2 Paramètres liés au traitement

a) 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. La quantité de réactifs ne peut pas se déterminer facilement.

b) 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 derniers 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.

II.3.2 Flocculation

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

II.3.2.1 Flocculation 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 flocculation 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. Le nombre total de particules varient donc selon le modèle de Von Smoluchowski réalisé en 1917 (Desjardins, 1999) :

$$\frac{dN}{dt} = -4 \frac{\Gamma K \theta N^2}{3 \eta} \quad (\text{II.3})$$

- N : nombre de particules ;
- Γ : facteur tenant en compte de l'efficacité des collisions ;
- K : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{°K}^{-1}$) ;
- θ : température (°K) ;
- η : viscosité dynamique de l'eau (Pa.s).

II.3.2.2 Flocculation orthocinétique

Ce type de flocculation 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. La vitesse du fluide varie dans l'espace et dans le temps et est caractérisée par le gradient de vitesse, G. L'efficacité du processus est exprimée selon l'équation suivante lorsque le régime est turbulent (Desjardins, 1999) :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{2}{3} \Gamma G d^3 N^2 \quad (\text{II.4})$$

- $G = \sqrt{\frac{P}{\eta V}}$: gradient de vitesse (s^{-1}) ;
- d : diamètre des particules (m) ;
- P : puissance réellement dissipée (W) ;
- V : volume du bassin (m^3) ;
- η : viscosité dynamique de l'eau ($\text{kg/m} \cdot \text{s}$ ou Pa.s).

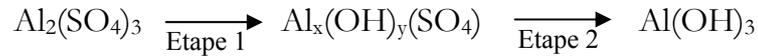
II.3.3 Coagulants utilisés

Le type de coagulant et la dose ont une influence sur : la bonne ou la mauvaise qualité de l'eau clarifiée, le bon ou le mauvais fonctionnement de la flocculation et de la filtration et le coût d'exploitation. Les coagulants les plus efficaces sont cités dans le tableau (II-1) suivant :

Tableau II-1 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer

Sels d'aluminium	Formule chimique	Sels de fer	Formules
Sulfate d'aluminium (alun)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Chlorure ferrique	FeCl_3
Chlorure d'aluminium	AlCl_3	Sulfate ferrique	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$
Aluminium de sodium	NaAlO_2	Sulfate ferreux	FeSO_4

Les produits les plus utilisés sont l'alun et le chlorure ferrique. Ces coagulants, une fois introduits dans l'eau, forment des produits hydrolysés, déterminant l'efficacité de la coagulation (Lengo, 1994). L'hydrolyse de l'alun se déroule en deux étapes comme le montre la réaction suivante :



L'étape 1 est une phase d'hydrolyse. Des intermédiaires polychargés positifs se forment. Ces composés assez fugaces présentent un atome d'aluminium dont le nombre d'oxydation est très grand. Les formes Al IV, V et VII sont rencontrés. Ces intermédiaires polychargés positifs sont très efficaces pour neutraliser la charge primaire négative des colloïdes. Il s'agit de la véritable forme coagulante, qui déstabilise les particules chargées négativement. L'étape 1 dépend de la température et nécessite un pH compatible avec l'existence de ces intermédiaires polychargés. Le temps de formation de ces composés est de l'ordre de 0,5 s.

L'étape 2 dépend de l'agitation du milieu et permet la formation du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ce dernier assure le pontage et la coalescence entre les colloïdes déstabilisés : c'est la forme flocculante. Par ailleurs, il y a complexation avec des ligands contenus dans l'eau. Cette complexation expliquerait la présence d'aluminium résiduel dans l'eau décantée (Lind, 1994).

II.3.4 Aides-coagulants (adjuvants de flocculation)

L'utilisation d'un aide-coagulant permet d'améliorer les performances de la coagulation-flocculation. Les adjuvants les plus utilisés sont la silice activée et les polyélectrolytes. Ces derniers sont de types anioniques, cationiques et nonanioniques, de structures longitudinales et de masses moléculaires élevées. Ils sont naturels ou synthétiques (Onesippe, 2005).

II.3.5 Polyélectrolytes en solution

Les polymères sont des molécules composées d'un très grand nombre de maillons élémentaires (motifs) appelés monomères. Lorsque ces derniers sont chargés, on parle de polyélectrolytes. Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement.

L'existence de charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire confère aux polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables. Ainsi, depuis les dernières décennies, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour les polyélectrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application (Onesippe, 2005).

Il existe une telle variété de polyélectrolytes que les scientifiques et les industriels les ont classés dans différentes catégories selon leur rigidité, leur flexibilité, ou leur origine (naturelle ou synthétique). Cette dernière classification est la plus courante.

II.3.5.1 Polyélectrolytes synthétiques

Les polyélectrolytes de synthèses sont des composés de petites molécules porteuses d'une charge électrique polymérisées en longue chaîne. Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé (Onesippe, 2005). Ils peuvent être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. L'intérêt de ces polyélectrolytes est leurs effets sur le grossissement des flocons. Les polyacrilamides sont les polyélectrolytes les plus utilisés dans le traitement des eaux potables.

II.3.5.2 Polyélectrolytes naturels

Ce sont des corps organiques formant de longues molécules en chaînes. Le premier emploi des polymères a été mis au point en France en 1945 par Gomella (Gomella et Gerrée, 1978). Parmi les polyélectrolytes utilisés, on trouve l'amidon, des extraits de caroube, des extraits de lichen, les alginates (à l'heure actuelle, ce sont les alginates de soude qui sont les plus utilisées) et la carboxyméthyl cellulose.

Les polymères naturels paraissent irremplaçables pour des applications spécifiques. En effet, leur origine naturelle leur confère des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité. Ils ont le grand avantage d'être alimentaire ; raison pour laquelle ils sont utilisés dans le traitement des eaux sans aucune menace pour la santé publique.

II.3.6 Etude expérimentale de la coagulation-floculation – Simulation en Jar test

L'essai du Jar test (Figure II-7) vise à reproduire en bécher l'ensemble des processus complexes de la coagulation et de la coalescence des flocons similaires à celles retrouvés en usine. Ces tests sont très courants et réalisés aussi bien dans les usines de production d'eau potable que dans les laboratoires de recherche.

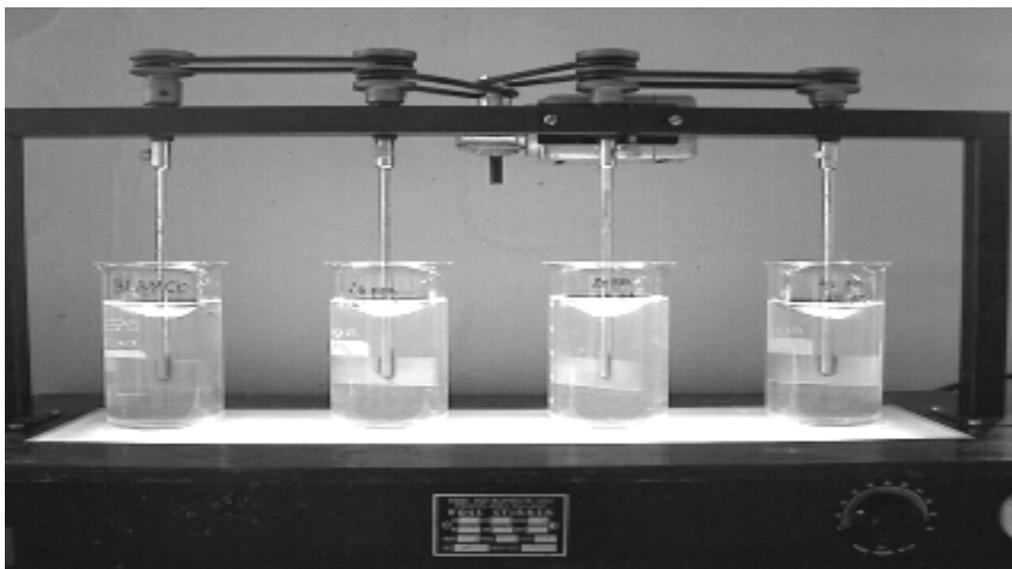


Figure II.7 : Essai « Jar test »

Le dispositif expérimental consiste en une série de Béchers (4 à 6) de 1 litre qui contiennent les échantillons d'eau à tester. La température des échantillons est d'abord ajustée à la valeur choisie. Chaque Bêcher est muni d'un agitateur à pales. La vitesse d'agitation est variable, mais elle est la même pour tous les bécchers. Des doses variables de coagulant, ou des doses variables d'acide ou de base pour obtenir différents pH, peuvent être ajoutés dans les bécchers, tandis qu'un bêcher dans lequel il n'y a aucun ajout sert généralement de témoin.

L'essai du Jar test comporte plusieurs étapes de durées variables, à des vitesses d'agitation différentes (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Etape d'essai du Jar test

Etape	Durée (min)	Vitesse d'agitation (rpm)
Coagulation	1 - 5	100 - 200
Floculation	3 - 15	30 - 60
Décantation	5 - 90	0

L'introduction des réactifs se fait pendant une phase de courte durée d'agitation très rapide, puis une phase d'agitation lente, suivie d'une période de repos où les flocons formés sédimentent.

Le contrôle de la qualité du traitement se fait :

- visuellement en contrôlant le délai d'apparition de flocons, leurs vitesses de grossissement de sédimentation ainsi que leur aspect général.
- par des mesures analytiques de la turbidité, la coloration, le taux de matières organiques et la dureté résiduelle. Ces dernières mesures sont faites, soit directement sur des parties aliquotes prélevées du surnageant après décantation, soit après filtration.

II.4 CONCLUSION

L'unité de coagulation-floculation est une étape clé dans la production de l'eau potable. La dose de coagulant à injecter est la variable principale utilisée pour conduire une unité de coagulation. Le dosage est le plus souvent déterminé par l'analyse chimique effectuée en laboratoire, « Jar test ». Cette technique d'analyse nécessite un prélèvement et un temps d'analyse relativement important. Un surdosage de coagulant amène à des surcoûts accrus de traitement, tandis qu'un sous-dosage conduit à un non-respect des spécifications en terme de qualité de l'eau produite en sortie de la station.

CHAPITRE 3

CHITINE ET CHITOSANE

III.1 INTRODUCTION

Les biopolymères d'origine naturelle peuvent être classés, d'un point de vue chimique, en plusieurs groupes. L'un d'eux est constitué des polysaccharides (amidon, cellulose, lignine, chitine...).

La chitine et son dérivé (chitosane) sont des biopolymères d'origine naturelle dont l'importance s'affirme sans cesse. Ils sont utilisés dans une vaste gamme d'applications allant de l'agriculture au domaine biomédical. Plusieurs de ces applications nécessitent un contrôle étroit de la masse moléculaire et de la polymolécularité.

L'intérêt de la chitine et du chitosane est clairement apparu car ils possèdent des propriétés intéressantes dans le cadre d'une stratégie de protection de l'environnement : ils sont biodégradables et biorésorbables.

III.2 HISTORIQUE

Bien avant, le composé de la chitine a été trouvé dans le fossile d'insectes daté à la période Oligocène (Peter, 2002). Les recherches sur chitine ont commencé en 1811 avec Braconno, un professeur français d'histoire naturelle. Il a isolé la chitine de plus hautes moisissures et l'a appelé fungique. En 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite, nommée chitine du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe (Roberts, 1992).

En 1859, Rouget a soumis la chitine à un traitement basique sous reflux avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium. Le produit ainsi obtenu possède des caractéristiques physico-chimiques bien différentes du polymère naturel dont il est issu. Il a observé les différentes solubilités de la chitine. Il l'a appelé « la chitine modifiée » (Roberts, 1992).

Trente-cinq ans plus tard Hoppe-Seyler décrit une procédure permettant d'obtenir, en chauffant la chitine de la carapace de crabes, de scorpions et d'araignées), à 180 °C dans une solution d'hydroxyde du potassium (KOH), un produit soluble dans l'acide acétique dilué. Il a attribué le nom « Chitosane ». Ce n'est qu'au siècle suivant (1934), qu'une procédure de fabrication de chitosane à partir de son parent naturel, la chitine est décrite par Rigby dans un brevet (Li et Dunn, 1992).

Au début de ce siècle, la recherche de la structure de la chitine a connu le jour suite la découverte des rayons X et d'autres techniques physiques, y compris la spectroscopie infrarouge. Les rayons X est, de loin, la méthode la plus fiable pour déterminer la structure cristalline de la chitine dans les parois des cellules. L'analyse de l'infrarouge polarisée de la structure de la chitine faite par Marchessault et al. ; (1967), a confirmé la conformation de la chaîne et l'orientation des liaisons de l'amide II de l'inter-chaîne. Durant les années 50, le chitosane a été décrit clairement comme un polymère de D-glucosamine.

II.3 SOURCES DE LA CHITINE ET DU CHITOSANE

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Associée à des protéines la chitine contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes (Tolaimate et al., 2003)

Ce polymère se trouve également dans la paroi de la plupart des champignons et dans certaines algues chlorophycées, levures et bactéries. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique. Le tableau (III-1) illustre les différentes sources potentielles de la chitine (Tolaimate et al., 2003)

Tableau III-1 : Sources potentielles de chitine

Source de chitine	Teneur en chitine (%)
Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Le crabe comestible	70
Crabe araignée (<i>Maia squinada</i>)	16
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	25
Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>)	32
Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>)	44
Seiche (<i>sepia officinalis</i>)	20
Calmar (<i>Loligo vulgaris</i>)	40
Champignons	
(<i>Mucor rouxili</i>)	9,4
(<i>Aspergillus niger</i>)	42
(<i>Aspergillus phoenisis</i>)	23,7

Bien que les sources potentielles de la chitine soient très nombreuses, sa principale source exploitée commercialement, demeure les carapaces d'invertébrés marins qui sont des sous produits de la transformation alimentaire des crustacés. Pour ces industries, C'est une forme de revalorisation de la biomasse. (Shahidi et Abuzaytoun , 2005). Les champignons utilisés par l'industrie des fermentations, sont une deuxième source de chitine exploitée commercialement. Il s'agit donc d'un autre exemple de revalorisation de la biomasse.

Le chitosane, dérivé de la chitine, est retrouvé naturellement dans la paroi des zygomycètes, la paroi de certaines algues vertes et, de façon temporaire, dans la carapace d'arthropodes lors de leur mue. Néanmoins, la principale source de chitosane demeure la chitine que l'on traite chimiquement par hydrolyse basique ou désacétylation.

III.4 STRUCTURE DE LA CHITINE ET DU CHITOSANE

La chitine est un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétyl-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques de type β -1 \rightarrow 4. Le chitosane est un enchaînement de monomères β -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1 \rightarrow 4). En fait, le terme chitosane est donné à tout copolymère, formé d'unités constitutives N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, dont le degré d'acétylation est inférieur à 50 % (Shahidi et Abuzaytoun, 2005).

Le chitosane est obtenu par désacétylation (partielle ou totale) de la chitine et peut être décrit comme étant un copolymère composé d'unités D-glucosamine et N-acétyl-glucosamine. La similarité structurale de la chitine et du chitosane est illustrée sur la figure (III-1).

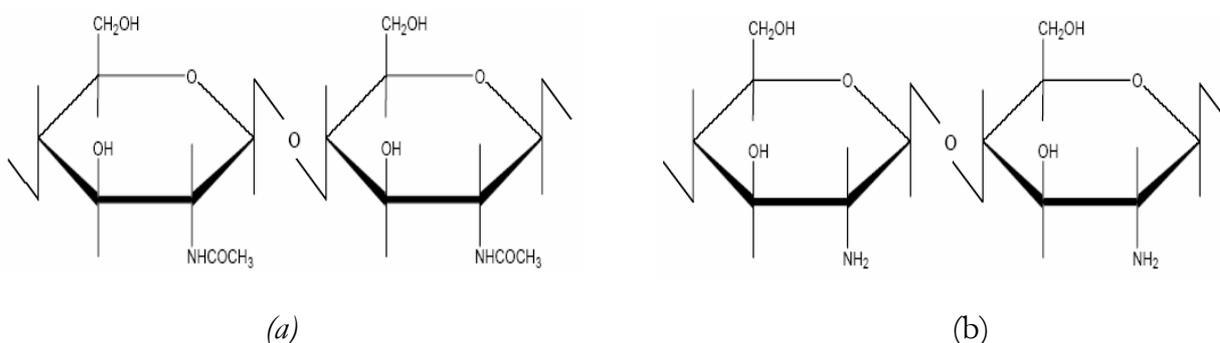


Figure III-1 : Structures chimiques (a) de la chitine, (b) du chitosane

Les termes chitine et chitosane sont fréquemment utilisés dans la littérature, mais aucun des deux termes ne représente une structure chimique unique. En fait, il n'y a pas vraiment de frontière structurale fixe entre les deux composés. Il s'agit plutôt d'un continuum de différents copolymères d'unités N-acétyl-D-glucosamine et d'unités D-glucosamine, où le chitosane se distingue par sa solubilité en solutions aqueuses acides diluées. On définit ainsi chaque copolymère par un degré de désacétylation (DD), soit par le pourcentage d'unités acétylées dans la chaîne du polymère.

Dans la chitine, tous les résidus sont acétylés (CH_3COOH) sur leur carbone n°2. Dans le cas du chitosane, seulement une partie des résidus est acétylée à la même position. On note également, la présence de groupements alcool (OH) sur les carbones n°3 et n°6, tant pour la chitine que pour le chitosane. En outre, les résidus non acétylés du chitosane présentent un groupement amine NH_2 sur leur carbone n°2. La lettre "N" indique que ces chaînes sont de longueurs variées (de 2 à plus de 1000 unités) (Plooff, 1997). La présence de groupements fonctionnels hydroxyles et amines (NH_2) facilement substituables, permet de modifier les propriétés de la molécule et donc son comportement en solution. Toutefois, la solubilité en solutions aqueuses acides diluées détermine l'appellation du copolymère (Shahidi et al., 1999).

La chitine se retrouve sous trois formes polymorphes (α , β , γ), ils diffèrent selon l'arrangement des chaînes dans la région cristalline (Tableau III-2). La chitine- α est la forme la plus abondante et semble aussi être la plus stable, puisque les chitines- β et - γ

peuvent être transformées en chitine- α par des traitements appropriés. Blackwell suggéra en 1988 que la chitine- γ est un mélange distordu de chitines- α et - β plutôt qu'une troisième vraie forme polymorphe (Poirier, 2000).

Tableau III-2 : Arrangement des chaînes dans les trois formes de chitine

Forme	Arrangement de la chaîne	Schématisation
Chaîne α	Antiparallèle	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$
Chaîne β	Parallèle	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$
Chaîne γ	Deux parallèles pour une anti-parallèle	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$

III.5 EXTRACTION DE LA CHITINE ET SA TRANSFORMATION EN CHITOSANE

La totalité du processus permettant de passer de l'extraction de la chitine à l'obtention de chitosan est schématisée sur la figure (III-2).

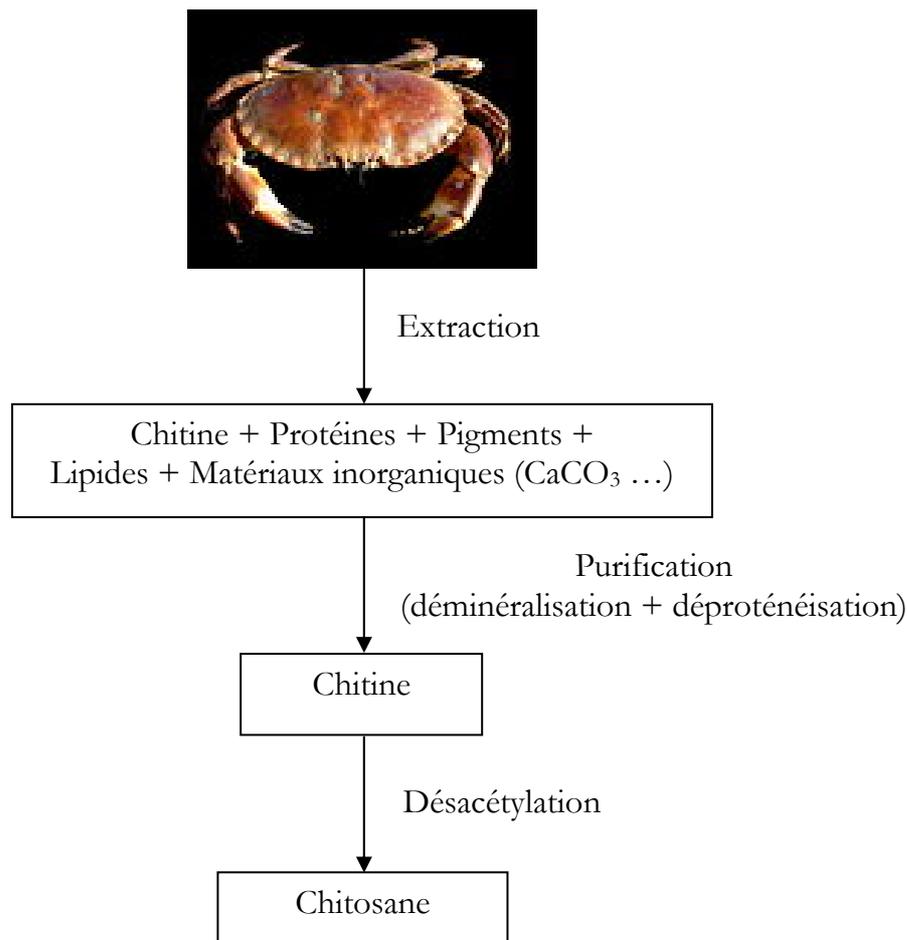


Figure III-2 : Principales étapes de l'extraction de la chitine à sa transformation en chitosane

De nombreuses méthodes ont été développées, afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, elles consistent à éliminer les éléments minéraux (démminéralisation), les protéines (déprotéinisation) et la couleur (blanchiment).

III.5.1 Démminéralisation

La démminéralisation consiste à traiter la carapace par un acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante.

Pendant le processus de démminéralisation, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone. Une utilisation un antimousse commerciale contenant 10 % de solution de silicone active est recommandée (No et al., 1998)



III.5.2 Déprotéinisation

A l'état naturel, on retrouve la chitine sous la forme Chitinoprotéine. Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique), avec une proportion du solide à la solution alcaline allant de 1 : 10 à 1 : 20 (m/v) est plus efficace pour dissoudre des protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures, à hautes températures (65 – 100 °C).

III.5.3 Blanchiment

Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Destinée aux applications industrielles, la chitine doit être décolorée. Le blanchiment est un processus souhaitable, souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO₄, NaOCl, SO₂, NaHSO₃, Na₂S₂O₄ ou H₂O₂).

Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels comme les caroténoïdes. Il ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane. Il doit être effectué plus d'une heure pour aboutir à un produit blanc acceptable commercialement. En utilisant l'acétone, on peut aboutir à une chitine quasiment blanche (No et al. 1989).

III.5.4 Préparation du chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation)

L'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable. Toutefois, l'étape la plus délicate reste la désacétylation. Elle nécessite la substitution des groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut réduire la longueur de la chaîne du polymère. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosanes à partir d'une même chitine.

La désacétylation est généralement effectuée par un traitement basique avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (40 - 50 %) à une température supérieur ou égale à 100 °C, pendant au moins 30 minutes, pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine (No et Meyers, 1995).

La réaction industrielle de désacétylation de la chitine (Figure III-3) est rarement complète. Dans des conditions acides ou basiques, la majorité des groupements amide sont, en principe, hydrolysables. Mais, à cause de la fragilité des liaisons glycosidiques de la chaîne de chitine, l'hydrolyse acide est à éviter dans ce genre de réaction. En outre, l'arrangement trans des substituants en C-2 et C-3 augmente la résistance du groupement acétamide en position C-2 à l'hydrolyse alcaline.

Ainsi, il est nécessaire de bien choisir le traitement pour désacétyler le polymère d'origine (la chitine), afin de minimiser au maximum la dégradation de la chaîne du polysaccharide tout en obtenant une désacétylation régulière le long des chaînes polymères (Babak et al., 1999).

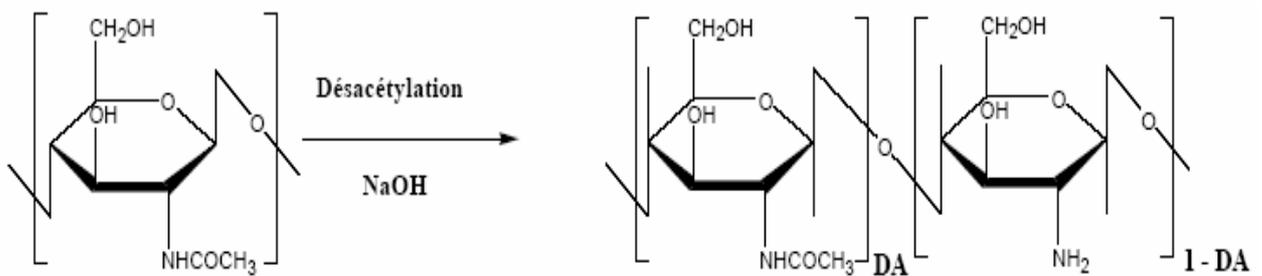


Figure III-3 : Réaction chimique de désacétylation de la chitine (DA est le degré d'acétylation)

Selon leur mode d'obtention, trois classes de chitosanes ont été proposées par Aiba (1991), à savoir :

- les chitosanes dérivés de la chitine par désacétylation en conditions hétérogènes, ou en conditions homogènes et,
- les chitosanes dérivés d'autres chitosanes par acétylation partielle.

Les deux premières méthodes constituent le recours le plus utilisé. Plusieurs facteurs essentiels affectent le rendement de désacétylation, comme 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.

Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de la désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique,...) (Suyatma, 2006).

III.6 SOLUBILITE DE LA CHITINE

Comme la cellulose, la chitine est insoluble dans les solvants ordinaires. Elle est cristalline, et quelquefois orientée dans son état naturelle. Les acides forts, les fluoroalcools, les chloroalcools, sont des solvants pour la chitine. Toutefois, ces derniers engendrent la dégradation de la chitine, et ils sont très dangereux à manipuler. Un complexe de solvant efficace a été proposé par Austin et al., (1981), comprenant le diméthylacétamide (DMAc) contenant 5 % chlorures de lithium. La dissolution de chitine présente un important problème lors de son utilisation. Ceci, est fortement lié aux liaisons, d'hydrogène intra et intermoléculaire de ce polymère, dans son état solide (Vincendon, 1985).

III.7 SOLUBILITE DU CHITOSANE

La solubilité du chitosane est l'un de ses avantages majeurs par rapport à la chitine (soluble que dans des solvants très toxiques). Bien qu'il soit insoluble dans l'eau et les solvants organiques, cette polyamine est soluble dans les acides aqueux dilués. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et les acides organiques aqueux tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide lactique. L'efficacité de la solubilité dépend de l'acide employé et de sa concentration. La solubilité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide, et les solutions aqueuses de quelques acides, tels que l'acide phosphorique, et l'acide sulfurique, semblent être de piètres solvants pour le chitosane (Kurita, 2001 ; Peter, 1995).

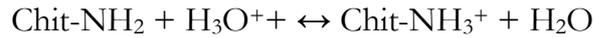
Il existe plusieurs facteurs agissant sur la solubilité du chitosane, tels que : la température et le temps de réaction de la désacétylation, la concentration alcaline, les traitements antérieurs appliqués à l'isolation de la chitine, le rapport chitine/base et la taille des particules.

A pH 7, la stabilité de la solubilité du chitosane est médiocre. A pH élevé, le chitosane tend à précipiter ou à former un gel. Des complexes polyioniques entre le chitosane et les hydrocolloïdes anioniques résultent de la formation du gel (Felt, 1999).

Le chitosane solubilisé peut être régénéré grâce à un coagulant. Le choix du coagulant dépend du solvant utilisé pour la solubilisation du chitosane (Felt, 1999).

III.8 PROPRIETES PHYSICO – CHIMIQUES DU CHITOSANE

Le chitosane est caractérisé par sa masse molaire, sa fraction désacétylée, sa cristallinité et sa solubilité. La détermination de la masse molaire nécessite la mise en solution du polymère. Le chitosane est considéré comme une polyamine et ses propriétés dépendent fortement du pH du milieu et de la présence ou non de sel; en l'absence de sel, le pK_0 (pK_a intrinsèque) de la fonction amine dans ce polymère est de 6,5 (Rinaudo et al., 1999). Ce qui signifie qu'en dessous de ce pH, le chitosane est cationique et soluble. Le polymère présente donc, contrairement à la majorité des polysaccharides, l'avantage de posséder un caractère polycationique, en raison de la protonation des groupements $-NH_2$. On a alors l'équilibre de réaction suivant :



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, le doublet électronique de l'azote est libre. Ces doublets libres et la présence de nombreux atomes d'oxygène dans le chitosane lui permettent de se comporter comme un excellent complexant, en particulier des métaux lourds. 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).

III.9 CARACTERISATION DU CHITOSANE

III.9.1 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. (Zhang et al., 2005). DA et DD sont reliés par l'équation :

$$\text{DD} = 1 - \text{DA} \quad (\text{III.1})$$

Le DD est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la masse moléculaire en poids, 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. Il influe également sur les propriétés biologiques (Chatelet et al., 2001) comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité biostimulante et anticholestémiant. L'analyse des différents types de chitosanes 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 (par exemple, dosage de l'acide acétique libéré après hydrolyse des groupements N-acétyl), soit par des méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge, ou l'ultraviolet. D'autres analyses sont aussi utilisés comme,

- La spectroscopie RMN du ^1H et RMN du ^{13}C (Brugnetto, 2001).
- La spectroscopie à résonance magnétique (RMN) (Brugnetto lizardi, 2001).
- L'hydrolyse acide (Lavertu et al., 2003).
- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) (Berth et al., 2001).
- l'analyse élémentaire (Kasaai et al., 1999).
- La spectrophotométrie (Muzzarelli et Rocchetti, 1985).
- Le titrage colloïdal (Chen et al., 1997).

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

III.9.2 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., 1993) suivante :

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

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 hydrogène et hydrophobes, l'influence du vieillissement des solutions, et des effets électrostatiques (dus aux charges des groupes amine protonés) induisent des erreurs.

Le fait que le chitosane soit chargé dans les solvants acides, et son aptitude à former des complexes, nécessitent une attention particulière dans l'utilisation de ces constantes.

La viscosité du chitosane dépend de :

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

III.9.3 Poids moléculaire

Le poids moléculaire de l'agent polymérique coagulant est considéré comme étant une des caractéristiques les plus importantes, affectant la fonctionnalité des polymères. Parmi les différentes méthodes décrites dans la littérature, la chromatographie par perméation de gel est la plus couramment utilisée pour la détermination du poids moléculaire du

chitosane ainsi que de sa polydispersité (Berth et al., 2002 ; Yomota, 1993), mais 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 sa méthode de préparation. En général, les hautes températures, l'oxygène dissout, et les conditions drastiques peuvent provoquer la dégradation du chitosan induisant la diminution du poids moléculaire (Felt et al., 1999).

III.10 FONCTIONNALITES 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 dans plusieurs domaines (agriculture, santé, envirement,...).

Voici quelques applications du chitosane qui sont exploitées à ce jour. Évidemment cette liste est non exhaustive et de nouvelles applications restent encore à être imaginées et développées.

a) Applications biomédicales : Le chitosane s'avère très efficace pour ses effets hypocholestérolémiques, ses actions anti-ulcère et anti-acide (Hejazi, 2003), anti-tumorale, et immuno-activatrices (Chung et al., 2004 ; Shahidi et Abuzaytoun, 2005).

b) 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. 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 l'amélioration du taux de solubilité et de la disponibilité des drogues non solubles dans des phases aqueuses (Ko, 2002).

c) Applications en Cosmétologie : L'excellente tolérance du chitosane, sa parfaite innocuité, son action sur la régénération cellulaire jointe à ses multiples propriétés, en fait un actif idéal pour des produits hydratants (Lang et Clausen, 1989).

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 (Pinotti et al., 1970 ; Savant et al., 2000). Les chitooligosaccharides et le chitosane sont utilisés comme agents de floculation et de clarification des aliments (Andrade et al., 2003 ; Fernandez et Fox, 1997). Le chitosane permet l'inhibition de la croissance des microorganismes (Liu et al., 2006)

e) Applications à l'agriculture : La chitine et le chitosane ont trois potentiels d'utilisation dans l'agriculture agent antimicrobien, comme nématocide ou comme engrais (Hallmann et al., 1998). Plusieurs études démontrent l'induction des mécanismes de défense, tant locaux que systémiques, chez les plantes traitées par le chitosane (Benhamou et al., 1994 ; Li et al., 1995 ; La fontaine et Benhamou, 1996). Les différents types de mécanismes de défense induits comprennent :

- la production de phytoalexines (Kuchitsu et al., 1997),
- la production de protéines reliées à la pathogénèse telles que les chitinases, les chitosanases et les acides beta-1,3 glucanases (Li et al., 1995 ; Wu et al., 1997), et
- la production d'éthylène (Popp et al., 1996).

Par ailleurs, le chitosane stimulerait la plante pour la synthèse d'agents protecteurs, et se comporterait comme un engrais en accélérant la germination et la croissance des plantes (Sandford, 1989). Il peut aussi augmenter le pourcentage des récoltes à 50 % (Andrade et al., 2003).

f) 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 aussi été efficace pour le traitement des effluents des industries métalliques et pour le chrome hexa valent où l'adsorption est de 90 % (Hardinge-Lyme, 2001 ; Divakaran et Pillai, 2002). Le chitosane peut être utilisé pour l'adsorption de l'uranium des effluents nucléaires. Les sites carboxyliques agissent directement dans l'échange d'ions avec les ions uranyles alors que les sites aminés du chitosane adsorbent les ions uranyles (Felt, 1999).

III.10 CONCLUSION

Le chitosane est obtenu après désacétylation de la chitine et ne diffère de celle-ci que par les groupes amines sur la chaîne moléculaire. Cette différence a un effet important sur les propriétés de ces matériaux ; le chitosane est soluble dans les acides dilués alors que la chitine se dissout difficilement dans les solvants. La « richesse » du chitosane, notamment son degré de désacétylation à l'origine de son potentiel, additionnée aux propriétés biologiques auparavant mentionnées, en font un polymère particulièrement intéressant pour une multitude d'applications.

CHAPITRE 4

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les techniques de traitement des eaux potables, souvent coûteuses, nécessitent des produits chimiques qui peuvent être néfastes pour la santé et l'environnement, ou encore ne sont pas disponibles localement pour les pays en voie de développement. De ce fait, de nouvelles techniques, plus durables et adaptées à des traitements à petite échelle doivent être développées.

Le chitosane constitue une ressource renouvelable. Obtenu par un simple traitement chimique (désacétylation) de la chitine, le chitosane est un matériau biodégradable, biocompatible, très facile à manipuler. Son activité de floculation est comparable à celle présentée par d'autres flocculants naturels. Ce sont les groupements amides libres du chitosane qui sont responsables de cette activité de floculation.

Dans ce chapitre, nous exposons les différentes techniques adoptées ainsi que le matériels utilisés, permettant d'exploiter les propriétés remarquables du chitosane, dans le processus de coagulation-floculation des eaux turbides.

IV. MATERIEL

IV. Appareils

Le matériel utilisé pour ces essais se résume dans :

- Agitateurs Magnétiques de type Stuart SB162.
- Turbidimètre : HANNA INSTRUMENTS : modèle LP 2000.
- pH - mètre : 691 METROHM.
- Balance analytique de marque DENVER INSTRUMENT.
- Viscosimètre de type Ubbelohde.
- Flocculateur (Jar test) de marque : Janke et Hunkel ; appareil à 5 agitateurs mécaniques à vitesse variable.
- Spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque SHIMADZU muni du logiciel «WinFirst».

IV.1.2 Petit matériel

- Bêchers, pipettes, burettes, tubes Nesler, thermomètre.
- Filtres.
- Tamis.

IV.1.3 Réactifs utilisés

- Acide acétique (CH_3COOH).
- HCl, NaOH.
- Chitine de Sigma ® (Chitin from crab shells, practical grade) référence : C7170-100G.
- Chitosane de Sigma ® (Chitosan from crab shells) référence : C3646.
- Flocculant synthétique : Aquafloc (code THB-13701).
- Bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia, Algérie).

IV.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Deux chitosanes de même source (chitine de la carapace de crabe) ont été utilisés. Le premier est commercial (chitosane de Sigma). Sa formule chimique est illustrée sur la figure (IV-1). Il est caractérisé par un degré de désacétylation de 85 %.

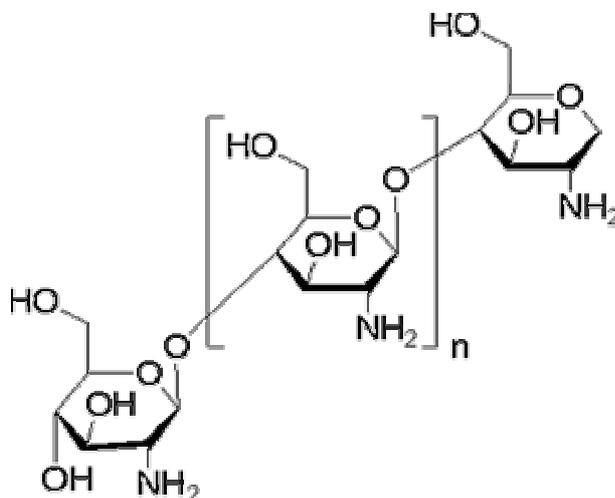


Figure IV-1 : Structure chimique du chitosane (Poly-(1→4)-β-D-glucosamine) (www.sigma-aldrich.com)

Ce chitosane est biocompatible, biodégradable, antibactérien. Ces propriétés chimiques lui offrent la possibilité d'avoir une large application. Nous citons, d'après le site Web de Sigma « www.sigma-aldrich.com », le traitement des eaux, additives pour le cosmétique, activité antibactérienne, film biodégradable, outil biomédicale,...

Le deuxième a été préparé au laboratoire, à partir d'une chitine de Sigma, à un degré moins élevé que le premier. La formule chimique de la chitine est représentée sur la figure (IV-2). C'est un amino polysaccharide linéaire composé de β1, 4-N-acetyl-D-glucosamine (GlcNAc).

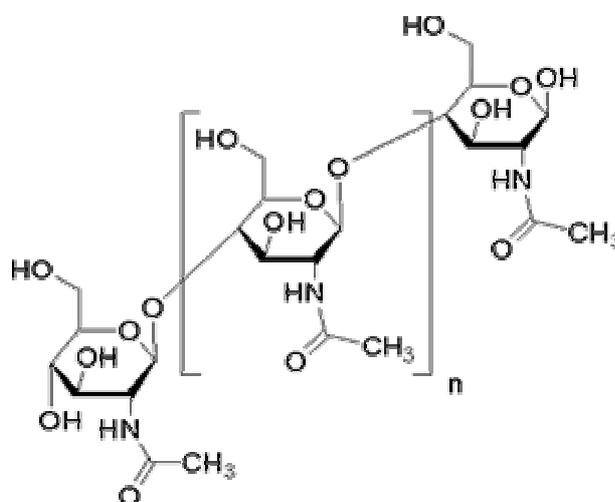


Figure IV-2 : Structure chimique de la chitine (Poly N-acetyl-1,4-β-D-glucosamine)

IV.2.1 Préparation du chitosane

La chitine utilisée est traitée par 60 % de NaOH (poids/volume), pour une proportion de 1 : 30, à une température de 100 °C, et ce pendant une durée de 120 minutes. Pour cela, nous avons adopté le processus de chauffage à reflux (Figure IV-3) ; la chitine a été ajoutée lentement dans un ballon à fond rond de trois cols de 500 ml, sous agitation constante à 350 rpm à la solution du NaOH.

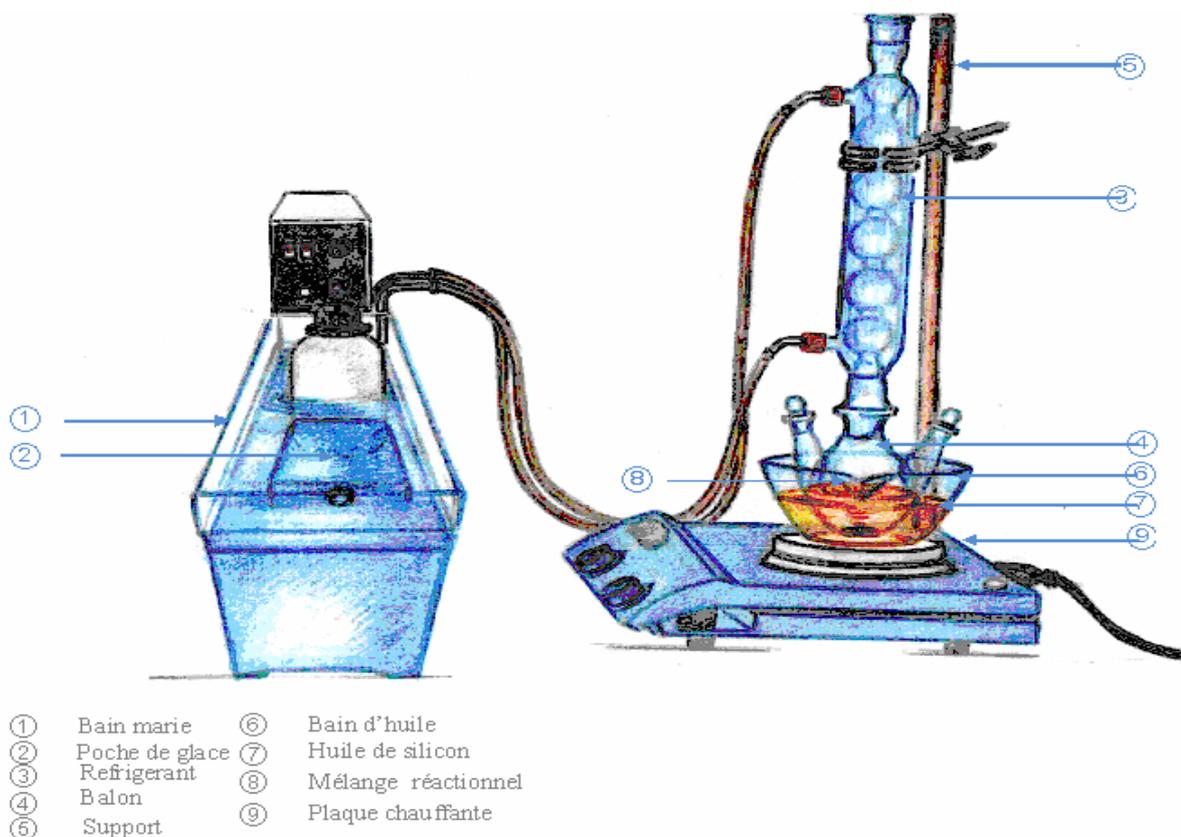


Figure IV-3 : Dispositif de désacétylation

Le chitosane obtenu (Figure IV-6) après 2 heures de réaction a été filtré à travers un entonnoir de Buchner et est rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le pH de la suspension de chitosane ait atteint la neutralité (élimination de la soude résiduelle), puis étuvé pendant 48 heures à une température de 80 °C.

IV.2.2 Caractérisation du chitosane

La chitine ainsi que les chitosanes utilisés ont été caractérisés par la technique de la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy). C'est une des techniques les plus utilisées pour l'identification des matériaux. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet également via la détection des vibrations caractéristiques des

liaisons, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau (Silverstein et al., 1998).

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. En effet, les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau à analyser.

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique entre 4000 et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 μm). Il s'agit de l'infrarouge moyen correspondant à des énergies de transition entre niveaux vibrationnels (domaine d'énergie de vibrations des molécules) (Silverstein et al., 1998).

L'échantillon à analyser a été préparé comme suit : une petite quantité de chaque produit est séchée à 105 °C pendant 1 heure, puis moulue. Nous mélangeons 2 mg de chitosane avec 150 mg de KBr. Pour se débarrasser des molécules d'eau pouvant fausser l'analyse, le mélange est séché dans une étuve à 90 °C pendant 2 heures, et compressé par la suite, à une pression de 10000 N/m^2 . Ceci permet d'obtenir une pastille prête à analyser.

IV.3.2.1 Calcul du degré de déacétylation

Le spectre IRTF du chitosane est utilisé également dans la détermination du degré de déacétylation, en utilisant l'équation suivante de Lima et al., (2003) :

$$DD = 97,67 - [26,486 (A_{1655}/A_{3450})] \quad (\text{IV.1})$$

où A_{1655} et A_{3450} sont les absorbances à 1655 cm^{-1} de la bande amide-I donnant le groupement N-acetyl et 3450 cm^{-1} de la bande hydroxyle indiquant le standard interne pour la correction.

IV.3.2.2 Détermination de la viscosité et du poids moléculaire

La viscosimétrie capillaire est la technique la plus utilisée pour la détermination du poids moléculaire du chitosane. Par définition, la viscosité est le rapport entre le temps (t_{solution}) que prend une solution de polymère (chitosane) à un volume donné pour passer à travers un capillaire fin et le temps (t_{solvant}) de passage du solvant à travers le même capillaire. Les deux temps de reflux sont proportionnels à la viscosité (η_{solution} et η_{solvant}), et inversement proportionnels à la densité (James et Burt, 1995)

La viscosité relative (η_{relative}) est un simple rapport des temps d'écoulement, est donnée par :

$$\eta_{\text{relative}} = \frac{\eta_{\text{solution}}}{\eta_{\text{solvant}}} = \frac{t_{\text{solution}}}{t_{\text{solvant}}} \quad (\text{IV.2})$$

On définit aussi la "viscosité spécifique ($\eta_{\text{spécifique}}$)" comme étant le changement fractionnel de la viscosité lors de l'ajout du polymère. La viscosité réduite ($\eta_{\text{réduite}}$) est la variation de viscosité spécifique par unité de concentration du polymère.

Elle est définie par l'équation :

$$\eta_{\text{réduite}} = \frac{\eta_{\text{spécifique}}}{C} \quad (\text{IV.3})$$

η_{relative} et $\eta_{\text{réduite}}$ sont dépendantes de la concentration du polymère, donc pour extraire les propriétés intrinsèques de la chaîne du polymère, ces deux fonctions doivent être extrapolées à zéro.

Quand la concentration du polymère est donnée en g/dl, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ sera donnée en dl/g.

La viscosité est déterminée à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde. Les mesures de la viscosité ont été réalisées à l'aide d'un solvant constitué d'un mélange de CH_3COOH (0,3 M) et CH_3COONa (0,2 M) à une température de $25 \pm 0,1$ °C du bain marie. En mettant 15 ml du solvant dans le tube capillaire mis dans un bain marie, nous avons pu mesurer son temps d'écoulement. Nous avons mesuré par la suite, celui du chitosane avec des concentrations croissantes 0,25 - 0,5 - 0,75 et 1 g/dl, en préparant à chaque fois une dilution de la solution précédente pour avoir la concentration voulue, et en lavant à chaque fin de mesure, le tube capillaire par le solvant. Les mesures sont refaites plusieurs fois et les valeurs prises en compte sont celles qui ont une différence de 0,1 seconde.

Le poids moléculaire du chitosane a été calculé par la méthode viscosimétrique, à l'aide de l'équation de Marque-Houwink (Huang et al., 2000) donnant la viscosité intrinsèque η du polymère :

$$\eta = k M^a \quad (\text{IV.4})$$

Les constantes (k) et (a) sont inversement reliés ; l'augmentation de l'une engendre la diminution de l'autre. Ces constantes dépendent de la température et du solvant utilisé. Elles sont également influencées par le DD, le pH, et la force ionique du solvant (Kasaai, 2000).

L'exposant (a) est une fonction de la géométrie du polymère. Dans un bon solvant, la molécule est mieux dissoute et la viscosité intrinsèque est élevée ; la constante « a » est proche de 0,75 ou plus dans un bon solvant. Dans un faible solvant, la solution du polymère a une faible viscosité intrinsèque et la constante « a » est proche de la valeur 0,5 (Hester, 2001). Dans notre cas, $k = 0,076$ ml/g et $a = 0,76$.

A titre illustratif, nous présentons quelques valeurs des constantes (k) et (a) dans le tableau (IV-1) (Fernandez Cerveraa et al., 2004 ; Vongchan et al., 2003 ; Galed et al., 2005).

Tableau IV-1 : Valeurs de k et a relatives aux différents solvants

Solvant	k (ml/g)	a
NaCl 0,1M à 25±0,1°C	$1,75 \cdot 10^{-5}$	0,98
0,1M HOAC-0,2M NaCl à 25±0,1°C	$1,81 \cdot 10^{-3}$	0,93
0,1M HOAC-0,2M NaCl à 25±0,1°C	$1,424 \cdot 10^{-3}$	0,96
NaCl 0,1M à 30°C	$7,92 \cdot 10^{-5}$	1,00
0,1M HOAC-0,2M NaAC à 25±0,5°C	$1,68 \cdot 10^{-3}$	0,96
0,2M HOAC-0,1M NaAC à 30±0,5°C	$1,64 \cdot 10^{-30} \cdot DD^{14}$	$-1,02 \cdot 10^{-2} \cdot DD + 1,82$
0,5M HOAC-0,2M NaAC à 25±0,1°C	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,76
0,3M HOAC-0,2M NaAC à 25±0,1°C	0,076	0,76

IV.3 PREPARATION DE LA SOLUTION DU CHITOSANE

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 et 99 ml d'eau déminéralisée.

IV.4 PREPARATION DE LA SUSPENSION TURBIDE A BASE DE BENTONITE

Les dispersions des particules d'argile, de taille inférieure à 0,002 mm (2 μ m), sont souvent utilisées pour étudier les mécanismes de floculation. Une fois les particules d'argile suspendues, leur dispersion est stable dans la plupart des eaux neutres, ce qui rend difficile d'éliminer ces particules par une simple décantation.

Les plus importants types d'argiles sont les kaolins, les smectites (argile de montmorillonite dont les principales composantes sont la bentonite), les illites et les argiles à couches mixtes. La bentonite a été choisie pour cette étude en raison de son abondance et sa disponibilité.

La bentonite est considérée comme une argile pure, car elle ne nécessite pas de traitement préalable avant son utilisation dans une verrerie. La bentonite est une 2:1 argile minérale, avec deux feuilles jointes tétraédriques à une feuille octaédrique. Sa formule chimique est :



Les couches de bentonite portent des charges négatives. Les espaces intercalaires contiennent des molécules d'eau, ainsi qu'une pression de vapeur de l'eau entoure les particules d'argile (Lagaly, 1993).

La simulation de 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 - 50 - 100 - 200 et 300 mg par litre d'eau.

La bentonite a été moulue et tamisée (Figure IV-4). 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. Les 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. Vane et Zang (1997) ont rapporté que la bentonite a un potentiel Zêta négatif pour l'eau du robinet.



Figure IV-4 : Bentonite (a) à l'état brut, (b) broyée

Les expériences ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel situé à Maghnia, (Ouest Algérien). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau (IV.2)

Tableau IV- 2 : 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.

IV.5 TESTS DE COAGULATION-FLOCCULATION (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 (Figure IV-5).



Figure IV-5 : Flocculateur (Jar test)

Les différents essais ont été effectués à température du laboratoire (24 °C). Pour cela, nous avons :

- utilisé, lors des essais un Jar test (flocculateur) ayant cinq rampes,
- versé 1l d'échantillon dans chacun des cinq Béchers circulaires,
- placé les Béchers sous les rampes du flocculateur capables de générer une même vitesse,
- réglé les temps de contact des différentes étapes de traitement (coagulation-injection-floculation-décantation),
- mesuré les valeurs initiales, trois fois pour assurer le contrôle du pH, de la turbidité et de la température au préalable du commencement du test,

- débuté l'agitation rapide à une vitesse de rotation de 200 rpm maintenue pendant 3 minutes ; permettant d'assurer une très bonne diffusion des floculants et une bonne déstabilisation,
- ajouté immédiatement et simultanément les différentes doses du floculant aux Béchers : 0,05 - 0,1 - 0,15 - 0,2 - 0,25 - 0,5 - 1 - 1,5 et 2 mg/l pour le chitosane commercial, et 0,5 - 1 - 2 - 3 et 4 mg/l pour le chitosane préparé et le floculant synthétique.
- démarré le programme d'agitation lente qui est de 40 rpm maintenue pendant 20 minutes ; l'agitation lente favorise la mise en contact des particules contiguës et de briser les floes formés,
- laissé décanter pendant 120 minutes, et finalement,
- prélevé, à différents temps de décantation (10 - 15 - 30 - 60 et 120 minutes), des quantités du surnageant à des fins d'analyses pour apprécier analytiquement l'efficacité du traitement à travers la mesure de la turbidité.

IV.6 MESURE DE LA TURBIDITE

Pour étudier les paramètres intervenant dans la coagulation des particules colloïdales, plusieurs méthodes peuvent être utilisées, telles que l'analyse de la DCO, la détermination du potentiel Zêta, la titration colloïdales, la mobilité électrophorétique, l'analyse spectrophotométrique, et la mesure de la turbidité.

Dans notre étude nous avons adopté la mesure de la turbidité car elle est considérée comme étant la plus simple et la plus efficace (Meysami et Kasaeian, 2004).

Les analyses effectuées se font sur des échantillons prélevés à des temps voulus de décantation. L'appareil utilisé est un turbidimètre HANNA INSTRUMENTS : LP 2000. Ce dernier a été développé pour être conforme au standard international ISO 7027. La mesure a été faite selon les étapes suivantes :

- Remplissage de la cuvette de mesure propre avec 10 ml de l'eau turbide (solution à tester).
- Vérification qu'aucune bulle d'air ne soit présente dans cette cuvette.
- Fermeture de la cuvette à l'aide du bouchon et nettoyage de celle-ci à l'aide d'un chiffon propre, pour éviter toute trace de doigt ou de toute autre trace pouvant affecter le passage de rayon émis par la diode électroluminescente.
- Mise de la cuvette dans son logement.
- Lecture directe des valeurs de la turbidité en NTU.

IV.7 CONCLUSION

Nous avons présenté, dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales ainsi que le matériel utilisé, afin de réaliser les trois grandes manipulations faisant l'objet de notre travail, à savoir,

1. la désacétylation et caractérisation de la chitine et du chitosane,
2. la préparation de la solution du chitosane, ainsi que la solution de bentonite.
3. l'évaluation du pouvoir du chitosane comme coagulant/floculant pour les eaux turbides utilisant un Jar test.

Les résultats ainsi que les interprétations et discussions seront exposés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Des essais expérimentaux ont été menés pour évaluer la faisabilité et l'efficacité de l'utilisation de chitosane pour la coagulation d'une suspension de synthèse contenant des particules de bentonite.

La caractérisation de la chitine et du chitosane a été effectuée en se basant sur l'interprétation de leurs spectres infrarouges permettant d'évaluer le degré de désacétylation, et sur la détermination de la viscosité ainsi que le poids moléculaire du chitosane préparé. L'effet de la dose du chitosane, de la valeur du pH des solutions en suspension, du temps de décantation et de la concentration de bentonite sur le procédé de la coagulation-floculation a été étudiée. Par ailleurs, la performance du chitosane préparé a été comparée à celle d'un polymère synthétique.

V.1 PREPARATION DU CHITOSANE (DESACETYLATION)

Le degré de désacétylation (DD) du chitosane commercial (dénommé A) est de 85 %. Les conditions de désacétylation du deuxième chitosane (dénommé B) ont été choisies de manière à obtenir un DD relativement faible par rapport à celui du chitosane commercial. Etant donné que la chitine de crabe est d'une morphologie très rigide, nous avons adopté une concentration de 60 % de NaOH. Le traitement a duré 120 minutes à une température de 100 °C.

V.2 CARACTERISATION DE LA CHITINE ET DU CHITOSANE PREPARE

V.2.1 Spectres infrarouges de la chitine et du chitosane préparé

Les spectres infrarouges de la chitine et du chitosane préparé sont présentés respectivement sur les figures (V-1) et (V-2). Ces spectres sont similaires à ceux publiés dans la littérature (Bough et al., 2004 ; Paulino et al., 2006 ; Rinaudo, 2006 ; Vishu Kumar, et al., 2004).

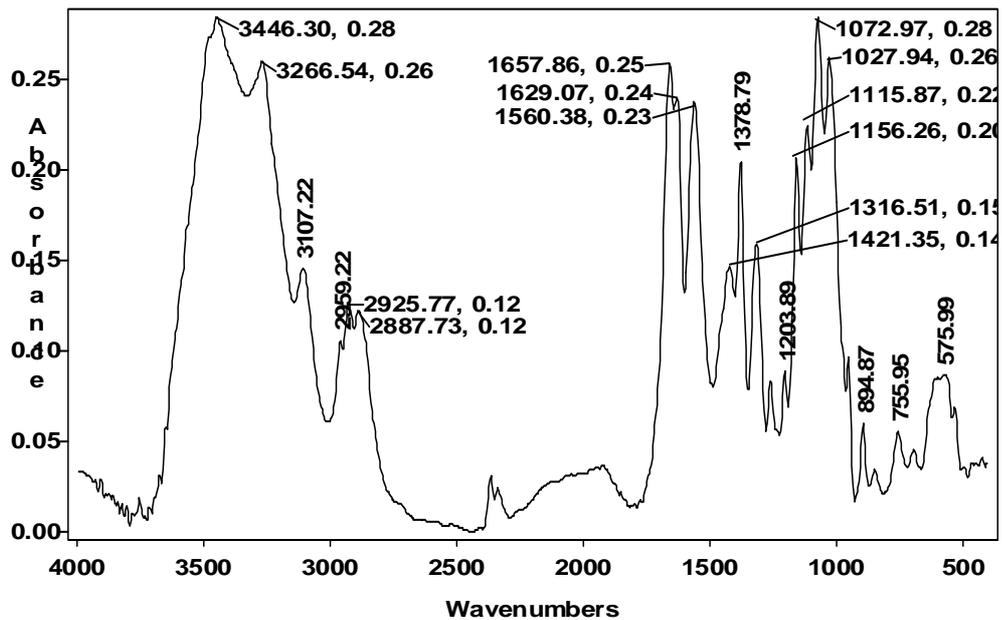


Figure V-1 : Spectre infrarouge de la chitine

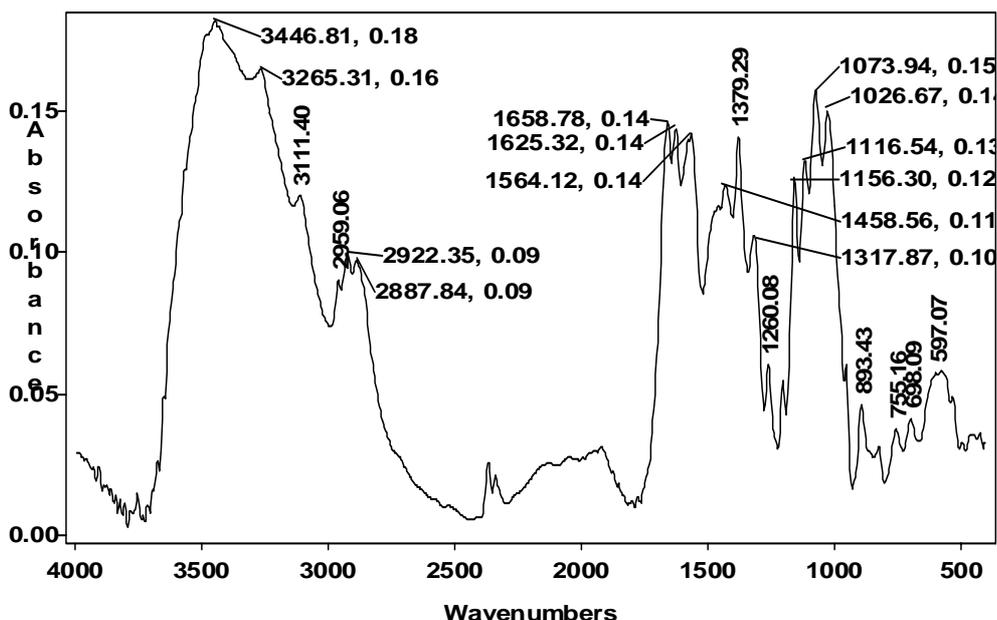


Figure V-2 : Spectre infrarouge du chitosane préparé

La chitine est caractérisée par une bande large ayant deux sommets. Le plus intense obtenu à 3447 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'allongement des groupements hydroxyles (OH). Le second à 3266 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'allongement des groupements amines (NH) (Rinaudo, 2006)

Dans le spectre du chitosane préparé, la bande de vibration d'allongement des groupements hydroxyle (OH) apparaît comme une large bande à 3447 cm^{-1} . Les bandes amines (NH) apparaissent comme un épaulement à 3265 cm^{-1} (Taboada et al., 2003 ; Fernandez Cerveraa et al., 2004). Ces bandes majoritaires sont larges et se chevauchent à cause des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires (Sakkayawong et al., 2005)

L'absence d'une bande autour de 3500 cm^{-1} dans les deux spectres, indique la participation des groupements OH du C3 (OH secondaire) et $-\text{CH}_2\text{OH}$ du C6 (OH primaire) dans les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires et donc l'absence de groupements OH libres (Harish Prashanth et al., 2002).

La bande caractéristique de la chitine à 1658 cm^{-1} , représentant le contenu en groupement acétyle, est attribuée aux vibrations de déformation de C=O. Cette bande est plus intense à celle à 1629 cm^{-1} représentant la fraction désacétylée (Paulino et al., 2006).

La bande amide II est présente sous forme de deux bandes à 1629 cm^{-1} et 1560 cm^{-1} dans le spectre de la chitine et, 1625 cm^{-1} et 1564 cm^{-1} dans le spectre du chitosane préparé. Elles correspondent à la vibration de déformation des groupements NH (Vishu Kumar et al., 2004 ; Dhanikula et al., 2004 ; Dos Santos et al., 2005).

La désacétylation effective de la chitine est traduite par le déplacement de la bande amide II présente à 1560 cm^{-1} dans la chitine vers 1564 cm^{-1} dans le chitosane, où cette bande est moins intense (Peiselt da Silva et al., 2004 ; Mekahlia, 2007).

Les bandes, à 1316 cm^{-1} pour la chitine, et à 1318 cm^{-1} pour le chitosane, correspondent aux vibrations de déformation des groupements CO-NH, donc à la bande amide III (Sérgio et al., 2001).

Les bandes à 2925 cm^{-1} et à 2959 cm^{-1} dans le spectre IRTF de la chitine et à 2922 cm^{-1} , (bande caractéristique du chitosane), et à 2959 cm^{-1} dans le spectre du chitosane, sont attribuées aux vibrations d'allongement asymétrique des groupements CH (Govender et al., 2005 ; Liu et al., 2006).

Les bandes à 2888 cm^{-1} pour le spectre de la chitine, et à 2888 cm^{-1} pour le spectre du chitosane, sont associées aux vibrations d'allongement symétrique de CH_2 (Dhanikula et al., 2004 ; Kimura et al., 2001).

Les bandes intenses des spectres de la chitine et du chitosane, à 1073 cm^{-1} et à 1074 cm^{-1} , sont associées aux vibrations d'allongement de C-O du C3 (VCO du C3) du chitosane (OH secondaire), les bandes à 1028 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'allongement de C-O de C6 (VCO du C6) du chitosane (OH primaire).

La vibration de déformation asymétrique du bridge C-O-C (VCOC) apparaît à 1156 cm^{-1} , 1156 cm^{-1} pour la chitine et le chitosane, (Taboada et al., 2003 ; Dos Santos et al., 2005 ; Govender et al., 2005) et la bande de vibration de déformation de CH (VCH) apparaît à 895 cm^{-1} et à 893 cm^{-1} .

Les bandes associées aux (VCO du C3), (VCO du C6), (VCOC) et (VCH) indiquent la nature polysaccharide de la chitine et du chitosane (Andrade et al., 2003., Mekahlia, 2007, Brugnerotto et al., 2001).

Les bandes à 1421 cm^{-1} et à 1458 cm^{-1} apparaissant respectivement dans le spectre de la chitine et du chitosane sont attribuées à la vibration de déformation de la liaison CH_2 et à l'orientation des groupements hydroxyles primaires dans la région amorphe du polysaccharide (Harish Prashanth et al., 2002 ; Vishu Kumar et al., 2004).

La bande de vibration de déformation des groupements amine (NH_2) apparaît à 698 cm^{-1} dans le spectre du chitosane. Leurs présences prouvent que ni le cycle glucopyranosique ni les groupements amines n'ont été détruits (Dos Santos et al., 2005 ; Guinesi et al., 2006).

La bande étroite à 1379 cm^{-1} pour les deux polysaccharides (chitine et chitosane) correspond à la déformation symétrique des groupements CH_3 (Dos Santos et al., 2005 ; Guinesi et al., 2006).

V.2.2 Détermination du degré de désacétylation

La spectroscopie infrarouge est la technique la plus utilisée pour la détermination du degré de désacétylation. Elle est peu coûteuse et rapide. Elle a l'avantage de permettre l'analyse de l'échantillon à l'état solide.

Les absorbances aux fréquences théoriques 1655 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} sont responsables à la détermination du degré de désacétylation (Sabnis et Block, 1997). Le rapport d'absorbance (A_{1655}/A_{3450}) donne de meilleurs résultats pour les DD compris entre 0 et 97 % (Kurita, 2001 ; Lima et Airoidi, 2003).

Les fréquences que nous avons obtenues (1659 cm^{-1} pour le groupe carbonyle représenté par l'amide I et 3347 cm^{-1} pour le groupe hydroxyle) sont proches de celles théoriques. En se basant sur les valeurs d'absorbance de nos deux bandes, l'équation (IV.2) nous a permis d'obtenir un degré de désacétylation de 77 %.

Les grandes densités de charges positives dues aux degrés de désacétylation supérieures à 70 (77 et 85 %, dans notre cas) permettent au chitosane de crabe d'avoir une large application industrielle (Gamage et Shahidi, 2007).

Le mécanisme de désacétylation est mal connu de nos jours. Néanmoins, la concentration alcaline, la température, la durée du traitement, ainsi que la source de la chitine ont une grande influence sur le degré de désacétylation (Tolaimate et al., 2003 ; Gamage et Shahidi, 2007).

Chang et al., (1997) ont suggéré l'occurrence de deux causes. La première est liée à la morphologie qui peut être à l'origine de l'influence de la concentration alcaline sur la désacétylation.

Rejoignant Chang et al., Kim et al. (2005) ont précisé que la désacétylation touche plutôt les zones amorphes que les régions cristallines de la chitine. La seconde cause est liée à l'équilibre de la réaction de désacétylation et la dégradation du polysaccharide.

En résumé, le mécanisme de désacétylation peut, par conséquent, être contrôlé par deux phénomènes : réaction et diffusion.

V.2.3 Détermination de la viscosité et du poids moléculaire

La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du chitosane est présentée sur la figure (V-3). La viscosité réduite augmente linéairement avec la concentration du chitosane.

La caractéristique précédente montre que le chitosane A est plus visqueux que le chitosane B.

Une même variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la concentration du chitosane a été déjà obtenue par d'autres chercheurs (Talaimate et al., 2003 ; Mekahlia, 2007).

La viscosité intrinsèque est définie comme étant la viscosité réduite en absence du chitosane ($C=0\text{ g/dl}$). Selon la caractéristique précédente, la viscosité intrinsèque η est de $7,595\text{ dl/g}$ pour chitosane A, et $0,849\text{ dl/g}$ pour le chitosane B.

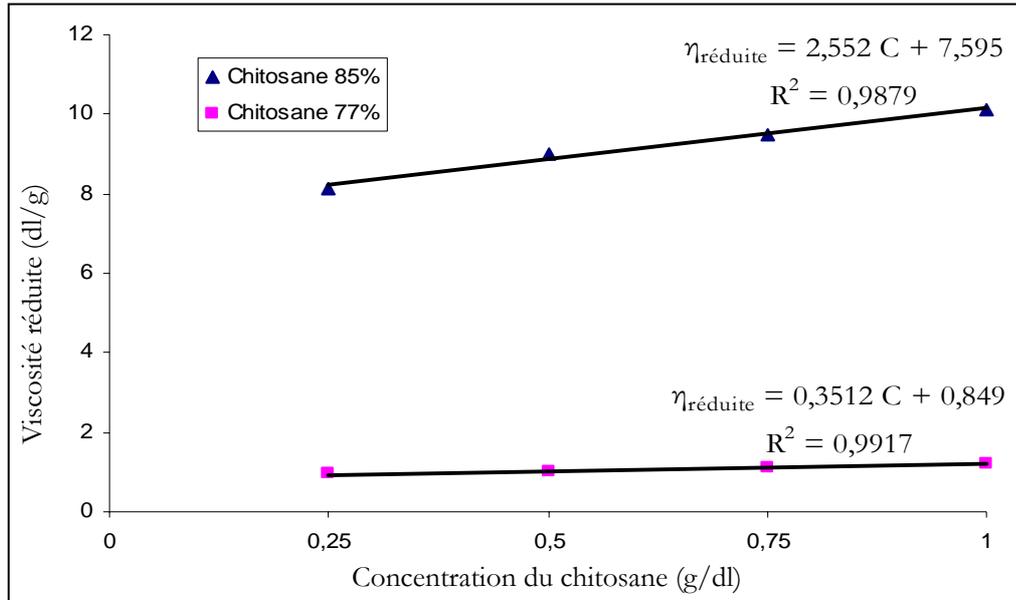


Figure V-3 : Evolution de la viscosité réduite en fonction de la dose de chitosane

La viscosité dépend de la source de la chitine et de la manière dont elle a été préparée. En effet, Tolaimate et al. (2003) ont constaté que la déprotéinisation (utilisant KOH et NaOH) et l'élimination de la déminéralisation dans la préparation de la chitine engendre une diminution de la viscosité du chitosane. D'autre part, ils estiment que le blanchiment de la chitine n'est pas nécessaire, si celle-ci est destinée à la préparation du chitosane.

La viscosité est un facteur important dans la détermination conventionnelle du poids moléculaire du chitosane et de la détermination de ses applications commerciales dans les complexes biologiques environnementaux et dans le système alimentaire.

Le poids moléculaire de chaque chitosane est déterminé à partir de la viscosité intrinsèque selon l'équation (IV.4) de Marque-Houwink (Huang et al., 2000) en prenant $k = 0,076$ ml/g et $a = 0,76$. La valeur trouvée est de 183,14 kDa pour le chitosane A et de 10,248 kDa pour le chitosane B. Cette dernière valeur est faible relativement à celle obtenue pour le chitosane A. En effet, le poids moléculaire augmente avec le degré de désacétylation. Cette constatation a été déjà faite par Tolaimate et al. (2003). Le poids moléculaire du chitosane varie, également, avec la source de la chitine utilisée pour la fabrication de chitosane (Peter, 2002).

Une faible valeur du poids moléculaire d'un chitosane pourrait être la conséquence d'une dépolymérisation de la chitine lors d'un traitement alcalin (Tolaimate et al., 2003 ; Cardenas et Miranda 2004 ; Harish Prashanth, 2002), d'une présence de micro-gels parvenus durant le même traitement alcalin, et/ou d'une solubilité complète du chitosane suite à son stockage (Roberts, 1992).

D'autre part, la concentration alcaline du traitement n'affecte pas beaucoup le poids moléculaire du chitosane (Methacanon et al., 2003 ; Guibal et Roussy, 2007). Par contre, la température joue un rôle significatif dans la dépolymérisation (Methacanon et al., 2003).

Malgré les difficultés rencontrées lors de la mesure du poids moléculaire du chitosane, une fourchette de 10 à 1000 kDa a été rapportée dans la littérature (Onsoyen et Skaugrud 1990). Nous récapitulons les caractéristiques des chitosanes utilisés dans le tableau (V-2) suivant :

Tableau V-2 : Caractéristiques des chitosanes

Propriétés	Chitosane A (commercial)	Chitosane B (préparé)
DD (%)	85	77
PM (kDa)	183,14	10,248
η (dl/g)	7,595	0,849

DD : degré de désacétylation, PM : poids moléculaire et η : viscosité intrinsèque.

V.3 SOLUBILISATION DU CHITOSANE

Au cours de cette étude, nous avons choisi l'acide acétique (AcOH) comme solvant pour dissoudre les deux chitosanes A et B, à la valeur du pH égale à 4. La solution du chitosane A obtenue est très limpide indiquant que celui-ci a été complètement solubilisé (Figure V-4 a). Par contre, la solution du chitosane B est moins limpide (Figure V-4 b). Ceci est dû à l'existence de quelques particules non dissoutes. Ces dernières ont été, de ce fait, filtrées.



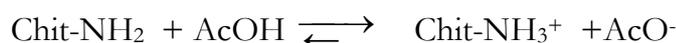
(a) Chitosane A



(b) Chitosane B

Figure V-4 : Solutions des chitosanes A et B

La solubilisation du chitosane dépend du degré de désacétylation. Le milieu acide permet de solubiliser le système, car il y a ionisation des groupements amino en C2 du motif D-glucosamine. On a l'équilibre chimique suivant :



En effet, à la valeur du pH égale à 4, tous les groupements NH_2 sont ionisés sous la forme de NH_3^+ . Comme nous n'avons pas utilisé de sel, les charges de la chaîne du chitosane ne sont pas écrantées et nous avons également une population de contre ions :

les ions acétates CH_3COOH^- . Le polymère peut donc être considéré comme un polycation.

La solubilité est contrôlée par le degré de désacétylation, il est estimé qu'une désacétylation à 85 % permet d'avoir une complète dissolution (No et al., 1995). Plusieurs facteurs affectent sévèrement la solubilité du chitosane ; 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 (Kim, 2004).

V.4 CORRELATION ENTRE LA TURBIDITE ET LA CONCENTRATION DE LA BENTONITE

A la figure (V-5), nous présentons la corrélation entre la turbidité et la matière en suspension (MES) consistant en la variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration de la bentonite. La turbidité augmente linéairement avec la concentration de la bentonite.

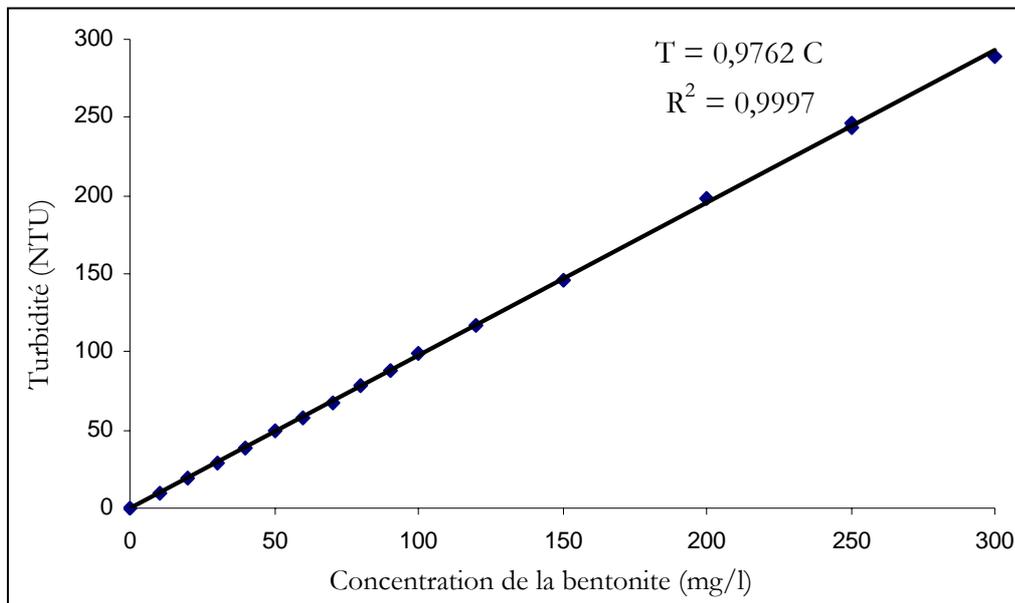


Figure V- 5 : Turbidité résiduelle en fonction de la concentration de la bentonite

Le fait de mélanger les 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 retirés 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 Dohrmann, 2007).

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 (Missana et al., 2003).

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 causés par l'occupation Na^+ constitue le facteur le plus important de détachement des particules colloïdales au moins en cas de faible force ionique.

V.5 DECANTATION NATURELLE

La décantation naturelle correspond à une sédimentation de la bentonite en absence du chitosane. La figure (V-6) présente la variation de la turbidité résiduelle en fonction du temps de décantation (de 10 à 120 min).

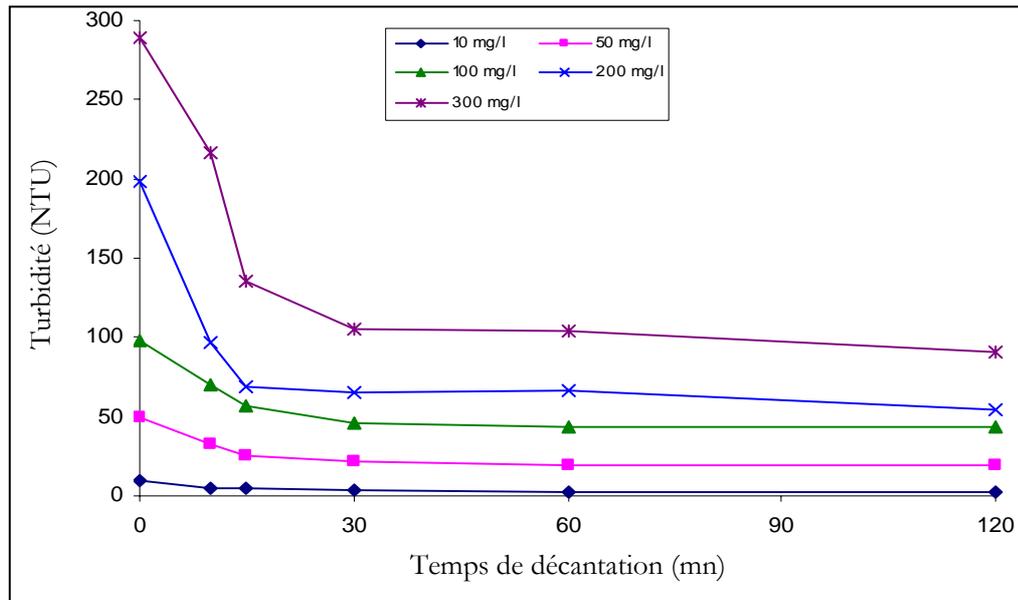


Figure V-6: Décantation naturelle de la bentonite

Nous remarquons une diminution rapide de la turbidité résiduelle jusqu'à l'obtention d'un palier, et ce pour toutes les concentrations utilisées de la bentonite. Cette diminution est d'autant plus accentuée que la concentration de bentonite est élevée. 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 figure (V-7) illustre un exemple d'une décantation naturelle ; 30 minutes permettent de réduire la turbidité de 377 à 156 NTU.



Figure V-7: Décantation naturelle après 30 minutes

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. Cependant, la décantation sans addition d'un coagulant n'accomplie pas l'objectif du traitement où la turbidité résiduelle doit être strictement inférieure à 10 NTU (Rousey et al., 2005).

V.6 TEST DE COAGULATION-FLOCCULATION

V.6.1 Influence de la dose du coagulant

Dans le but d'étudier l'effet de la dose de chaque chitosane sur le processus de coagulation-flocculation, des séries d'essais ont été effectuées à plusieurs doses des coagulants (0,05 - 0,1 - 0,15 - 0,2 - 0,25 - 0,5 - 1 - 1,5 et 2 mg/l pour le chitosane A et 0,5 - 1 - 2 - 3 et 4 mg/l pour le chitosane B) et à différentes concentrations initiales de la bentonite (10 - 50 - 100 - 200 et 300mg/l).

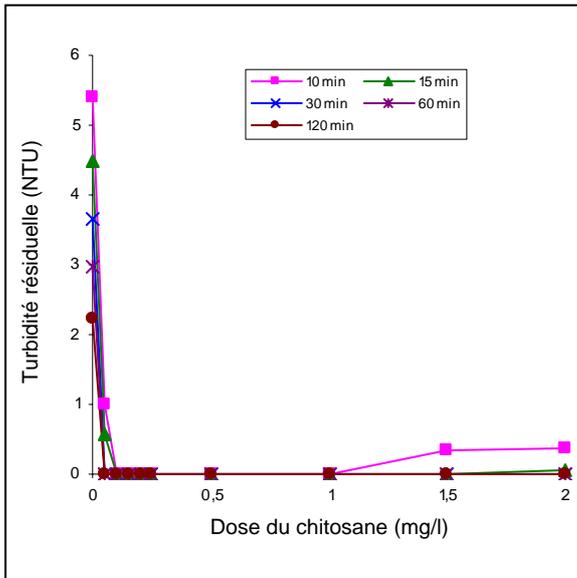
Les caractéristiques donnant la variation de la turbidité en fonction de la dose des deux chitosanes A et B, pour différents temps de décantation et concentrations de bentonite, sont représentées sur les figures (V-9) à (V-12).

Avec l'augmentation de la dose de 0,05 à 0,2 mg/l du chitosane A, la turbidité diminue fortement jusqu'à son annulation (abattement total, soit 0 NTU), 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 restabilisation de la solution en question (réaugmentation de la turbidité) commence à avoir lieu à partir de 0,5 mg/l pour les concentrations 50, 100, 200 et 300 mg/l de la bentonite, et à partir de 1 mg/l pour 10 mg/l. En effet, la dose optimale du chitosane A correspondant à la faible turbidité résiduelle (0 NTU dans ce cas) est comprise entre 0,05 et 0,2 mg/l, comme le montre la figure (V-8).

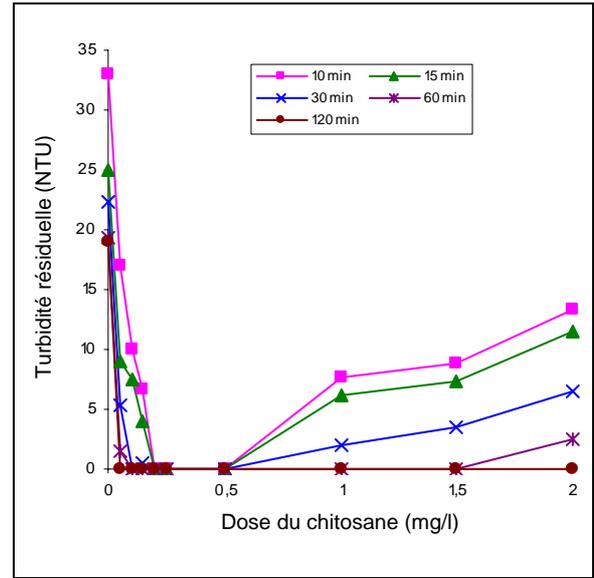


Figure V-8 : Performance du chitosane A (0,2 mg/l)

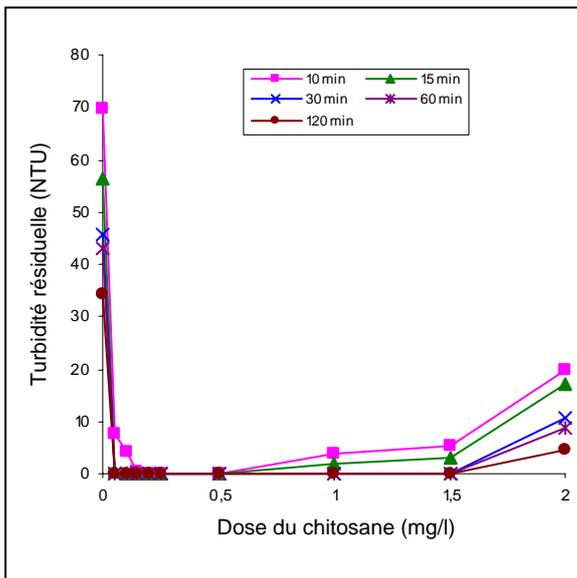
Quant à l'application du chitosane B, nous constatons une forte diminution de la turbidité dans l'intervalle 0 – 3 mg/l. Au-delà de cette dose et pour les concentrations de la bentonite allant de 50 à 300 mg/l, une légère augmentation a été obtenue. La valeur optimale de la dose du chitosane B, pour les dites concentrations de la bentonite, est de 3 mg/l. Pour la faible charge de bentonite (10 mg/l), la turbidité résiduelle s'annule dans l'intervalle 0,5 – 3 mg/l.



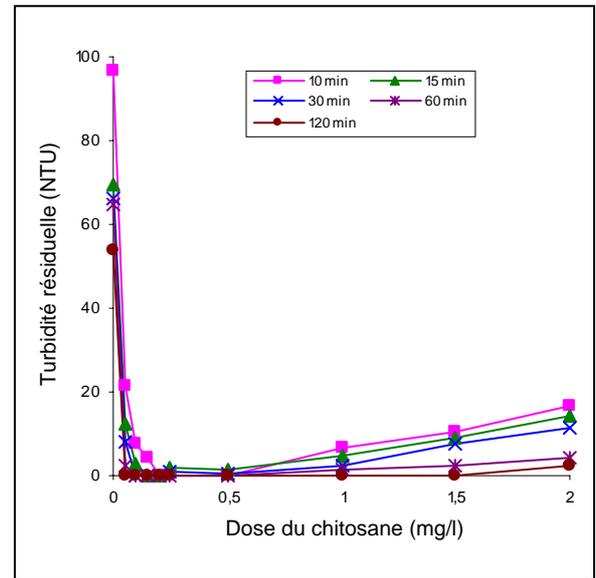
(a)



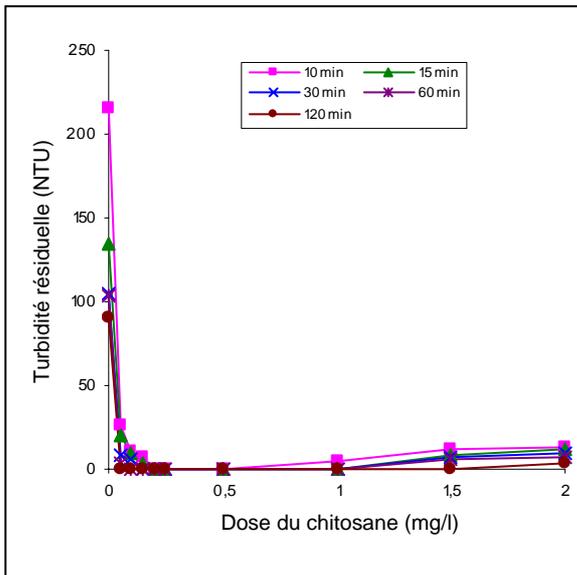
(b)



(c)

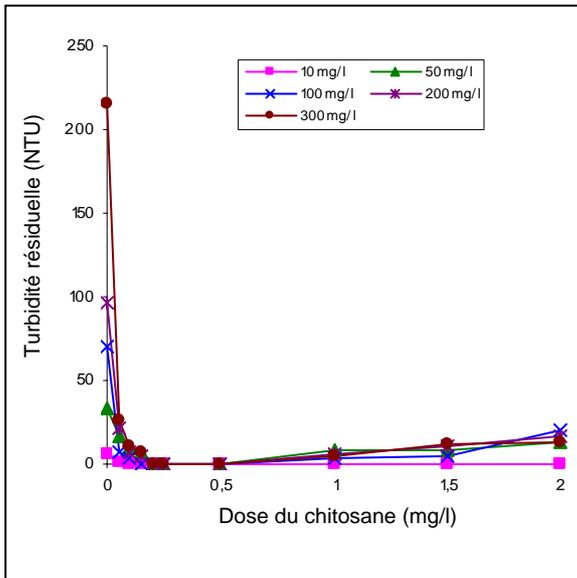


(d)

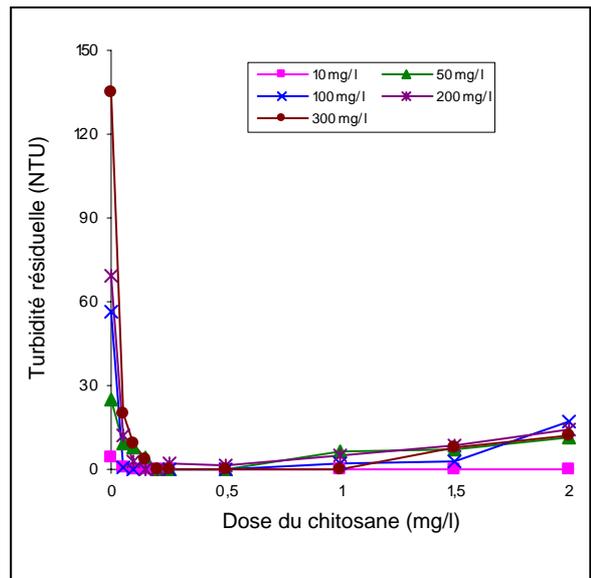


(e)

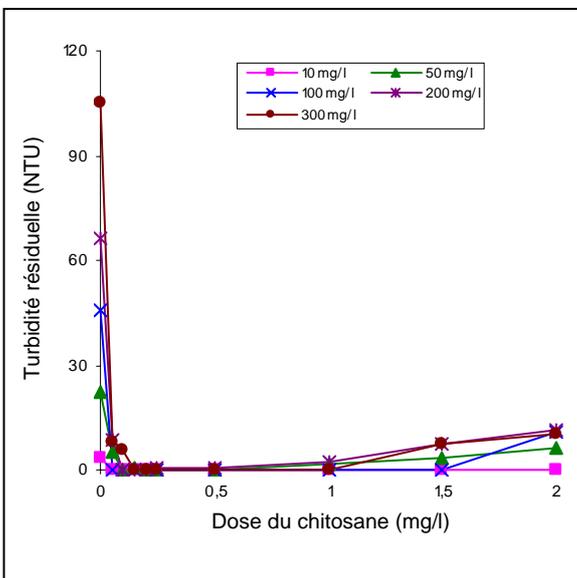
Figure V-9 : Turbidité en fonction de la dose du chitosane A, pour différents temps de décantation et une concentration de la bentonite de (a) 10 mg/l, (b) 50 mg/l, (c) 100 mg/l, (d) 200 mg/l et (e) 300 mg/l



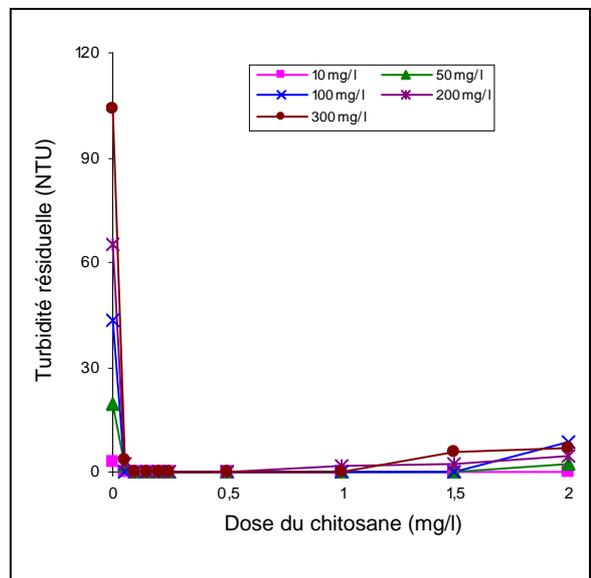
(a)



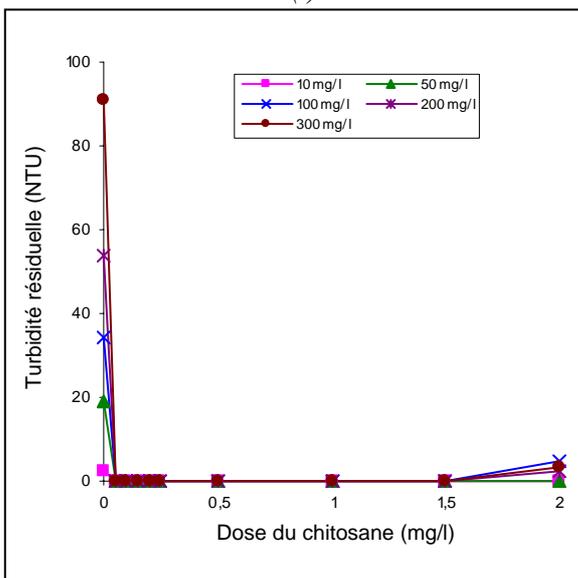
(b)



(c)

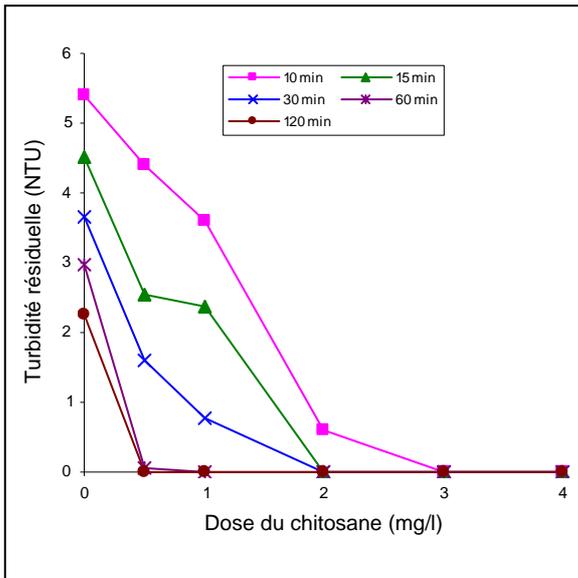


(d)

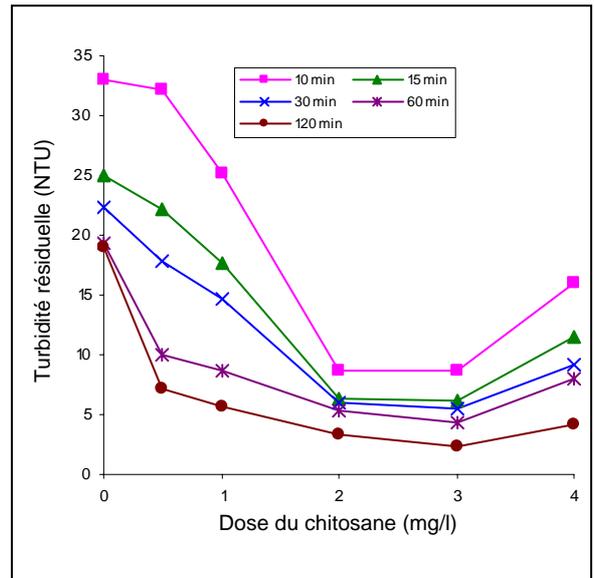


(e)

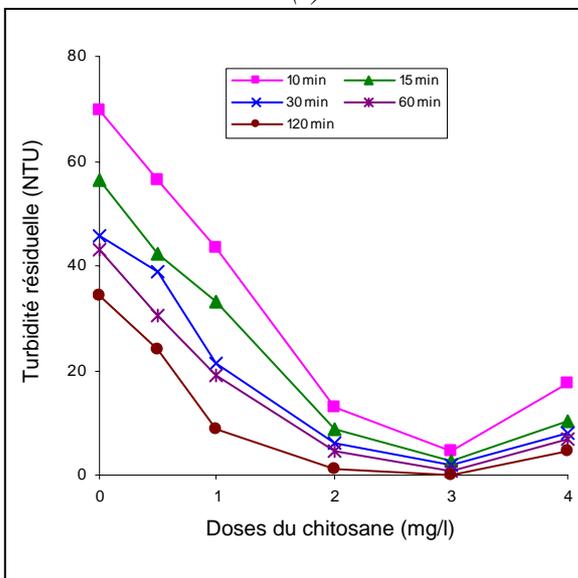
Figure V-10 : Turbidité en fonction de la dose du chitosane A , pour différentes concentrations de la bentonite et un temps de décantation de (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 120 min



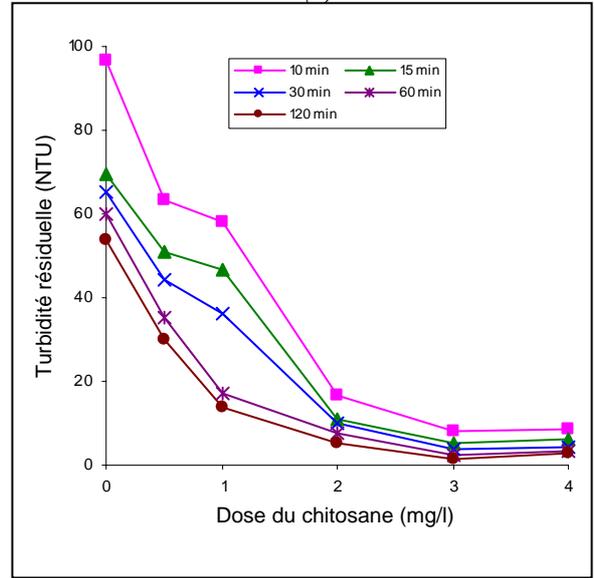
(a)



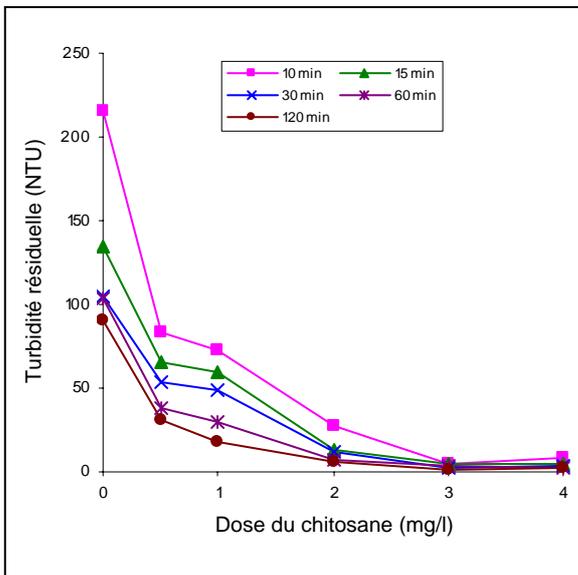
(b)



(c)

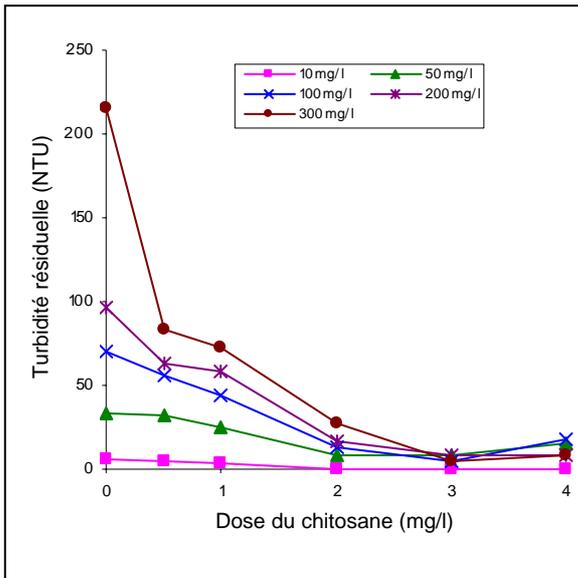


(d)

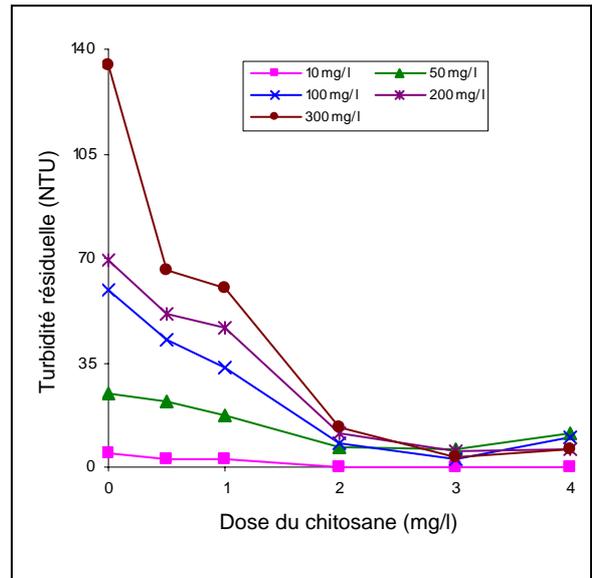


(e)

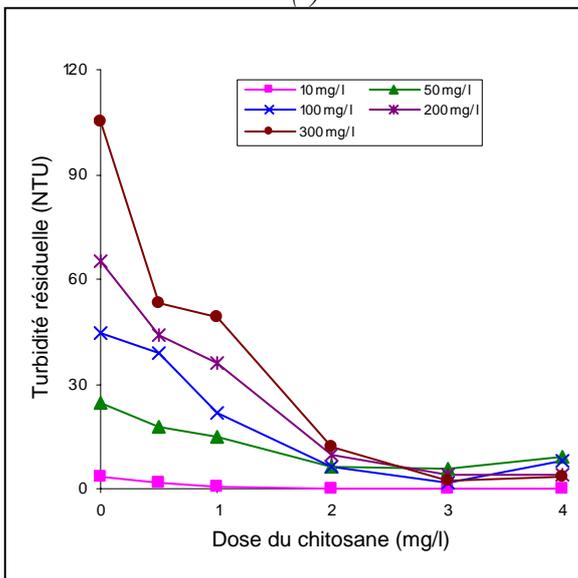
Figure V-11 : Turbidité en fonction de la dose du chitosane B, pour différents temps de décantation et une concentration de la bentonite de (a) 10 mg/l, (b) 50 mg/l, (c) 100 mg/l, (d) 200 mg/l et (e) 300 mg/l



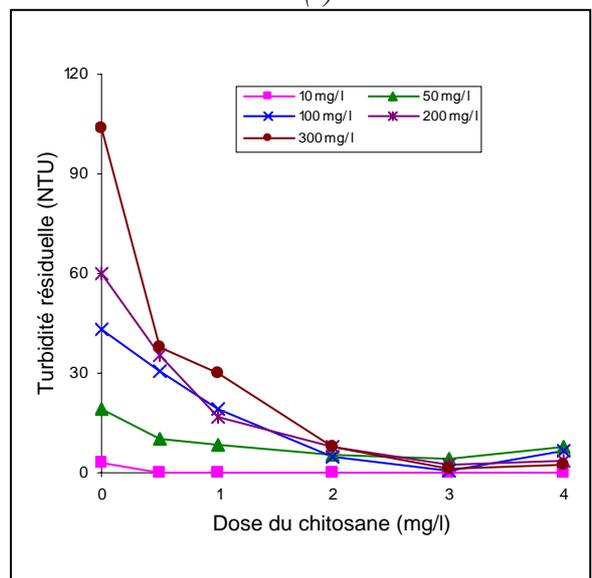
(a)



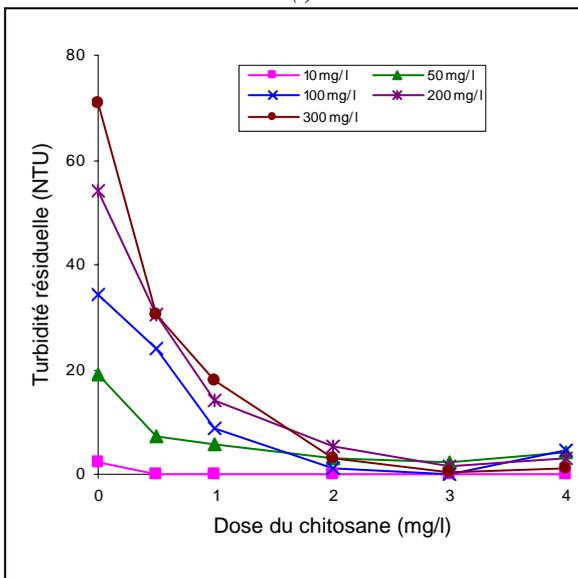
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure V-12 : Turbidité en fonction de la dose du chitosane B, pour différentes concentrations de la bentonite et un temps de décantation de (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 120 min

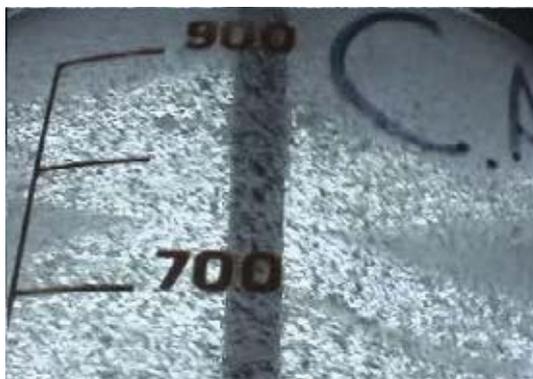
V.6.2 Influence du temps de décantation

Les figures (V-14) et (V-15) illustrent, pour chaque concentration de la bentonite, l'effet du temps de décantation sur la turbidité pour différentes doses des chitosanes A et B. Nous remarquons 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 soit élevée.

L'abattement de la turbidité est total pour le chitosane A. 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. Ce résultat est en accord avec ceux que nous avons trouvés précédemment. Cependant, pour le chitosane B, l'abattement de la turbidité pour une concentration de 10 mg/l de bentonite, est quasi-total à partir de 3 mg/l et ce après 10 minutes de décantation. Concernant les autres concentrations de la bentonite, la même dose du chitosane B n'engendre une diminution considérable qu'après 30 minutes de décantation.

Lors de l'adition du chitosane A, nous avons observé 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. 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 A (comprises entre 0,1 et 0,25 mg/l), une sédimentation quasi- totale des flocons.

Pour le chitosane B, nous avons constaté que pour les doses allant de 0,5 à 2 mg/l, que l'éclaircissement de la solution apparaît après l'achèvement de l'agitation lente, soit pendant la période de décantation. Les flocons formés sont petits (diamètres inférieurs à 2 mm) relativement à ceux du chitosane A. Pour une dose de 3 mg/l, nous avons assisté à une formation de gros flocons similaires à ceux du chitosane A, pendant l'agitation lente. Ces flocons décantent rapidement au bout des 10 premières minutes pour la charge de 10 mg/l et 30 minutes pour les autres, durant les quelles, la solution devient limpide. Les photos (a) et (b) de la figure (V-13) illustrent les flocons formés lors de l'agitation lente, pour le chitosane A et B respectivement.

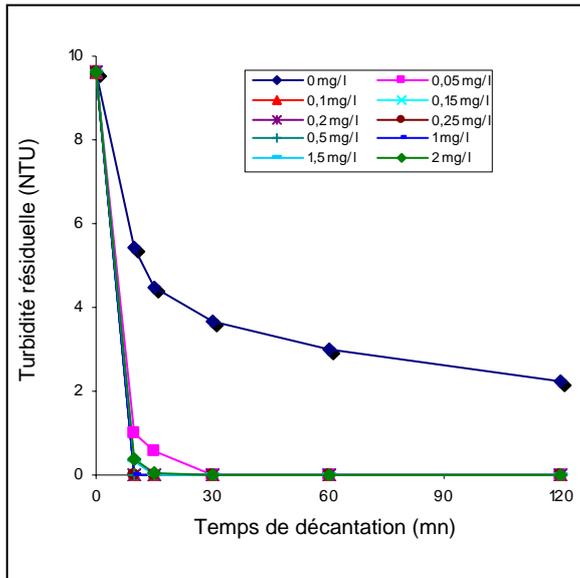


(a)

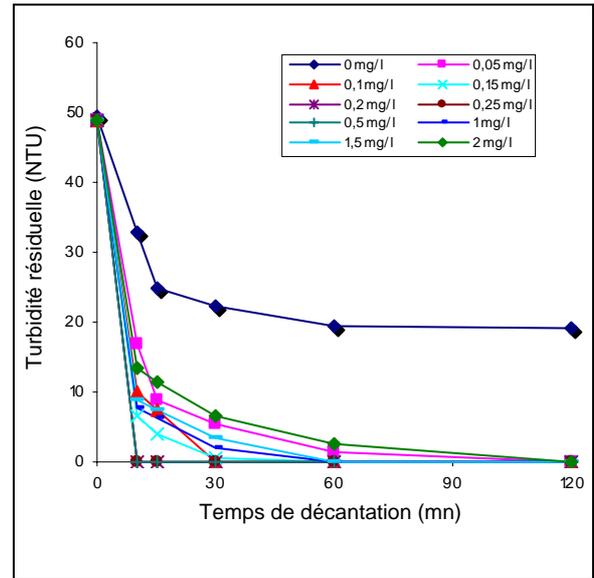


(b)

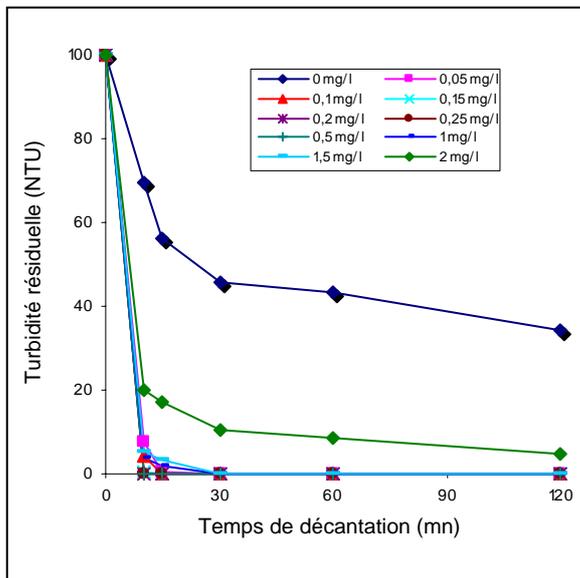
Figure V-13 : Flocons formés lors de l'utilisation des chitosanes (a) A, (b) B



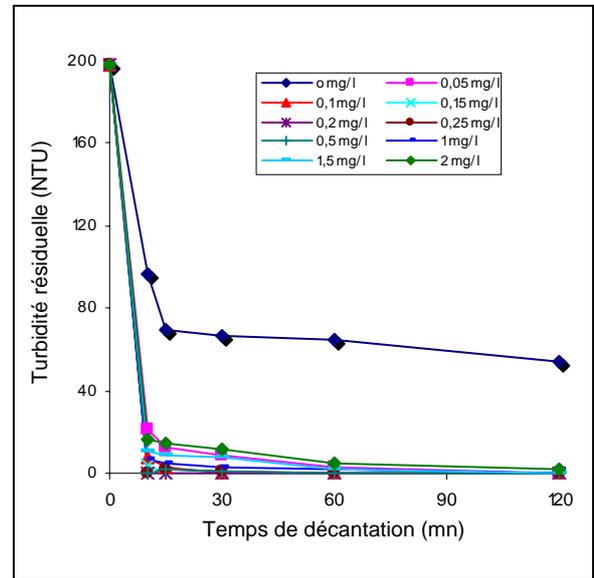
(a)



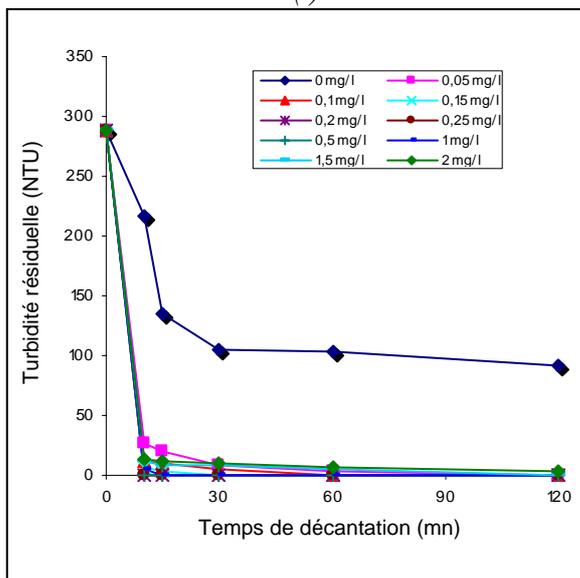
(b)



(c)

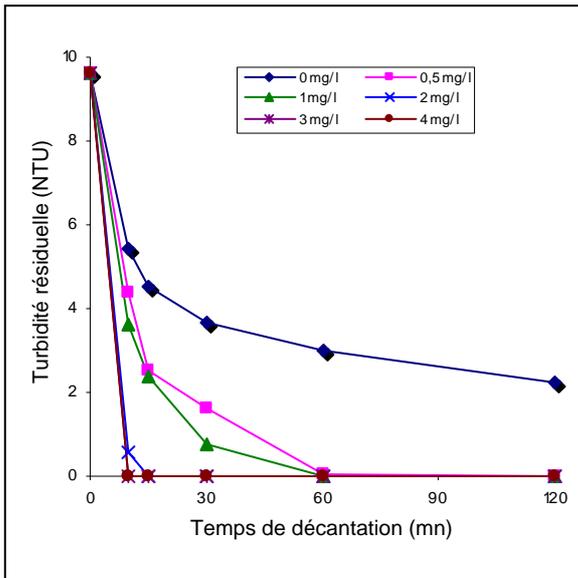


(d)

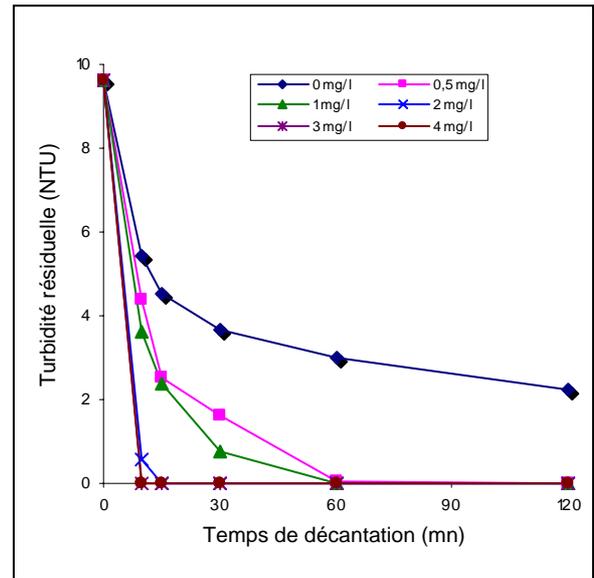


(e)

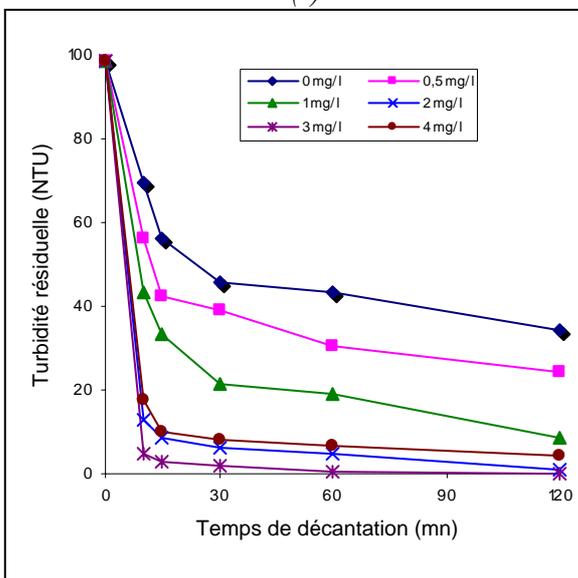
Figure V-14 : Turbidité en fonction du temps de décantation pour différentes doses du chitosane A et une concentration de la bentonite de (a) 10 mg/l, (b) 50 mg/l, (c) 100 mg/l, (d) 200 mg/l et (e) 300 mg/l



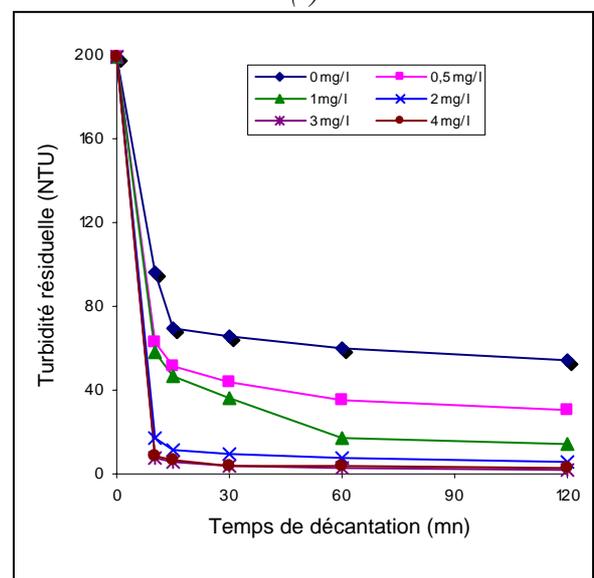
(a)



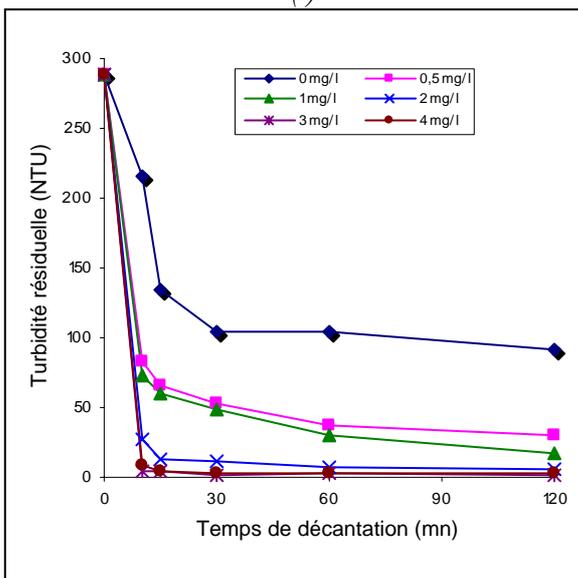
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure V-15 : Turbidité en fonction du temps de décantation pour différentes doses du chitosane B et une concentration de la bentonite de (a) 10 mg/l, (b) 50 mg/l, (c) 100 mg/l, (d) 200 mg/l et (e) 300 mg/l

V.6.3 Influence du pH

La turbidité, initialement fixée à 290 NTU (une charge de 300 mg/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 commercial (A). 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 28 ± 1 °C. Les valeurs du pH initial (dénommé naturel) de la solution de la bentonite sont comprises entre 7,9 et 8,1 ; soit $8 \pm 0,1$.

c) 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 (V-15). Nous constatons que la turbidité augmente avec le pH.

Par rapport à sa valeur initiale (290 NTU), la turbidité diminue pour les pH acides, et augmente pour les pH alcalins. A titre d'exemple, nous avons obtenu une diminution spectaculaire de la turbidité (de 290 à 146 NTU) pour pH 4, et une valeur supérieure (300 NTU) à pH 9.

En outre, pour le pH plus élevé que le pH naturel, la variation entre les valeurs initiales et finales de la turbidité, après une période d'hydratation (16 heures), est très petite et l'on observe une légère baisse 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 inférieures au pH naturel, la l'écart dans les valeurs mesurées de la turbidité augmente avec la diminution du pH où la dispersion devient plus acide (146 NTU à pH 4, 215 NTU à pH 5 et 259 NTU à pH 6, soit une différence de 69 NTU entre les pH 4 et 5 contre 34 NTU entre les pH 5 et 6).

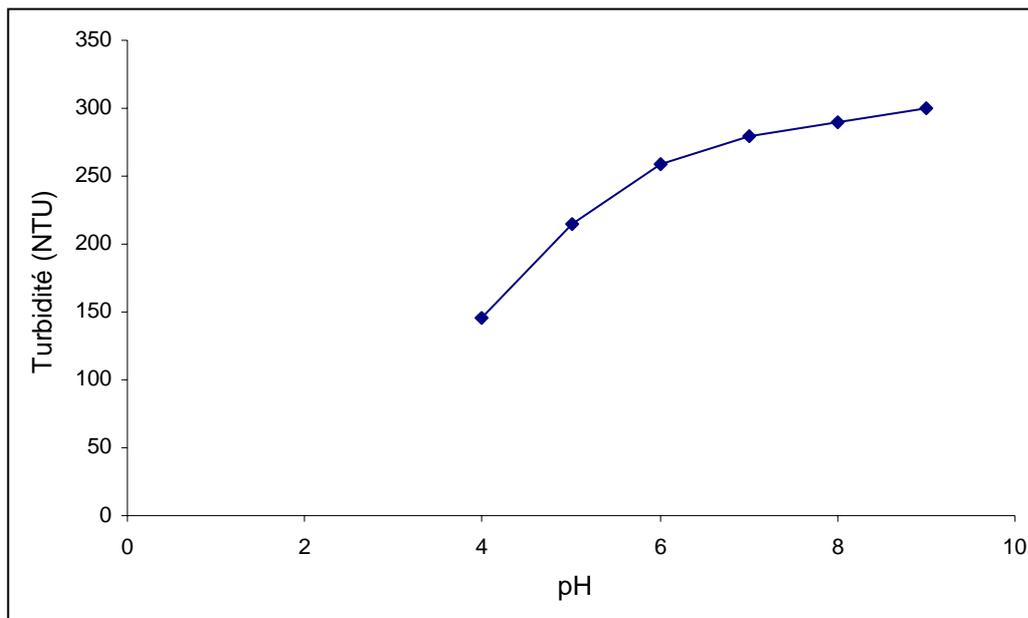


Figure V-16 : Turbidité résiduelle en fonction du pH de la solution

Nous avons observé que la couleur de la solution de bentonite, pour les pH (4, 5 et 6) inférieurs au pH naturel, est un peu plus claire par rapport à la celle de la solution initiale de couleur blanchâtre.

Pendant les essais effectués sur l'effet du pH, nous avons remarqué que l'obtention de pH alcalin à partir du pH initial, avec l'ajout de la solution de NaOH, se produit en moins de 30 s et reste invariable dans le temps. L'ajustement du pH acide avec la solution de HCl se fait entre 10 et 15 minutes.

En effet, une stabilisation entière de pH dépend de la valeur de celui-ci. Cette stabilisation prend la pleine période d'hydratation de la bentonite à pH inférieur au pH naturel, et se produit plus rapidement pour un pH plus élevé.

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 est maintenue, ce qui confère à la suspension une certaine stabilité qui diminue avec la diminution du pH.

La stabilité de la solution en milieu alcalin s'expliquerait par le fait que l'introduction d'une solution de soude dans la bentonite initie la destruction des grands agrégats de la bentonite due à l'interaction de l'alcalin avec les autres composés.

Selon Vlasova et al. (2007), l'ajout du NaOH engendre l'augmentation de la surface spécifique, la réduction de la taille global et la distorsion de la bande d'absorption de la smectite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ détecté dans le spectre FTIR. Ces variations témoignent de la destruction des agrégats primaires (contenant des inclusions de gypse, le quartz et cristobalite), et la formation de nouveaux composés. Ces derniers précipitent à la surface des agrégats et pores néogéniques.

La figure (V-15) schématise l'interaction de gypse avec la soude dans une solution d'eau. Contenant du Na, cette solution convertit le Ca-smectite au Na-smectite. Cette conversion est accompagnée par la formation du complexe Na- H_2O , au lieu de Ca- $2\text{H}_2\text{O}$ (Vlasova et al., 2007).

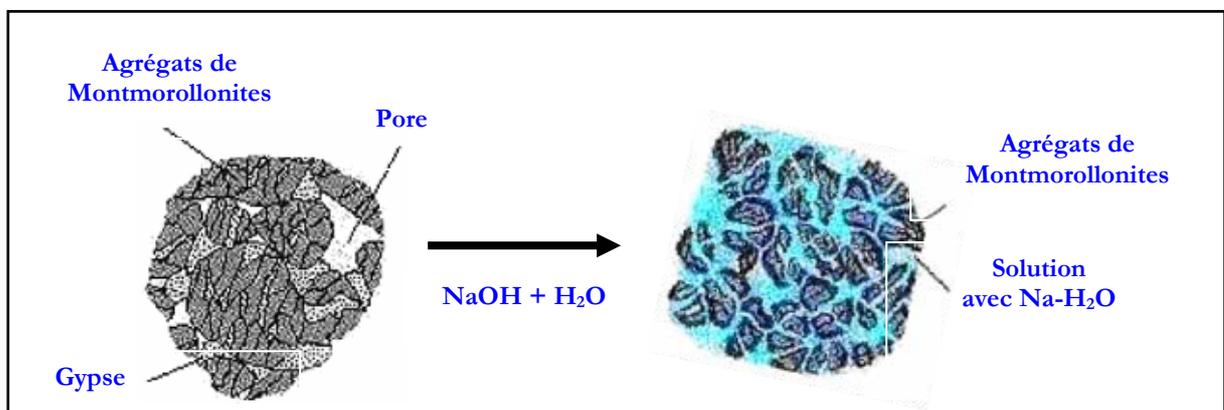


Figure V-17 : Transformation macroscopique d'un agrégat de bentonite

d) En présence du chitosane A

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 à la figure (V-18).

Les doses 0,25 et 0,5 mg/l engendrent une réduction presque entière de la turbidité pour les pH allant de 4 à 8. Cet intervalle définit la gamme du pH où ces deux doses sont efficaces. Au-delà de la valeur 8 du pH, la turbidité résiduelle augmente et la solution de bentonite tend vers la stabilité.

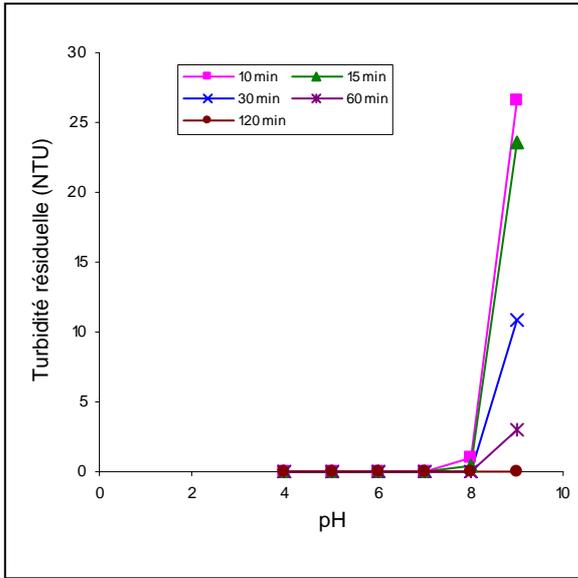
Pour une dose du chitosane de 1 mg/l, une ré-stabilité a été constatée pour les solutions ayant un pH supérieur à 5, et ce durant les quinze premières minutes de décantation. Pour 1,5 et 2 mg/l, la ré-stabilité de la solution s'élargie pour toutes les valeurs du pH à l'exception du pH 9, où une diminution de la turbidité a été enregistrée. Cette diminution correspond à la déstabilisation de la solution de bentonite.

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).

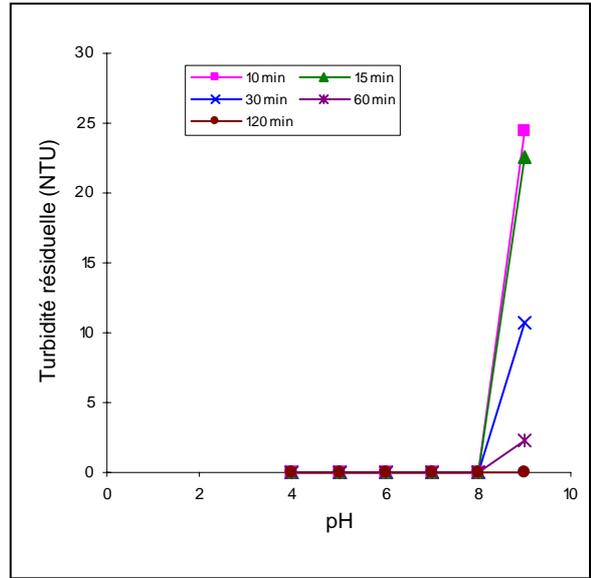
A partir du pKa, Nomanbhay et Palanisamy (2005) ont trouvé une ampleur de protonation du chitosane de 9 - 50 - 91 et 99 % respectivement à un pH de 7,3 - 6,3 - 5,3 et 4,3. Cela signifie que pour un pH 4, ou en dessous, plus de 90 % des groupes aminés sont protonés. Une interaction entre les groupes fonctionnels 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 liée à des changements dans la chimie de l'argile (Shirtcliffe, 1999).

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. 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 comme matière en suspension. Strand et al. (2001) ont signalé que pour le processus de coagulation-floculation des bactéries de type *Echérichia-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.

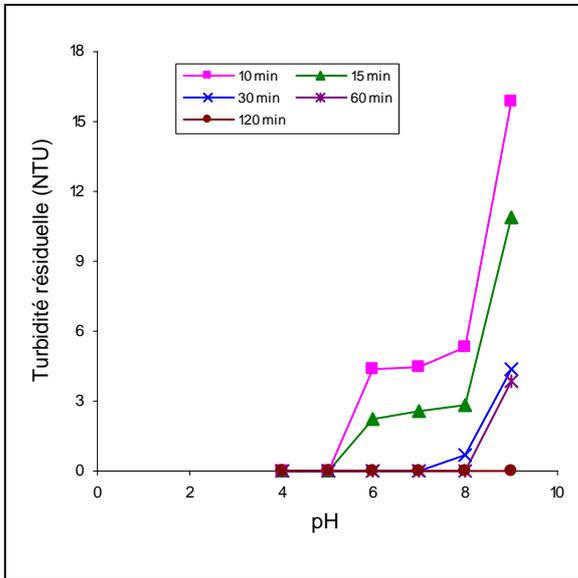
L'ajout d'une quantité croissante de solution acide du chitosane conduit à un changement du pH ; le paramètre clé pour une utilisation efficace du chitosane ne semble pas être le pH final, mais plutôt le pH initial.



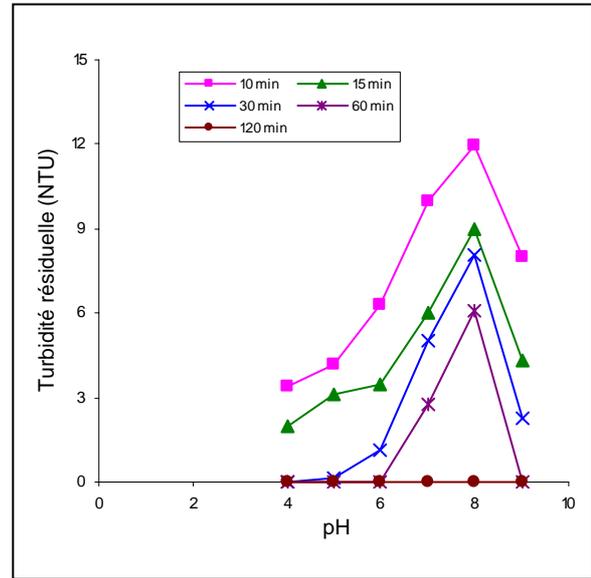
(a)



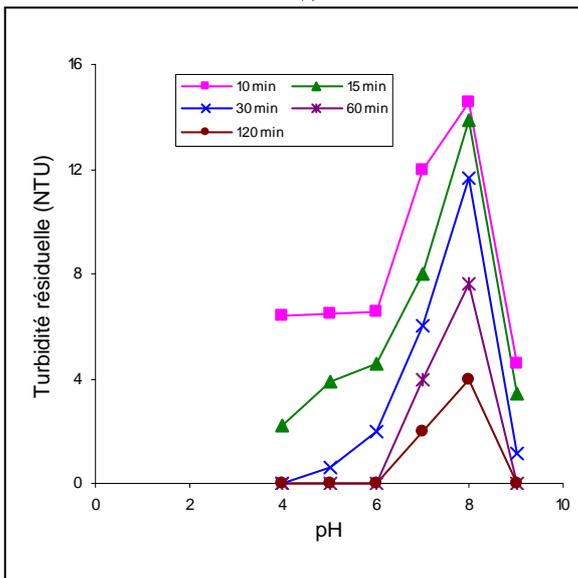
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure V-18 : Turbidité en fonction du pH, pour différents temps de décantation et une dose du chitosane A de (a) 0,25 mg/l, (b) 0,5 mg/l, (c) 1 mg/l, (d) 1,5 mg/l et (e) 2 mg/l

V.6.4 Approche du mécanisme de coagulation-floculation 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-floculation contrôlé par le mécanisme de neutralisation de charges. Ce mécanisme est illustré sur la figure (V-19). Les particules anioniques de la bentonite sont attirées électrostatiquement par les groupements aminés protonés du chitosane. Cette réaction permet de neutraliser les charges anioniques qui peuvent se lier ensemble et décanner rapidement par l'effet de la pesanteur.

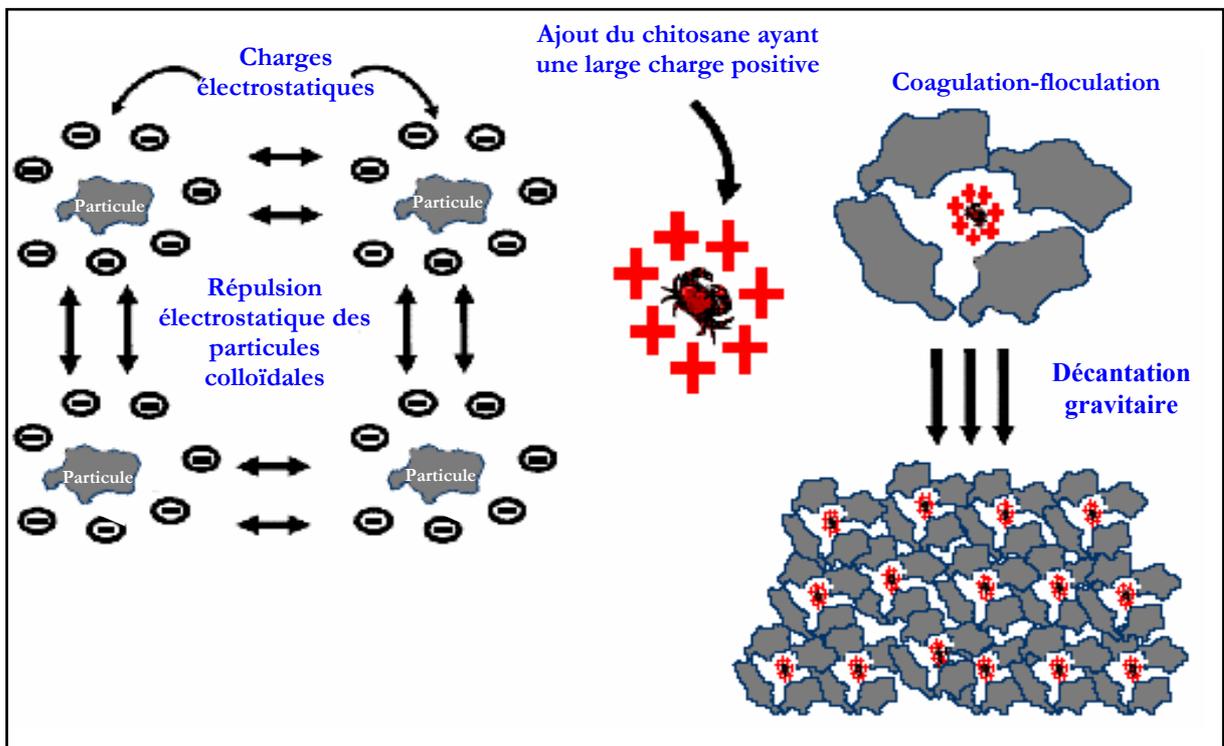


Figure V-19 : Processus de coagulation-floculation induit par le chitosane selon le mécanisme de neutralisation de charges

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 de 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.

Dans les limites des concentrations des deux chitosanes utilisés, nous pouvons décomposer les caractéristiques des figures (V-9) à (V-12) que nous avons obtenues, en deux zones. Dans la première, la turbidité chute brutalement, puis tend vers un palier constant. Il s'agit d'une déstabilisation de la solution en question. Dans la deuxième zone, la turbidité augmente, lorsque la dose du chitosane dépasse la valeur optimale. Nous avons alors, une ré-stabilisation de la solution.

Le poids moléculaire du chitosane définit la capacité de neutralisation des charges. Par ailleurs, la déstabilisation est d'autant plus brève que le degré de désacétylation (DD) soit élevé. En effet, le mécanisme de neutralisation de charges est favorisé par le DD et le poids moléculaire. Mêmes constatations ont été faites par d'autres chercheurs (Divakaran et Pillai, 2004 ; Guibal et Roussy, 2007).

La floculation se produit principalement par les ponts intermoléculaires (Guibal et Roussy, 2007). Les groupements fonctionnels amines du chitosane attirent les ions anioniques pour se lier et former des ponts interparticulaires ; il s'agit du mécanisme de pontage qui permet l'adsorption et la coagulation des colloïdes, comme le montre la figure (V-20).

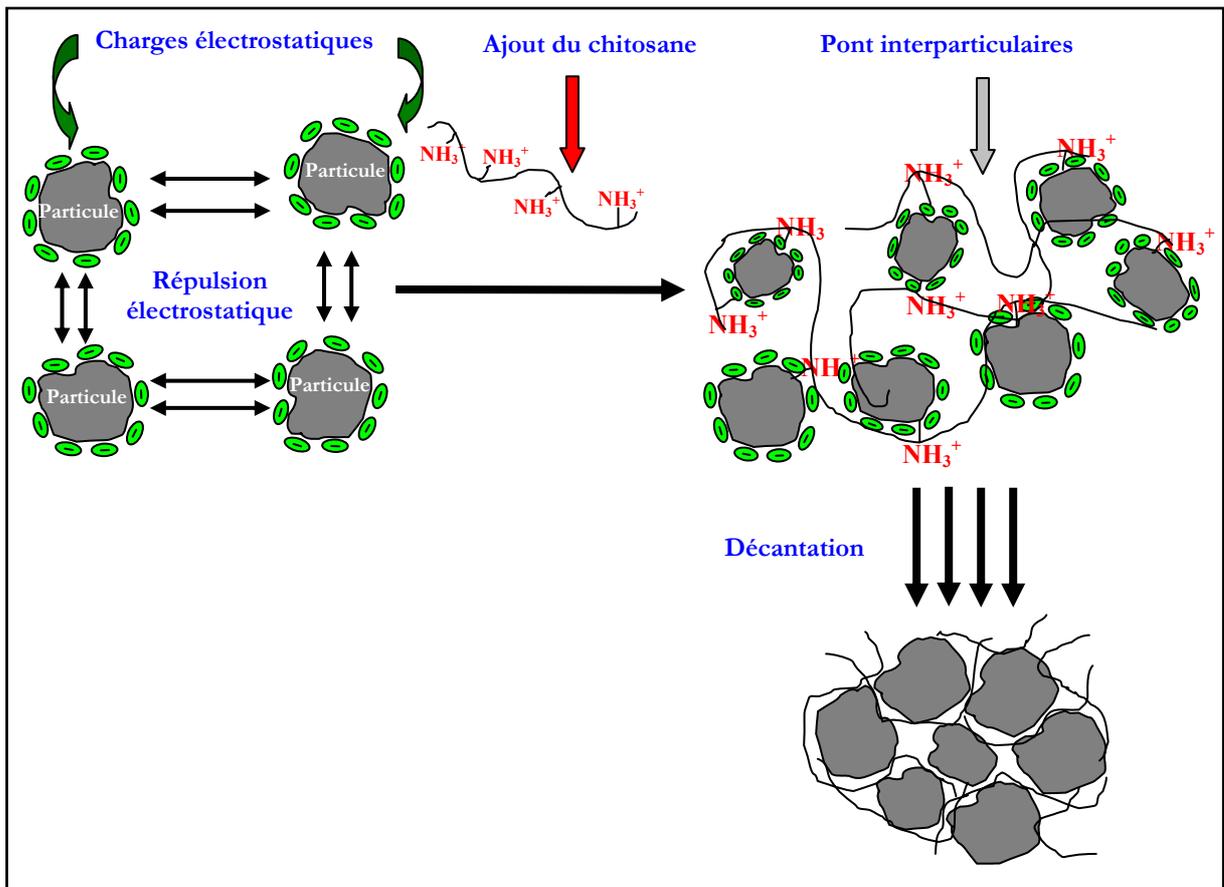


Figure V-20 : Processus de coagulation-floculation induit par le chitosane selon le mécanisme de pontage

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

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.

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

Sur la figure V-21, nous illustrons le mécanisme d'emprisonnement et de piégeage des particules de bentonite induit par le précipité du chitosane, dans les milieux alcalins.

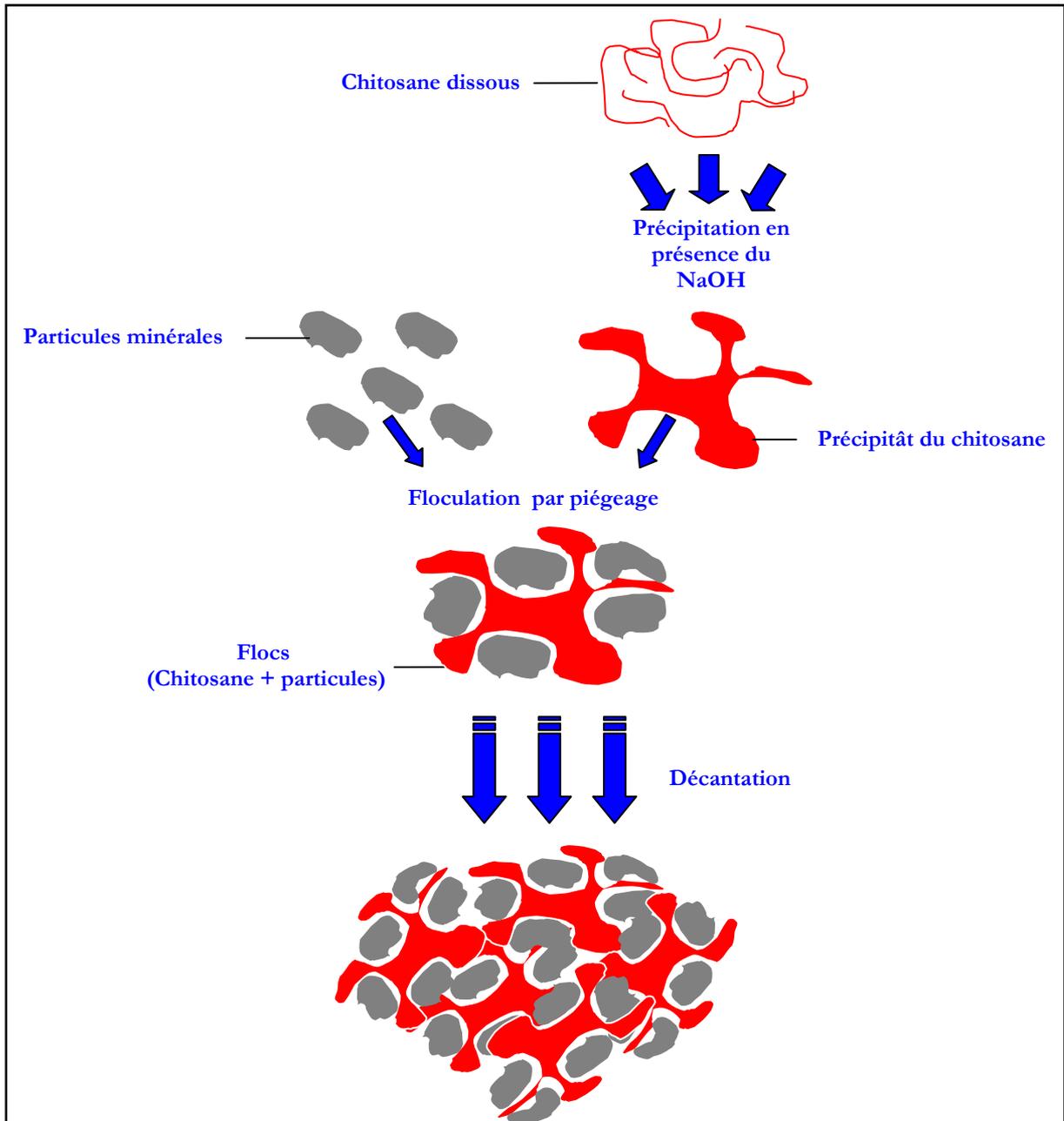


Figure V-21 : Processus de coagulation-floculation induit par le chitosane selon le mécanisme emprisonnement et piégeage des particules

V.6.5 Influence de la nature du coagulant

L'effet de la nature du coagulant a été analysé en utilisant le chitosane B (présentant de faibles DD et poids moléculaire) et un polymère synthétique (dénommé Aquafloc). Pour cela, de mêmes doses des deux coagulants ont été appliquées (0,5 - 1 - 2 - 3 et 4 mg/l) pour une même eau de synthèse à 300 mg/l de bentonite.

Dans le cas de l'addition du polymère synthétique, nous avons remarqué que, malgré la formation de floccs volumineux séquestrant des gouttelettes d'eau (Figure V-22), l'eau du surnageant reste trouble. La boue ainsi formée nécessite un traitement ultérieur. Par rapport à ces floccs, ceux formés dans le cas de l'addition du chitosane B sont moins volumineux. Toutefois, l'eau de surnageant est plus limpide.

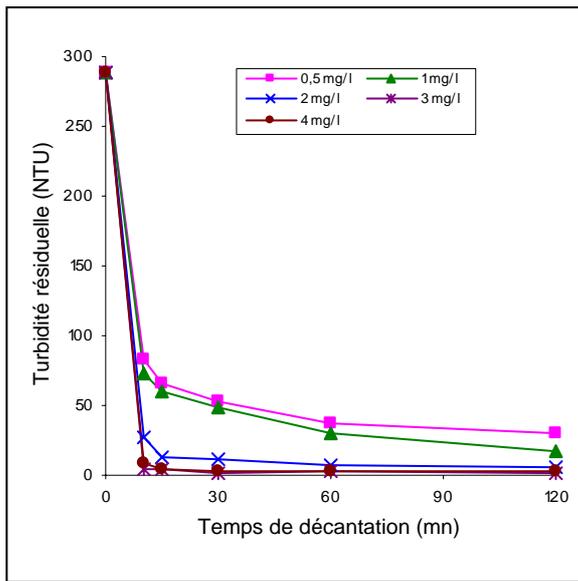
Les figures (V-23) et (V-24) montrent respectivement les variations de la turbidité résiduelle en fonction du temps de décantation, pour différentes doses des coagulants adoptées et en fonction de la dose de chaque coagulant, pour différents temps de décantation.

Nous constatons, selon ces figures, qu'à l'exception des faibles doses (0,5 et 1 mg/l) et durant les quinze premières minutes, l'abattement de la turbidité résiduelle est meilleur dans le cas de l'application du chitosane. Pour la dose optimale (3 mg/l), l'objectif de traitement utilisant le chitosane (turbidité inférieure à 10 NTU) est atteint à 10 minutes, puisque la valeur enregistrée est légèrement inférieure à 5 NTU.

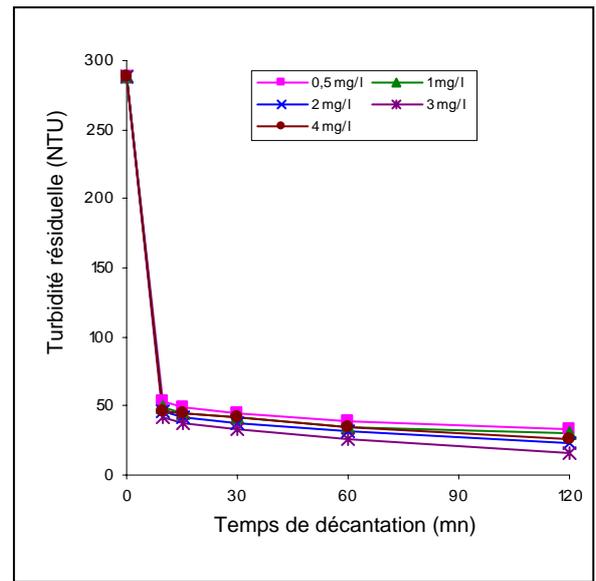
Dans le cas où le flocculant synthétique est utilisé, l'objectif n'est pas atteint du moment que la turbidité résiduelle obtenue (17 NTU) est nettement supérieure à 10 NTU, et ce même après 120 minutes de décantation.



Figure V-22 : Floccs formés lors de l'application du flocculant de synthèse

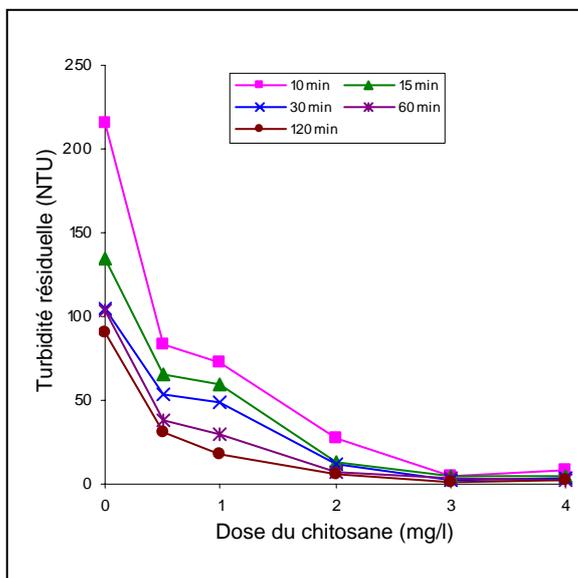


(a)

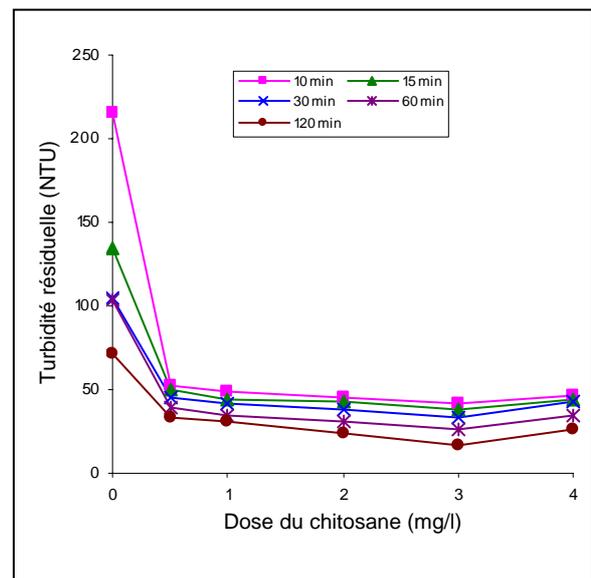


(b)

Figure V-23 : Turbidité résiduelle en fonction du temps de décantation, pour différentes doses de (a) chitosane, (b) flocculant synthétique



(a)



(b)

Figure V-24 : Turbidité résiduelle en fonction de la dose du flocculant, pour différents temps de décantation (a) chitosane, (b) flocculant synthétique

V.7 CONCLUSION

Le chitosane est obtenu par la désacétylation de la chitine. Le degré de désacétylation dépend de la température, la concentration alcaline et le temps du traitement. Ces facteurs doivent être contrôlés afin de produire une forme de chitosane soluble dans l'acide acétique. Plus ce degré est élevé, plus sa viscosité et donc le poids moléculaire sont élevés et plus le chitosane est soluble. Ce flocculant utilisé aussi bien dans les milieux alcalins que dans les milieux acide, peut être un moyen efficace pour la coagulation-floculation. Nous pouvons le considérer comme étant une alternative aux coagulants classiques. Le chitosane est souhaitable dans ces applications, car il est un produit naturel, non toxique et est biodégradable.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail consiste à étudier le pouvoir flocculant du chitosane dans le traitement d'une eau de synthèse à base de bentonite. Pour cela, nous avons simulé le processus de coagulation-floculation au laboratoire en utilisant un Jar test. Deux chitosanes de même source (chitine de crabe) et de différentes caractéristiques ont été utilisés. Le premier est commercial. Le second a été préparé au laboratoire. En outre, la performance de ce dernier chitosane a été comparée à celle d'un flocculant synthétique.

Il ressort de notre étude expérimentale les principales conclusions suivantes :

- Le chitosane est le produit de la désacétylation (traitement alcalin) de la chitine et ne diffère de celle-ci que par les groupes amines sur la chaîne moléculaire. Il est caractérisé par le degré de désacétylation, la viscosité et le poids moléculaire.
- Le degré de désacétylation est obtenu par le biais de la spectroscopie infrarouge. Il peut être contrôlé par la concentration du NaOH, la température et le temps du traitement.
- Le poids moléculaire est déterminé à partir de la viscosité intrinsèque. Il peut être contrôlé par la température et la durée du traitement.
- La solution du chitosane commercial (A) obtenue était très limpide, indiquant que celui-ci a été complètement solubilisé. La solution du chitosane B était moins limpide. Ceci est dû à l'existence de quelques particules non dissoutes. La solubilisation du chitosane dépend, par conséquent, de son degré de désacétylation.
- Suite à leur forte hydratation en présence de l'eau, les fines particules de la bentonite se détachent et libèrent des particules colloïdales encore plus fines. Ces dernières restent en état de suspension et ne peuvent être retirées de la dispersion même par l'ultracentrifugation. L'enlèvement de ces particules par coagulation-floculation s'avère indispensable.
- En absence du chitosane, la décantation naturelle de la bentonite n'accomplit pas l'objectif du traitement où la turbidité résiduelle soit strictement inférieure à 10 NTU.
- Les caractéristiques donnant la turbidité en fonction de la dose du chitosane, pour différentes concentrations de la bentonite, mettent en évidence une dose optimale permettant un abattement quasi-total de la turbidité. Cette dose optimale est d'autant plus faible que le degré de désacétylation et le poids moléculaire sont élevés.
- La dispersion de la bentonite en solution augmente avec le pH. L'écart entre les valeurs de la turbidité de la solution de bentonite diminue avec l'augmentation du pH.

- La stabilisation du pH dépend de la valeur de celui-ci. Cette stabilisation prend la pleine période d'hydratation de la bentonite à pH inférieur au pH naturel, et se produit rapidement à un pH élevé.
- Le chitosane peut être efficace dans une large gamme du pH. Une faible dose de chitosane est suffisante pour réduire considérablement la turbidité dans une solution acide. Cependant, il est nécessaire d'augmenter cette dose dans les solutions alcalines.
- L'ajout d'une quantité croissante de solution acide de 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.
- Relativement au polymère synthétique, le chitosane est exceptionnellement performant pour coaguler et éliminer les particules en suspension, vu son caractère polyélectrolytique très élevé. En effet, la nature du coagulant influe sur le processus de la coagulation-floculation.
- Vu sa biodégradabilité, le chitosane permet d'éviter d'éventuels problèmes liés à la santé humaine et l'environnement causés par certains produits chimiques. Du fait qu'il est naturel, il permet de réduire considérablement le coût de traitement.

Dans le but de compléter notre présente investigation, il serait souhaitable d'étudier l'effet du chitosane sur une eau de surface naturelle (rivières, sources naturelles, lacs, ruisseaux, ...) ou artificielle (barrages, canaux d'irrigation, canaux industriels, réseaux de drainage, réservoirs artificiels, ...). Une telle étude pourrait être approfondie en considérant plusieurs chitosanes de différentes sources et cristallinités.

Un flocculateur de laboratoire ne reproduit que de manière imparfaite les phénomènes complexes se produisant dans une station de traitement d'eau potable. L'extrapolation à une échelle réelle n'est pas évidente à cause de la dépendance mutuelle des processus mis en jeu. L'essai sur pilote permettant de reproduire les conditions de fonctionnement d'une vraie station est recommandé. Il est considéré comme étant le complément (de taille) des essais au laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- Ahmed A. L, Sumathi S., Hamed B. H. (2006). *Coagulation of residue oil and suspended solid in palmoil mill effluent by chitosan, alun and PAC*. Chemical Engineering Journal, 118: 99-105.
- Aiba S. (1991). *Studies on chitosan: 3. Evidence for the presence of random and block copolymer structures in partially N-acetylated chitosans*. Int. J. Biol. Macromol. 13: 40-44.
- Amirtharajah A., O'Mella C. R. (1990). *Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation*. Chapitre 4, Water quality and Treatment: a Handbook of community Water Supplies. A WWA. 4th edition, 269-365.
- 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.
- Ashmore M., Hearn J., Karpowicz K. (2001). *Flocculation of latex particles of varying surface charge densities by chitosans*. Langmuir 17: 1069-1073.
- Austin P. R., Brine C. J., Castle J. E., Zikakis J.P. (1981). *Chitin: New facets of research*. Science., 212: 749.
- Babak V, Lukina I, Vikhoreva. G, Desbrières J., Rinaudo M. (1999). *Interfacial properties of dynamic association between chitin derivatives and surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 147: 139-148.
- Berth G., Dautzenberg H., (2002). *The degree of acetylation of chitosans and its effect on the chain conformation in aqueous solution*. Carbohydrate Polymers, 47: 39-51.
- 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*. Biotechnology and Bioengineering 20 : 1931-1943.
- 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.
- Brugnerotto J., Lizardi J, Goycoolea F. M., Argüelles-Monal W., Desbières. J., Rinaudo M. (2001). *An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization*. Polymers, 42: 3569-3580.
- Brugnerotto J., Desbrières J., Roberts G., Rinaudo M. (2001). *Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography*, Polymers, 42: 9921-9927.
- Cardenas G., Miranda P. (2004). *FTIR and TGA studies of chitosan composite films*. J. Chil. Chem. Soc 49: 291-295.

- Chang K. L. B., Tsai G., Lee J., Fu W.R. (1997). *Heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution*. Carbohydrate Research, 303, 327-332.
- Chatelet C., Damour O., Domard A. (2001). *Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films*. Biomater., 22: 261-268.
- 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.
- Corbitt A. (1990). *Standard Handbook of Environmental Engineering*. McGraw-Hill, Inc. 12-14.
- Degremont, (1989). *Mémento technique de l'eau*. Edition du cinquantième, Paris, France.
- Degremont (2005). *Mémento technique de l'eau : Tome 2*», Lavoisier, SAS – Lexique technique de l'eau, dixième édition, Paris, France.
- 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.
- Dhanikula A. B., Panchagnula. R. (2004). *Development and Characterization of Biodegradable Chitosan Films for Local Delivery of Paclitaxel*. AAPS J. 6 (3): article 27.
- Divakaran. R, Sivasankara Pillai V. N. (2002). *Flocculation of river silt using chitosan*. Water Research 36: 2414-2418.
- Dos Santos J. E., Dockal E. R., Cavalheiro V. (2005). *Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives*. Carbohydrate Polymers 60: 277-282.
- Felt O. (1999). *Evaluation d'un polysaccharide cationique comme véhicule pour la voie ophtalmique*. Thèse n° 3122 Section de pharmacie Laboratoire de pharmacie galénique et de biopharmacie. Université de Lausanne, Université de Genève, Suisse.
- 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.
- Fernandez Cerveraa M., Heinamakib J., Rasanenc M., Maunuc S. L., Karjalainenb M., Nieto Acostaa O. M., Iraizoz Colartea A., Yliruusi J. (2004). *Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin*. Carbohydrate Polymers 58: 401-408.
- Gamage A., Shahidi F. (2007). *Use of chitosan of metal ion contaminants and proteins from water*. Food Chemistry.
- Gomella C., Guerrée H. (1978). *Le traitement des eaux publiques industrielles et privées*. Edition Eyrolles, Paris, France.

- Guerrero F., Omil R., Méndez, Lema J. M. (1998). *Protein recovery during the overall treatment of wastewaters from fish-meal factories*. *Bioresource Technol.* 63: (3), 221-229.
- Guibal E., Roussy J. (2007). *Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer*. *Reactive and functional polymers* 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*. *Carbohydrate Polymers* 65: 557-561.
- Govender S., Pillay V., Chetty D. J., Essack S. Y., Dangor C. M., Govender T. (2005). *Optimisation and characterisation of bioadhesive controlled release tetracycline microspheres*. *International Journal of Pharmaceutics* 306.
- Hejazi R., Amiji M., (2003). *Chitosan-based gastrointestinal delivery systems*. *J. of Controlled release* 89: 151-165.
- Harish Prashanth K. V., Kittur F. S., Tharanathan R. N. (2002). *Solid state structure of chitosane prepared under different N-deacetylating conditions*. *Carbohydrate Polymer* 50: 27-33.
- 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.
- Hester R. (2001). *Molecular Weight Determination By Dilute Solution Viscosity Measurements*. Intute : Science, Engineering and Technology, Department of Polymer Science, University of Southern Mississippi, USA. (www.pslc.ws/macrog/lab/dsvh.htm).
- Heux L., Brugnerotto J., Desbrieres J., Versali M. F. Rinaudo M. (2000). *Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan*. *Biomacromol.* 1: 746-751.
- Huang C., Chen S., Pan J. R. (2000). *Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles*. *Water Research* 34: 1057-1062.
- James S. P., Burt P. (1995). *Viscosity of Solutions of Macromolecules*. *Chem.*, 303, 51.
- Kasaai M. R., Arul J., Chin S. L., Charlet G. (1999). *The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan*. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 120: 201-205.
- Kasaai M. R., Arul J., Charlet G. (2000). *Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for chitosan*. *Journal of polymer science part B. Polymer Physics*, 38: 2591-2598.
- 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., Rajapakse N. (2005). *Enzymatic production and biological activities of chitosane oligosaccharides (COS): A review*. Carbohydrate Polymers 62: 357-368.
- Kimura I. Y., Fávere V. T., Martins A. O., Spinelli V. A., Josué A. (2001). *Adequacy of isotherm adsorption of black 5 reactive dye for crosslinked chitosan microspheres*. Acta Scientiarum Maringá 23: 1313-1317.
- Ko J. A., Park H. J., Hwang S. J., Park J. B., Lee J. S. (2002). *Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery*. International J. of Pharmaceutics, 249: 165-174.
- Kurita K, (2001). *Controlled functionalization of the polysaccharide chitin*. Progress in Polymer Science 26: 1921-1971.
- Lagaly G. (1993). *From Clay Mineral Crystals to Colloidal Clay Mineral Dispersions in Coagulation and Flocculation* (Cobias, B. eds) 427-494. Marcel Dekker Inc: New York, USA.
- Lengo K. M. (1994). *Effets comparés de divers coagulants sur l'enlèvement de la matière organique des eaux à potabiliser - influence de la préhydrolyse*. Mémoire de Maîtrise, Département de Génie Civil, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- Li Q., Dunn E. T., Grandmason E. W., Goosen M. F. A. (1992). *Applications and properties of chitosan*. J. Bioact, Compat, Polym., 7: 370-397.
- Lima I. S., Airoid C. (2003). *Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative- a factorial design evaluation of the chemisorption process*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 229, 129-136.
- Lind (1994). *Coagulation Control and Optimization*. Part 1, Public Works.
- 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*. Carbohydrate Polymers 64: 60-65.
- Masschelein W.J., (1999). *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*. Editeur : Cebedoc.
- Marchessault, (1967). R.H. et Sarko, A. Adv. Carb. Chem. 22,421.
- Mallevalle J., Odendaal P. E., Wiesner M. R., (1996) *The emergence of membranes in water and waste water treatment*. In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, 10 p.
- McLachlan D. R. C. (1995). *Aluminium and the risk for alzheimer's disease*. Environmetrics 6, 233-275.
- 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.

Methacanon P., Prasitsilp M, Pothsee T., Pattaraarchachai J. (2003). *Heterogeneous N-deacetylation of squid chitin in alkaline solution*. Carbohydrate Polymers 52: 119-123.

Meyssami B., Kasaeian A. B. (2005). Use of coagulations in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. Bioresource Technology 96: 303-307.

Montgomery M. (1985). *Water Treatment principles and Design*. Wiley-Interscience.

Muzzarelli R. A. A. Rocchetti R. (1985). *The determination of the degree of acetylation of chitosans by spectrophotometr*. In: Chitin in nature and technology, edited by R.A.A.

Muzzarelli R. (1977). *Chitin*. Pergamom: Oxford.

NAS (National Academy of Sciences, Safe Drinking Water Committee. (1977). *Drinking Water and Health*. National Academy of Sciences Printing and Publishing Offices, Washington D.C.

No H. K., Hur E. Y., (1998). *Control of Foam Formation by Antifoam during Demineralization of Crustacean Shell in Preparation of Chitin*. J. Agric. Food Chem., 46: 3844-3846.

No, H.K. et 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*. Environmental Biotechnology, Vol. 8 No. 1.

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.

Oungbho K., Muller B. W. (1997). *Chitosan sponges as sustained release drug carriers*. Int. J. Pharm. 156(2): 229-237.

Pan J. R., Huang C., Chen S., Chung Y. C. (1999). *Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 147, 359-364.

Paulino A. T., Simionato J.I., Garcia J. C., Nozaki J. (2006) "Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides". Carbohydrate Polymers 64: 98-103.

Peiselt da Silva K.M., Pais da Silva N. (2004) *Copper sorption from diesel oil on chitin and chitosan polymers*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 237: 15:21.

- Peter M.G. 1995, *Applications and environmental aspects of chitin and chitosan*. J.M.S.-Pure Appl. Chem. A32, 629-640.
- Pinotti A., Bevilacqua A., Zaritsky N. (1997) *Optimization of the flocculation stage in a model system of food emulsion waste using chitosan as polyelectrolyte*. J. Food Eng. 32 (1), 69–81
- Plouffe. B. (1997). *Production de chitosanases modulaires munies d'un site d'attachement à la cellulose et étude de leur activité en bioréacteur*. Mémoire de maître en science (M. Sc.). Université de Sherbrooke, Québec, Canada.
- Popp M. P., Lesney M. S., DAVIS L. M. (1996). *Defense response elicited in pine ce11 suspension cultures*. Plant Cell Tissue Organ Cult. 47(3): 199-205.
- Raven P. H., Berg L. R., Johnson G. B. (1995). *Environment 1995 Version*. Saunders College Publishers.
- Rinaudo M., Pavlov G., Desbrières J. (1999). *Influenced of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan*. Polym., 40: 7029-7032.
- Rinodo M., Milas M. Dung P. L. (1999). *Charactenzation of chitosan. Influence of ionir: strength and degree of acetylation on chain expansion*. Int. J. Biol.Macromol., 15: 28 1-285.
- Rinaudo M. (2006). *Chitin and chitosan: Properties and applications*?. Prog. Polym. Sci. 31: 603-632.
- Roberts G.A.F. (1992). *Preparation of chitin and chitosan*. In: Chitin Chemistry, edited by G.A.F.
- Roussy J., Chastellan P., Van Vooren M., Guibal E., (2005). *Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/flocculation using biopolymers*. Water SA Vol. 31 No. 3.
- Roy M. (1999). *Les contributions de la coagulation rehaussée et de la communication dans l'approvisionnement en eau potable*. Thèse de Maîtrise en Etudes de l'Environnement, Faculté des Etudes Supérieures et de la Recherche, Université de Moncton, Canada.
- Sabnis S., Block L. H. (1997). *Improved infrared spectroscopic method fort he analysis of degree of N-deacetylation os chitosan*, Polymer Bulletin, 39: 67-71.
- Sakkayawong N., Thiravetyan P., Nakbanpote W. (2005). *Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan*. Journal of Colloid and Interface Science 286: 36-42.
- Sandford P. A. (1989). *Chitosan: commercial uses and potential applications*. In: Skjak-Braek G., Anthosen T., Standford P. (Eds.) *Chitin and Chitosan. Sources, Chemistry, Biochemistry. Physical Properties and Applications*?. Elsevier Applied Science, London and New York,. 51-69.

- Sandford P. A. (2002) *Commercial sources of chitin and chitosan and their utilization*. Adv. Chitin Sci. 6: 35-42.
- Savant V.D., Torres J.A. (2000). *Chitosan-based coagulating agents for treatment of cheddar cheese whey*. Biotechnol. Prog. 16 (6), 1091-1097.
- Seng J. M. (1988). *Chitine, chitosane et dérivés: de nouvelles perspectives pour l'industrie*. Biofutur, 9: 40-44.
- Sérgio P., Campana F., Signini R. (2001). *Effects from Additives on Deacetylation of Chitin*. Polímeros 11.
- Shahidi F., Abuzaytoun R. (2005). *Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects*. Adv. Food Nutr. Res. , 49: 93-135.
- Shahidi F., Arachi J. K. V., Jeon Y. J. (1999). *Food applications of chitin and chitosans*. Trends Food Sci. Tech., 10: 37-51.
- Silverstein R. M., Basler G.C., Morill (1998). *Identification spectrométrique de composés organiques*, De Boeck et Larcier, Paris et Bruxelles.
- Singer P. C., Chang S. D. (1989). *Correlations Between THM and Total Organic Halides Formed During Water Treatment*, AWWA, 81: 8: 61.
- Sorlier P., Denuzière A., Viton C., Domard A. (2001). *Relation between degree of acetylation and electrostatic properties of chitin and chitosan*. Biomacro Molécules 2. (3), 765-772.
- Strand S. P., Vårum K. M., Ostgaard. K. (2003). *Interactions between chitosan and bacterial suspension-adsorption and flocculation*, Colloid Surface B 27 (1), 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.
- Sylvia A. E. (1973). *Detection and Measurement of Microorganisms in Drinking Water*. J. N. Engl. Water Works Association, 87, 2.
- Taboada E., Cabrera G., Cardenas G. (2003) *Retention capacity of chitosan for copper and mercury ions*. J. Chil. Chem. Soc. 48.
- Tchobanoglous G., Schroeder E. D. (1987). *Water Quality*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts: 768.
- Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A., (2003). *Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properti*. Polym., 44: 7939-7952.

- USEPA (1993). *Draft Guidance Manual for Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening*. Washington, (United States Environmental Protection Agency, USEPA), USA.
- 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.
- Van L. M., Zang G. M. (1997). *Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: implications for electro-kinetic oil remediation processes*. J. Hazard. Mater. 55 (1), 1-22.
- Vincendon M. (1986). *Chitin in Nature and Technology*. Éd. : Muzzarelli R.A.A., Jeuniaux C. et Gooday G. W. Plenum Press, 343. New-York, USA.
- Vishu Kumar A.B., Varadarajb M. C., Lalithac R. G., Tharanathan. R. N. (2004). *Low molecular weight chitosans: preparation with the aid of papain and characterization*. Biochimica and Biophysica Acta 1670 : 137-146.
- Yomota C., Miyazaki T., Okada S. (1993). *Determination of the viscometric constants for chitosan and the application of universal calibration procedure in its gel permeation chromatography*. Colloid Polym. Sci., 271: 76-82.
- Zhang Y., Xue C., Xue Y., Gao R., Zhang X. (2005). *Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction*. Carbohydrate Research, 340 : 1914-1917.