



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

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

**DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
LABORATOIRE DE BIOTECHNOLOGIE**

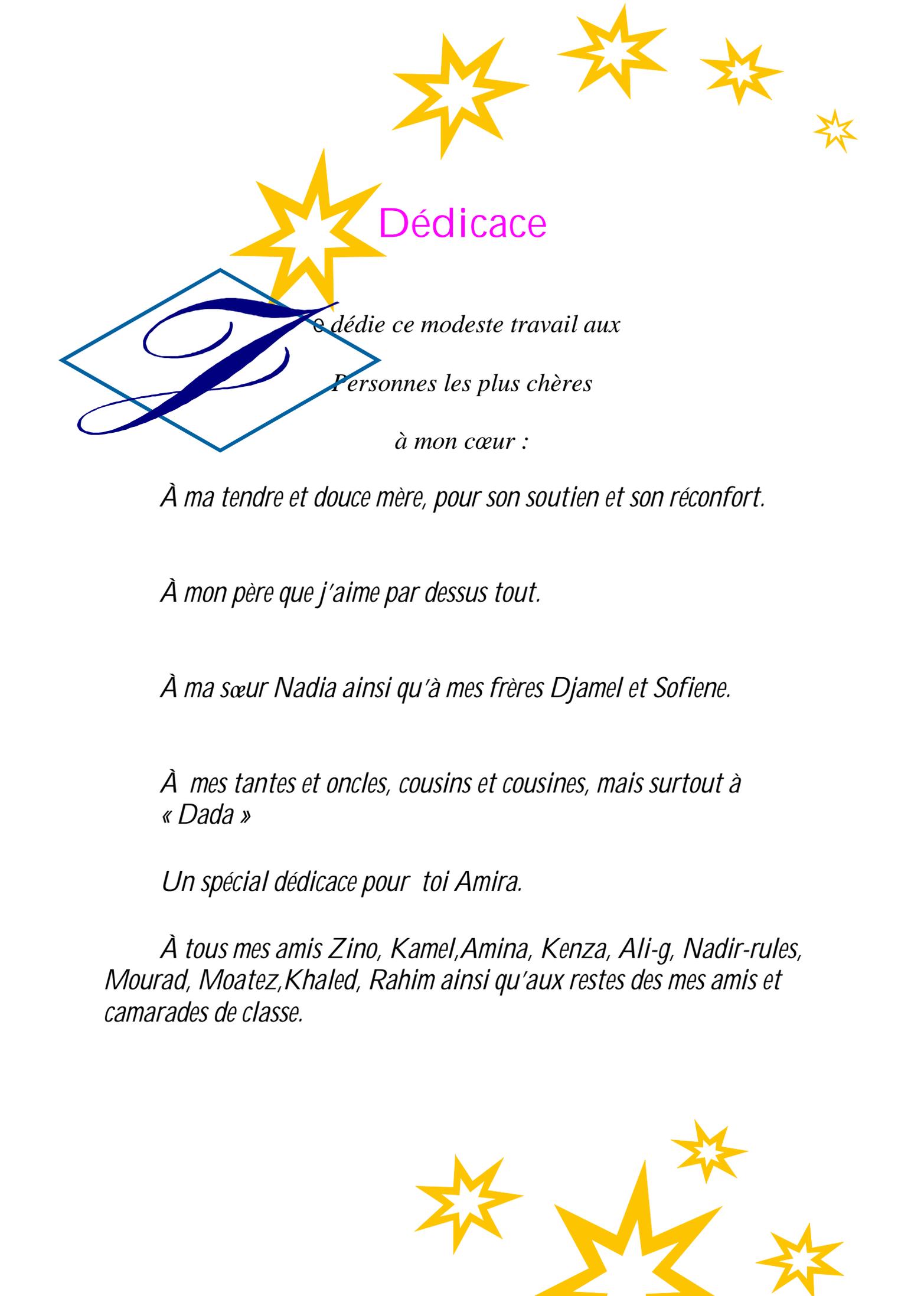
Thème :
**Utilisation du chitosane comme agent
floculant dans le traitement des eaux**

Réalisé par :
Mr. MANSOURA Karim

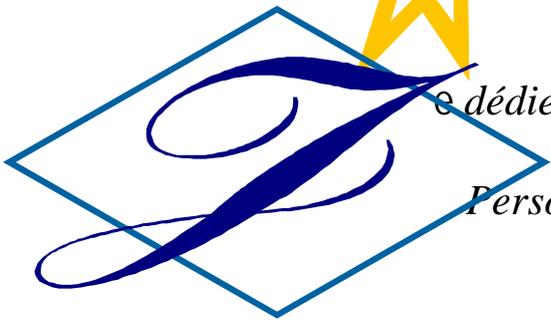
Soutenance publique le 04.06.2007 devant le jury :

Mr N. MAMERI	Professeur - ENP	Président
Mr H. LOUNICI	Maître de conférences - U.M.M.T.O	Promoteur
M^{me} N. ABDI-HAIDER	Maître de conférence- ENP	Promotrice
Mr M.S. BENHABILES	Chargé de cours - U.M.M.T.O	Examineur
Mr M. DROUCHE	Maître de conférence – ENP	Examineur

Année Universitaire 2006/2007



Dédicace



Je dédie ce modeste travail aux

Personnes les plus chères

à mon cœur :

À ma tendre et douce mère, pour son soutien et son réconfort.

À mon père que j'aime par dessus tout.

À ma sœur Nadia ainsi qu'à mes frères Djamel et Sofiene.

*À mes tantes et oncles, cousins et cousines, mais surtout à
« Dada »*

Un spécial dédicace pour toi Amira.

*À tous mes amis Zino, Kamel, Amina, Kenza, Ali-g, Nadir-rules,
Mourad, Moatez, Khaled, Rahim ainsi qu'aux restes des mes amis et
camarades de classe.*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Mme Abdi, Mr N.MAMERI et Mr H. LOUNICI pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire des biotechnologie à l'Ecole Nationale Polytechnique. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers mes promoteurs, Madame ABDI et Monsieur LOUNICI Pour leur aide, leur disponibilité. Sans eux le travail accompli et le savoir acquis n'auraient jamais été possibles.

Un grand merci pour M^{elle} «S. MEKAHLIA» pour son aide précieux toute au long de cette étude.

Un très grand merci, spéciale et chaleureux, pour « Mme TEGAR » et au grand cœur qui m'a été d'un grand soutien, sans oublier bien sure « Mr TEGAR ». Leur disponibilité à mon égard ne s'est jamais démentie et pour l'aide inestimable qu'ils m'ont apporté à toutes les étapes de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et gratitude.

Ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à M^{elle} Assira et M^{elle} Oum-Essaad pour leur aide et leur disponibilité toute au long de cette étude.

Un énorme remerciement assez particulier adresse à M^{elle} Amira qui m'a été d'un grand soutien toute au long de cette etude.

J'adresse mes remerciements à Mr N. MAMERI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Mr. BENHABILES et Mr. DROUICHE. Je leur remercie d'avoir pris le temps et le soin de lire ce rapport.

Un très grand « Merci » à tous les enseignants et à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à ma formation.

Mes remerciements s'adressent également à Hamida et Mahfoud, ainsi qu'a tous mes camarades de laboratoires des biotechnologies et environnement qui sont très nombreux et qui avec beaucoup de gentillesse, ont su m'apporter ces dernières années, le témoignage de leur amitié.

Liste des figures :

N°	Titre	Page
Figure (II- 1)	Schéma figurant la double couche ionique	18
Figure (II-2)	Floculation par adsorption sur polyélectrolyte	16
Figure (III-1)	Structure du D-glucose , du D-glucosamine et du N-acétyl D-glucosamine	28
Figure (III-2)	Structure de la cellulose	29
Figure (III-3)	Structure de la chitine	29
Figure(III-4)	Action des différentes enzymes sur la chitine	33
Figure (III-5)	Structure du chitosane	34
Figure (IV-1)	Schéma d'un turbidimètre	52
Figure (IV-2)	Schéma d'un viscosimetre	52
Figure (IV-3)	Schema d'un flocculateur	53
Figure (IV-3)	Chitine et chitosane	53
Figure (IV-4)	Bentonite	54
Figure (IV-3)	Diapositif de deacetylation	53
Figure (V-1)	Evolution de la viscosité reduite en fonction de la dose de chitosane	55
Figure (V-2)	Spectre IR de la chitine	57

Figure (V-3)	Spectre IR de la chitine	57
Figure (V-4)	Evolution de la turbidite resuduelle en fonction de la concentration initiale de bentonite	58
Figure (V-5)	Décantation naturelle (pas d'ajout du coagulant) de la bentonite a pH=7,7 (l'eau du robinet).	59
Figure (V-6)	Evolution de la turbidite resuduelle en fonction du temps de decantaion pour diffenrents doses de chitosane	60
Figure (V-7)	Evolution de la turbidite resuduelle en fonction de doses de chitosane pour diffenrents temps de decantaion	61
Figure (V-7)	Evolution de l'efficacité en fonction du temps de decantaion pour differents dose de chitosane	62
Figure (V-9)	Evolution de l'efficacité en fonction de la dose de chitosane	62
Figure (V-10)	Formation de floc par l'application du chitosane	63
Figure (V-11)	Evolution de la turbidité résiduelle pour différents temps de décantation en fonction de la dose de chitosane	64
Figure (V-12)	formation de floc par l'application du chitosane	65
Figure (V-13)	Evolution de la turbidité résiduelle en fonction de la dose de chitosane pour différentes concentration de bentonite	66
Figure (V-14)	Evolution de la turbidité résiduelle en fonction du temps pour différentes doses de chitosane et pour différent charges	68
Figure (V-15)	Evolution de l'efficacité en fonction du temps pour différentes doses de chitosane et pour différents charge de bentonite	69
Figure (V-16)	Effet du pH sur la turbidité pour l'application de différentes doses de chitosane pour différents temps	70

Listes des tableaux :

N°	Titre	Page
Tableau (I-1)	les éléments caractéristiques des eaux de surface	5
Tableau (I-2)	Présentation des normes algériennes	7
Tableau (I-3)	Types d'analyses bactériologiques	8
Tableau (I-4)	Types d'analyses physico-chimiques	11
Tableau (II-1)	Temps de décantation en fonction du diamètre de la particule	16
Tableau (II-2)	Les principales caractéristiques des coagulants	22
Tableau(III-1)	Les formules pour calculer déterminer la DD du chitosane	35
Tableau (IV-1)	Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)	47
Tableau (IV-2)	Présentation de valeur de K et α	50
Tableau (V- 1)	Caractéristique du chitosane	56

Sommaire :

Introduction

Chapitre I : LES EAUX DE SURFACE

I-1. DEFINITION.....	4
I - 2. CARACTERISTIQUES GENERALES	4
I – 3. POTABILITE DES EAUX DE SURFACE.....	6
I – 4. PRINCIPAUX TYPES D’ANALYSES	8
I– 5. ANALYSE PHYSICO-CHEMIE ET BIOLOGIQUE	9
I – 6. TRAITEMENT DES EAUX	12
• Traitement préliminaire	12
• Le traitement primaire.....	12
• Le traitement secondaire	13
• Le traitement tertiaire	13
• Le traitement des boues.....	13

Chapitre II : LA COAGULATION FLOCCULATION

II-1- NATURE DES PARTICULES PRESENTES DANS L'EAU	11
a) Particules en dispersion.....	14
b) Particules dissoutes.....	15
c) Particules colloïdales.....	15
II-2- La coagulation.....	15
a) la coagulation.....	16
b) la floculation.....	16
c) La décantation.....	16
II-3- Mode de déstabilisation des particules.....	17
II.3.1 . Coagulation électrostatique.....	17
a) Double couche.....	17
b) Potentiel Zêta.....	17
II.3.2 Coagulation par adsorption d'ions.....	19
II.3.3 Floculation par adsorption des polyélectrolytes.....	20
II.3.4 .Coagulation par entraînement.....	20
II. 4. COAGULANTS ET ADJUVANTS.....	20
• Les coagulants	21
• Les flocculants	21
• Adjuvants de floculation	22
II.4 MODELISATION DE LA COAGULATION-FLOCCULATION.....	23
Modèles à base déterministe	23
II.4.1 Approche physique	25

Chapitre III : La chitine et ses dérivés

III.1- La chitine	28
III.1-1. Historique	28
IV-1-2. Structure chimique	28

III.1.3. Solubilité de la chitine	30
III-1-4 Préparation de la chitine	31
a) -La méthode chimique.....	31
b) La méthode biologique.....	32
III-1-5 Biodégradation de la chitine	32
III-2 Dérivés de la chitine	34
III-2-1 Le chitosane	34
III-2-1-1 Historique	35
III-2-1-2 Obtention du chitosane	36
III-2-1-3 Solubilité du chitosane	36
III.2.1.4. La viscosité du chitosane.....	36
III-2-1.5 Poids moléculaire.....	38
III-3 Propriétés de la chitine et de ses dérivés.....	38
III-4 APPLICATIONS DE LA CHITINE ET DE SES DERIVES.....	39
III.4-1 Applications biomédicales.....	39
III-4-2- Applications à l'industrie alimentaire	41
IV-4-3 Applications à l'agriculture.....	41
IV-4-4. Applications environnementales et contrôle de la pollution ..	42
IV-4-5 Autres applications	42

Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES

IV - 1 - Matériel	46
IV - 2 - Méthode	47
IV-2-1- Préparation de la suspension turbide à base de la bentonite	47
IV-3 Préparation du chitosane	48
IV-4- Caractérisation du chitosane	48
IV-4-1- Analyse du degré de déacétylation (DD)	49
IV-4-2- Détermination du poids moléculaire et de la viscosité.....	49
IV.5 – Les tests de coagulation-floculation (Jar-test)	50
IV.6 Mesure de la turbidité	51
IV.7 - Mesure du pH.....	51

Chapitre V : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

V-1- Caractéristiques des produits préparés	55
V-1-1- Viscosité.....	55
V-1-2- Poids moléculaire	56
V- 1-3-Analyse du degré de deacethylation.....	56
V-2- corrélation entre la turbidité et la matière en suspension.....	58
V-3- décantation naturelle	59
V-4- Coagulation-floculation de la bentonite en suspension	60
V-4-1- Effet de la nature du coagulant	60
V-4-2- Influence de la dose du chitosane	63
V-4-3- Influence du temps de décantation	67
V-4-4- Influence du pH	70

Conclusion générale.....

Références bibliographiques.....

Introduction

Les eaux de surface constituent une source importante d'approvisionnement en eau potable. Cependant, la croissance démographique et l'industrialisation augmentent la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs, donnant naissance à de nouveaux problèmes de pollution (virus, métaux lourds, micropolluants) (D. Ravi et al, 2002).

Pour rendre ces eaux consommables, on a recours à leur traitement qui consiste à leur faire subir des modifications physico-chimiques ou biologiques, dans une chaîne de traitement classique qui ne cesse de s'améliorer.

Le développement des techniques de décantation et de filtration des eaux a permis la réduction de la taille des équipements.

Par ailleurs, le raffinement des techniques de laboratoire permet la mesure précise des concentrations de substances contenues dans une eau.

L'objectif essentiel du traitement de l'eau est l'élimination des substances sources de problèmes esthétiques, comme la turbidité et la couleur, et ceux à caractère toxique.

Les composés qu'on peut trouver dans l'eau sont soit des particules dissoutes (sous forme de cation ou d'anion), ou particules en suspension qui sont généralement visibles à l'œil nu (déterminent la turbidité) et enfin des particules colloïdales qui sont invisibles à l'œil nu, dotées à leur surface, de charges électriques qui se repoussent les unes les autres, les maintiennent en suspension (déterminant aussi la turbidité) (R. Desjardins, 1988 ; J.P Beaudry, 1984).

Les particules colloïdales de dimensions inférieures à 500 nm, ne sauraient être éliminées par simple décantation-filtration et peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes de temps et même traverser un filtre très fin.

Pour éliminer ces particules, on a recours au procédé de coagulation – floculation.

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules colloïdales c'est-à-dire faciliter leur agglomération par l'injection et la dispersion rapide de substances dites coagulants.

La floculation a pour objectif de favoriser le contact entre les particules déstabilisées, à l' aide d'un mélange lent. Ces particules s'agglutinent pour former un floc facilement éliminable par décantation et filtration (R.Desjardins, 1988 ; J-P Beaudry, 1984 ; F.Edeline, 1984).

La coagulation est largement répandue dans le traitement des eaux et bien connu pour ses possibilités de déstabiliser et d'agréger les colloïdes. Il y a différents mécanismes impliqués dans un procédé de coagulation, y compris la compression ionique de couche, l'adsorption, la neutralisation des charges, et la formation de pont inter-particulaires entraînant leur coagulation (F.M. Menezes et al, 1996). Les mécanismes sont très importants dans la formation de floccs de la suspension solide, qui pourraient être facilement arrangés et finalement enlevés.

Dans les systèmes de traitement des eaux conventionnels, les coagulants tels que le chlorure d'aluminium, le sulfate ferreux, le sulfate d'aluminium, le chlorure de fer et la chaux hydratée sont largement utilisés; en raison de leur efficacité, bon marché, facile à manipuler et de leur disponibilité (J.K. Edzwald et al, 1993). Parmi les coagulants disponibles, l'aluminium, sulfate d'aluminium, poly- aluminium de chlorure (PAC) sont les coagulant les plus intensivement utilisés dans les processus de traitement par coagulation (N.Z. Al-Mutairi et al, 2004; M. Kevin et al 2004). L'utilisation de ces coagulants sont habituellement surdosés, afin d'assurer l'efficacité de la coagulation (H. chihpin et al, 1996 ; R.P. Jill et al, 1999).

Cependant, ces derniers temps on ne cesse de s'interroger sur l'effet menaçant de l'utilisation de ces coagulants sur l'environnement et la santé. Ces coagulants créent les boues activées dangereuses qui contiennent l'aluminium résiduel, dans lequel peut causer des effets secondaires une fois déchargé dans le cours d'eau ouvert (F.W. Pontius et al, 2000).

Des études ont prouvé que la prise de grande quantité d'aluminium peut causer des maladies telles que la maladie d'Alzheimer (F.W. Pontius et al, 2000). C'est devenu une nécessité de développer un coagulant moins ou pas dangereux pour l'environnement et plus efficace qui a un potentiel semblable que celui des coagulants en aluminium et plus économique. Par conséquent, plusieurs polyélectrolytes naturels sont proposés, entre autres le chitosane a été mis en essai pour le traitement de clarification. Le chitosane (N-acétyle-D-glucosamine) est un polysaccharide semblable à la cellulose, issu d'un traitement alcalin (la déacetylation)

de la chitine (A.L. ahmed et al, 2006). La chitine est largement distribuée dans la nature marine, on la trouve dans la carapace des insectes, les levures, les mycètes et les exosquelettes des crustacés (R.A.A. Muzarelli et al 1977).

Le chitosane constitue un matériel approprié de ressource de coagulant, en raison de ses excellentes propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la propriété d'adsorption, la capacité de floculation, la polyelectrolyticité et ses possibilités de régénération après plusieurs applications (N.V.Ravi Kumar Majeti et al, 2000). C'est un polymère linéaire, cationique, non-toxique, avec un poids moléculaire élevé, sa densité de charge lui permet aisément d'être soluble dans des solutions acides (K. An et al, 2001).

Le chitosane a été employé pour différentes applications; dans la coagulation des particules colloïdales (R.P. Jillet al, 1999), comme coagulant pour les solides en suspension dans les installations de transformation des produits alimentaires (A. Pinotti et al, 2001), dans le traitement des effluents d'usine de caoutchouc (J.J. Mohd et al, 1995), comme un chélateur des métaux lourds (B. Sandhya et al, 2003). Le chitosane n'est pas un produit menaçant la santé humaine du fait qu'il soit biodégradable et c'est un biopolymère (Chihpin Huang et al, 1999).

Dans le cadre d'une recherche globale visant à l'amélioration de la chaîne de traitement, nous nous sommes particulièrement intéressés au traitement de clarification qui consiste en une coagulation-floculation utilisant le chitosane.

Ce travail de recherche est composé de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les eaux de surfaces. Les différentes théories sur le traitement des eaux par les techniques classiques (Coagulation - Floculation) sont citées dans le second chapitre. Le troisième chapitre concerne des généralités sur la chitine et le chitosane. Le quatrième chapitre est consacré aux matériels et méthodes. Enfin, les résultats que nous avons obtenus ainsi que leurs interprétations sont exposés dans le dernier chapitre.

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

CHAPITRE I

*LES EAUX DE
SURFACE*

I-1. DEFINITION :

Ce terme englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface du continent. Elles ont pour origine, soit des nappes profondes dont l'immergence constitue une source de ruisseau, de rivière, soit les eaux de ruissellement, Ces eaux se rassemblent en cours d'eau, caractérisés par une surface de contact eau -atmosphère toujours en mouvement et une atmosphère toujours en mouvement et une vitesse de circulation appréciable. Elles peuvent se trouver stockées en réserves naturelles (lacs) ou artificielles (retenues, barrages), caractérisées par une surface d'échange eau-atmosphère quasiment immobile, une profondeur qui peut être importante et un temps de séjours appréciable (DEGREMENT, 1978)

I - 2. CARACTERISTIQUES GENERALES :

La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par l'eau durant son parcours dans l'ensemble des bassins versants. Au cours de son cheminement, l'eau dissout les différents éléments constitutifs des terrains, par échange à la surface eau-atmosphère, Ces eaux se chargent en gaz dissous (oxygène, azote, gaz carbonique).

Dans le tableau (I-1), sont données les éléments caractéristiques des eaux de surface, en général, toutefois, il est bon de noter les principaux points partagés par ces eaux :

1. Présence quasi générale de gaz dissous; en particulier l'oxygène.
2. Concentration importante en matière en suspension, tout au moins pour les eaux courantes. Ces matières en suspension sont très diverses allant des particules colloïdales aux éléments figurés entraînés par les rivières en cas d'augmentation importante du débit, dans le cas des eaux de barrage, le temps de séjour provoque une décantation naturelle des éléments les plus grossiers: la turbidité résiduelle est alors colloïdale.
3. Présence de matières organiques d'origine naturelle provenant de la décomposition des organismes végétaux ou animaux vivants à la surface du bassin versant ou dans la rivière et qui se décomposent après leur mort (végétaux, animaux).
4. Présence de plancton: les eaux de surface sont le siège d'un développement important de phytoplancton (algues,...) et zooplancton dans certaines conditions,

une vie aquatique intense peut se développer: développement de végétaux macrophytes.

5. Variations journalières (différence de température d'ensoleillement) ou saisonnières: variations climatiques (température, fonte des neiges), de végétation (chute de feuilles). Elles peuvent être aléatoires: pluies soudaines, orages, pollution accidentelles, dans les retenues d'eau de surface, la qualité de l'eau varie de la surface de l'eau jusqu'au fond de la retenue (O₂, Fe, Mn, oxydabilité, plancton). Le profil de chacun de ces paramètres varie lui-même en fonction des périodes de l'année.

Tableau (I-1) : Eléments caractéristiques des eaux de surface (DEGREMONT, 1978)

Caractéristique (s)	Eaux de surface
Température	Variable suivant saison
turbidité, MES, (vraies ou colloïdales)	variable parfois élevée
Couleur	liée surtout au MES (argiles, algues.) sauf dans les eaux très douces et arides (acides humiques).
Minéralisation globale	variable en fonction des terrains, des précipitations, des rejets
* Fe et Mn divalents (à l'état dissous)	généralement absents, sauf en profondeur des pièces d'eau en état d'eutrophisation
CO ₂ dissous	généralement absent
H ₂ S	généralement absent
NH ₄	présent seulement dans les eaux polluées
Nitrates	peu abondants en général
Silice	teneur en général modérée
Micropolluants minéraux et organiques	présents dans les eaux des pays développés mais susceptibles de disparaître rapidement après suppression de la source
Eléments vivants	Bactéries (dont certaines pathogènes), virus, plancton, animal et végétal.
Solvants chlorés	rarement présents
Caractère eutrophe	Fréquent accentué par les températures élevées
O ₂ dissous	le plus souvent on voisine de la saturation absent dans le cas d'eaux très polluées.

I – 3. POTABILITE DES EAUX DE SURFACE

Les eaux de surface sont rarement potables sans aucun traitement. Autre que les éléments signalés (tableau I-2), les eaux de surface sont généralement polluées bactériologiquement. De plus, elles peuvent présenter plusieurs pollutions (CRYIL GOMELLA et HENRI GUERRE, 1987):

- *d'origine urbaine*: les rejets provenant de la collecte des ERU (métabolisme de l'homme, confort domestique), après leur traitement en station d'épuration.
- *d'origine industrielle*: polluants et micropolluants organiques (hydrocarbures, solvants, produits de synthèse, phénols) ou inorganiques (métaux lourds, ammoniacque, produits toxiques).
- *d'origine agricole*: engrais et produits pesticides ou herbicides entraînés par les eaux de pluies et le ruissellement, rejets organiques dus à la présence d'élevages importants.

Dans tous les cas, l'eau mise à la disposition du consommateur dans le réseau de distribution doit être traitée, même si l'homme n'en consomme directement qu'une faible proportion. Elle doit répondre à la réglementation de la qualité de l'eau potable. Il est nécessaire de traiter l'eau, chaque fois que l'un des paramètres analytiques est supérieur aux normes en vigueur dans le pays considéré (CRYIL GOMELLA et HENRI GUERRE, 1987 ; A.MAUREL, 1986).

L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) établit pour chaque paramètre des recommandations qui doivent être adaptées dans chaque pays, en fonction de l'état sanitaire et des considérations économiques de ce pays, pour aboutir aux normes réglementaires nationales (tableau I-3).

Le choix de l'eau à traiter avant distribution dépend de plusieurs facteurs pour chacune des ressources dont on dispose : eau souterraine, eau de surface courante ou stockées. On évalue :

a) La quantité : La source doit être capable de fournir, en toute circonstance, la quantité d'eau nécessaire. Dans les pays à précipitations très variables, il peut être nécessaire de prévoir un barrage pour retenir pendant les périodes de pluies la quantité dont on aura besoin en période sèche.

b) La qualité : La qualité de l'eau brute dont on dispose doit être compatible avec la législation en vigueur dans certains pays. Il faut déterminer par conséquent le procédé de traitement le mieux adapté pour potabiliser cette eau. Ce procédé doit être évalué en tenant compte de la variabilité de la qualité de l'eau au cours des années précédentes (variations journalières, saisonnières, climatiques) et des variations potentielles que l'on peut supposer pour le futur (construction d'un barrage, par exemple).

c) L'économie : Il faut ensuite comparer les coûts d'investissements et de fonctionnement relatifs à chacune des ressources disponibles, pour assurer, à la fois la qualité et la quantité de l'eau à distribuer: stockage et transport de l'eau brute, traitement de l'eau: stockage et traitement de l'eau traitée.

Tableau (I-2) : Présentation des normes algériennes

PARAMETRE PHYSICO- CHIMIQUES	Normes	MINERALISATION GLOBALE	Normes
pH	6,5 - 8,5	Calcium	mq/l 200
Conductivité μ S/cm	2800	Magnésium	mq/l 150
		Sodium	mg/l 200
Turbidité NTU	5	Potassium	mq/l 20
Température °C	25	Chlorure	mq/l 500
Oxygène dissous mg/l	8	Sulfate	mq/l 400
Résidu à 105°C mg/l	2000	Dureté T TH (mqCaCO ₃ /l Carbonates)	mq/l 500
PARAMETRE DE POLLUTION	Normes NA6360	ELEMENTS INDISIRABLES	Normes NA6360
Ammonium	0,5	Fer total	mq/l Fer II 0,3
Nitrites	0,1	Fer II	0,3
Nitrates	50	Manganèse	0,5
O-Phosphate	0,5	Aluminium Al	0,2
Matière oxydable	3		
ANALYSES FINES	Normes NA6360	PARAMETRES BACTERIOLOGIQUE	JON°35 27/05/98
Fluor mg/l	0,3- 2	Col i formes totaux	UFC/100ml 0
Nickel Ni mg/l	0,01	Coliformes fécaux	UFC/100ml 0
Cadmium cd mg/l	0.01	Streptocoques fécaux	UFC/100ml 0
Plomb Pb mg/l	0.05		
Chrome Cr mg/l	0,05		
Cuivre Cu mg/l	0,05		

I – 4. PRINCIPAUX TYPES D'ANALYSES

L'analyse est indispensable à l'élaboration d'un projet d'installation de traitement des eaux ainsi que pour le contrôle de son fonctionnement et l'appréciation de la qualité de l'eau traitée (sortie station, réseau, milieu naturel). Les progrès incessants des techniques analytiques permettant d'améliorer la connaissance des constituants des eaux et de leurs effets.

Toutes les eaux destinées à la consommation humaine doivent faire l'objet de plusieurs traitements préalables :

- traitement de désinfection destiné à traiter les eaux contre la présence d'éventuels germes pathogènes (traitement au chlore gazeux ou à l'hypochlorite de sodium. (Tableau I-2)
- traitement physico-chimique destiné à corriger les qualités physico-chimiques de l'eau. Ce traitement est nécessaire lorsque l'eau distribuée provient d'un barrage (Tableau I-3).

Tableau (I-3) : Types d'analyses bactériologiques (Marie Antoinette, 1984)

Réduite (B1)	Sommaire (B2)	Complète.
Conformes thermotolérants streptocoques fécaux	Conformes thermotolérants streptocoques Fécaux Dénombrement de bactéries aérosols revivifiables à 22°C et 37°C.	Conformes thermotolérants fécaux Conformes Dénombrement des bactéries aérobies revivifiables à 22° et 37°C. spores de bactéries anaérobies sulfitoréductrices.

I - 5. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE :(DEGREMONT, 1989 ; Marie Antoinette, 1984 ; Afnor)

Afin d'évaluer l'efficacité du traitement de l'eau de surface, il est nécessaire d'effectuer des analyses avant et après le traitement, puis de comparer ces résultats parallèlement, on se reportera aux valeurs des normes de probabilité établi par les organismes d'hygiène et de sécurité afin, de conclure sur le traitement les analyses qu'on doit faire concernant les paramètres suivants :

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

2 - La turbidité_: Elle représente les matières colloïdales d'origine organique ou minérale. La turbidité doit être faible, pour permettre ainsi une meilleure désinfection de l'eau, et une élimination de tous polluants absorbés sur les matières en suspension. Par ailleurs, elle évite tout dépôt dans le réseau de distribution d'eau potable dans le cas contraire elle cause un rejet de la par de l'utilisateur.

3 - La couleur_: Elle est dure à la présence de matière organique dissoute ou colloïdales (substance humique) et d'impureté minérale (Fer), son élimination rend l'eau agréable à boire et s'accompagne de élimination de certaines matières organiques indésirables.

4- Le pH_: Il doit être compris entre 6,5 et 8,5 car 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.

5 - Les chlorures_: Ils peuvent contribuer à la formation de produits dangereux tels que les trihalométhanes. De ce fait, leur teneur doit être la plus faible.

6 - Les nitrates : Ils doivent être éliminés, car ils affectent la santé du consommateur, par exemple, Ils sont à l'origine de méthémoglobinémie des nourrissons.

7 - Les métaux : Ils sont à l'origine d'une coloration et de dépôts dans les réseaux et des corrosions peuvent en résulter. De plus ils affectent la qualité leptique de l'eau et de ce fait leur teneur doit être très faible.

8 - L'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 a certaines bactéries de proliférer dans les réseaux.

9 - La dureté : Ce paramètre indique principalement la teneur des ions calcium et magnésium pour la forte valeur, la dureté peut causer des problèmes au consommateur. Un entartrage des canalisations peut aussi avoir lieu, et il serait dû au phénomène de précipitation.

Par ailleurs, la dureté ne doit pas être trop faible, car une corrosion peut avoir lieu dans le réseau. De plus les éléments décrivant ce paramètre sont indispensables à la nutrition des êtres humains.

10 - La demande biologique en oxygène (DBO_5) : 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, et, de ce fait, il doit avoir la plus faible valeur possible.

11 - La 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 qui doivent être éliminés.

12 - Les germes : Ils concernent surtout les espèces tels que les Coliformes totaux et fécaux et les streptocoques fécaux qui sont d'origine fécale, leur élimination doit être certaine, car ils peuvent causer des maladies graves.

Tableau (I - 4) : Types d'analyses physico-chimiques (Marie Antoinette, 1984)

	Analyses physicochimiques réduites (c1)	Analyse physico-chimiques (c2)	Analyse physico chimiques complètes (c3)	Analyse physico- chimiques particulières		
				C4 a	c4 b	c4 c
Paramètre organoliptique.	Aspect (qualitatif) odeur, saveur, couleur , turbidité	Aspect (qualitatif) odeur, saveur, couleur turbidité	Aspect (quantitatif)odeur, saveur, couleur turbidité.			
Paramètres physico-chimiques structure naturelle des eaux	pH conductivité	Température, ph conductivité, vitrés 3 paramètres parmi les paramètres suivants : nitrites ammonium, chlorures, sulfates , oxydabilité au kmn04 , titre alcalimétrique trique complet ou dureté totale.	Température ph, conductivité, chlorures, sulfates , silice calcium, magnésium, sodium, potassium, aluminium , oxygène dissous, anhydride carbonique libre carbonates, hydrogénocarbonates .			
Paramètres concernant les substances instables	Chlore résiduel ou tout autre paramètre représentatif du traitement de désinfection.	Chlore résiduel ou tout autre paramètre représentatif du traitement de désinfection	Nitrates , nitrites, ammonium, oxydabilité en milieu acide , hydrogène sulfuré fer cuivre , zinc,manganèse,phosphore , fluor, chlore	Azote kjeldhal hydrocarbures dissous agents de surface indice phénol.	Fer cuivre zinc	
Paramètres concernant les substances toxiques.					Cadmium plomb, hydrocarbures polycycliques aromatiques	Arsenic cyanure chromes mercure s élénium
Autres paramètres						Pesticides composés organohalogènes gènes volatils

I – 6. TRAITEMENT DES EAUX : (DEGREMENT, 1978 ; GOMELLA et GUERRE, 1978)

Pour épurer l'eau, il faut généralement combiner plusieurs traitements élémentaires dont les bases peuvent être physiques, chimiques ou biologiques. Plusieurs principes peuvent être mis en œuvre pour chaque étape selon le but recherché. Les plus importants d'entre eux vont être examinés successivement :

- Traitement préliminaire (prétraitement) :

Les eaux doivent subir un prétraitement pour les débarrasser de grande quantité possible des matières qui peuvent gêner le traitement ultérieur. Ce procédé regroupe les opérations suivantes :

-  Dégrillage : pour éliminer les matières solides volumineuses.
-  Dilacération : qui a pour but de désintégrer les matières solides charriées par l'eau.
-  Dessablage : pour éliminer les matières solides fines.
-  Débourbage : une pré-décantation dont le but est d'éliminer des sables fins et le plus possible de limons.
-  Dégraissage, Déshuilage : pour éliminer les matières grasses.
-  Tamisage.

- Traitement primaire :

Ce type de traitement est utilisé pour éliminer les matières qui peuvent avoir un effet néfaste sur le fonctionnement de la station. Selon les caractéristiques de l'effluent. Le traitement primaire peut comprendre les opérations suivantes :

-  Décantation pour éliminer les matières decantables.
-  Coagulation-floculation : pour éliminer les matières colloïdales.
-  Précipitation chimiques : pour éliminer certaines matières chimiques.

- Traitement secondaire :

Il représente toutes les méthodes biologiques permettant d'éliminer de 80% à 98% des matières organiques biodégradables (MES, DBO₅, DCO, turbidités,...). Le traitement biologique comporte une des opérations suivantes :

- ✚ Procédé à boues activées.
- ✚ Disques biologiques.
- ✚ Filtres biologiques (biofiltres).
- ✚ Epanchage.
- ✚ Lagunage.

- Traitement tertiaire :

Ce type de traitement regroupe toutes les opérations qui complètent les traitements précédents. Il est effectuée pour :

- ✚ La réduction de la matière organique.
- ✚ La réduction de la matière fertilisante par la dénitrification et la déphosphoration.
- ✚ La réduction des matières toxiques : il s'agit essentiellement de germes pathogène.

Ce traitement comporte les opérations suivantes :

- ✚ Filtration et adsorption.
- ✚ Désinfection.
- ✚ Séparation par membranes.
- ✚ Echange d'ions.
- ✚ Electrodialyse.

- Traitement des boues :

Les boues séparées lors des décantations primaires et secondaires contiennent des matières organiques qui vont subir une fermentation acide avec production d'odeurs putrides. Comme elles peuvent contenir des déchets toxiques. Tel que les métaux lourds. Il est donc nécessaire de les traiter avant leur rejet dans le milieu naturel.

Chapitre II

La coagulation floculation

II-1 NATURE DES PARTICULES PRESENTES DANS L'EAU :

L'eau absolument pure n'existe pas dans la nature. Les eaux non traitées, dites brutes, contiennent de nombreuses substances d'origine naturelle, ou provenant de l'activité humaine (dans la mesure où l'activité humaine peut ne pas être naturelle...). Les substances présentes dans les eaux naturelles sont soit en solution vraie, soit en suspension colloïdale, soit en suspension plus ou moins fine. (Mayet, 1994 ; Tardat-Henry & Beaudry, 1992).

L'eau naturelle suit un cycle : évaporation de l'eau de mer et de l'eau douce, précipitations (pluie, neige, etc.), infiltration et/ou ruissellement, écoulement par les rivières puis les fleuves, et retour à la mer. Au cours de ce cycle, l'eau se charge de différentes substances :

- gaz et fumées, dissous lors des précipitations (surtout au-dessus des zones urbaines) ;
- gaz, minéraux et sels minéraux, substances organiques et organismes vivants (algues, bactéries, etc.) lors des infiltrations et des ruissellements, ainsi que lors de l'écoulement en rivière ou fleuve.

Les pollutions (atmosphérique, des sols et des rivières) contribuent par ailleurs à augmenter la quantité de substances présentes dans l'eau naturelle.

La nature d'une eau naturelle va varier selon le lieu où l'on se trouve. De plus, les conditions météorologiques d'une région donnée vont influencer sur la qualité de son eau (concentrations plus élevées par temps sec, eaux plus boueuses par mauvais temps, etc.). De la même manière, la nature de l'eau va varier de façon saisonnière.

L'eau naturelle contient à la fois des substances en solution vraie (dissoutes), des matières en suspension grossière sédimentables, et des substances en suspension colloïdale. Ces dernières sont beaucoup plus difficiles à déstabiliser et donc à éliminer.

Nous pouvons les regrouper en trois catégories :

a) Particules en dispersion : Une dispersion contient un ensemble de particules supramoléculaires gênant le passage de la lumière au sein de la phase liquide. Une dispersion est retenue par les filtres. Parmi les dispersions, on peut citer les suspensions et les émulsions. La taille des particules excède alors 500 ou 1000 nm. Une émulsion est le mélange de deux liquides non miscibles.

Les substances en suspension déterminent la turbidité. Ces matières sont décantables naturellement où peuvent être retenues par filtration. Leurs origines et leurs dimensions sont très variées (J.P. Beaudry, 1984) (voir figure II.1).

b) Particules dissoutes : (moins de quelques nanomètres) ce sont généralement des cations ou des anions. Une partie de la matière organique est également sous forme dissoute. On trouve aussi des gaz (O_2 , CO_2 , $H_2S...$).

Entre autres propriétés caractéristiques, une telle solution est limpide et traverse les filtres les plus fins sans séparation. La taille des particules dissoutes (molécules ou ions) va de 0,1 à quelques nanomètres

c) Particules colloïdales : Ce sont des éléments présents dans l'eau dans un état intermédiaire entre l'état dissous et l'état solide. Il s'agit de très petites particules solides, invisibles à l'œil nu, dotées à leur surface, de charges électriques qui se repoussent les unes les autres, les maintiennent en suspension, et déterminent aussi la turbidité. (Dégrément, 1978),(J.P. Beaudry, 1984).

Un système colloïdal contient des particules constituées soit d'agrégats de particules élémentaires, soit de macromolécules. Les particules renferment généralement également des charges électriques (dues à la présence de groupements ionisables, ou à l'adsorption d'ions étrangers contenus dans la solution). Leur taille va de quelques nanomètres à 500 nm environ. De ce fait, les systèmes colloïdaux présentent des propriétés optiques, cinétiques et électriques particulières.

II-2 LA COAGULATION :

La coagulation réside dans la formation de particules discrètes aisément séparables de l'eau ou moyen de la sédimentation et de la filtration .Elle vise les particules colloïdales et les suspensions fines, mais également des substances dissoutes ou de grosses molécules hydrophiles en dispersion stable, c'est particules dont les dimensions sont comprises entre 1 nm à 1 μm ne se décantant pas spontanément (Dégrément, 1978).

Le tableau II -1 : Illustre la diminution de la vitesse de décantation avec celle du diamètre de la particule (Dégrément, 1978).

Le but de la clarification des eaux est l'élimination de ces particules fines indésirables qui confèrent à l'eau des apparences troubles ainsi que des odeurs désagréables pour ce faire, on a eu recours aux procédés physico - chimiques pour modifier l'état initial des corps présents dans l'eau et créer des conditions favorables à leur décantation, d'où la technique de la coagulation floculation.

Tableau II -1 Temps de décantation libre en fonction du diamètre de la particule (Dégrément, 1978)

Diamètre de la substance (μm)	Type de substance	Temps de décantation (1 m à 15°C)
10^{-4}	Gravier	1 s
10	Argile	2 heures
1	Bactérie	3 jours
$10^{-1} - 10^{-3}$	Colloïdes	plusieurs années

La coagulation- floculation ; son action est double, en effet elle permet à la fois l'élimination des matières en suspension, colloïdales et aussi d'une partie de la matière organique par adsorption sur le floc. Ce traitement se décompose en 3 étapes successives (C.J. Kuu et al, 1988)

a) la coagulation : proprement dite qui consiste à déstabiliser les particules par action de réactifs spécifiques sans une agitation vive. Dans cette étape il va y avoir neutralisation ou diminution de charges électrique de la particule et a favoriser la rapprochement des particules. La floculation est alors déjà amorcée et la frontière entre les deux étapes relativement arbitraire. (M.T. Henry, 1984).

b) la floculation : Sous l'agitation lente Les particules déstabilisées ont tendance à s'agglomérer (formation de floc). Le taux d'agglomération des particules dépend de la probabilité des contacts et de l'efficacité de ces derniers. La floculation a pour but d'augmenter la probabilité de contact entre les particules et est imputable :

- au mouvement brownien des particules (floculation péricinétique).
 - au déplacement d'une partie du fluide (floculation ortho cinétique)
- (Dégrément, 1978).

c) La décantation : Afin de séparer les floes et le surnageant clair.

STUMM et MORGAN (1981) réservent le terme "coagulation" aux agrégations dues à des électrolytes et celui de "floculation" à une agrégation par polymères, ces définitions sont adoptées depuis par la communauté scientifique.

II-3 MODE DE DESTABILISATION DES PARTICULES :

II-3-1 Coagulation électrostatique (Potentiel Zeta) :

a) Double couche : les particules sont souvent chargées négativement dans la nature, dont l'origine peut être :

- adsorption d'ions, préférentiellement des anions
- ionisation de groupes chimiques à la paroi de la particule
- ions formés par réaction entre la particule et le liquide.

Autour d'une particule chargée, les charges électriques se répartissent en deux couches :

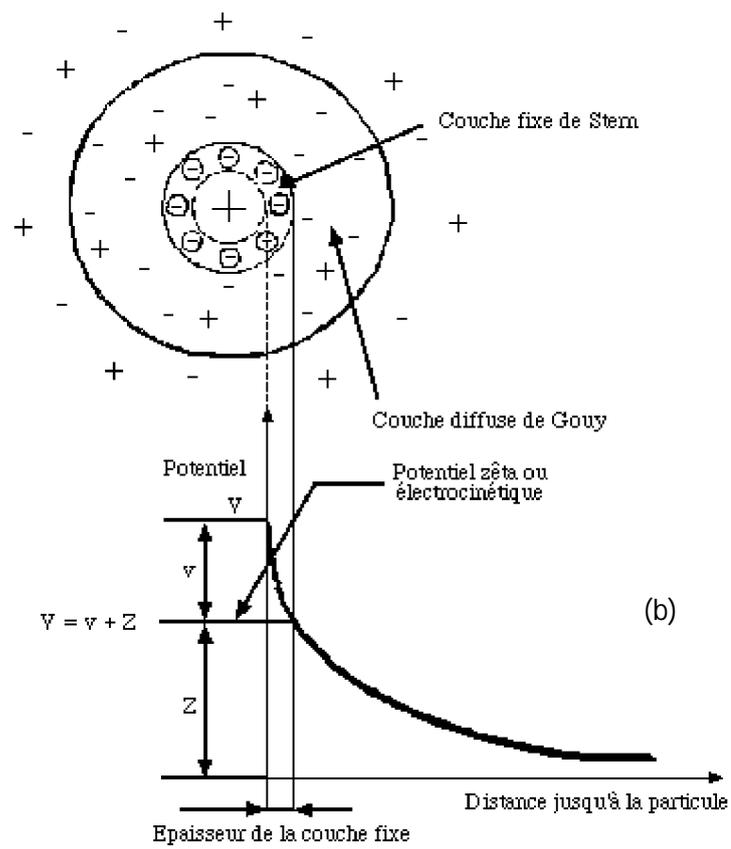
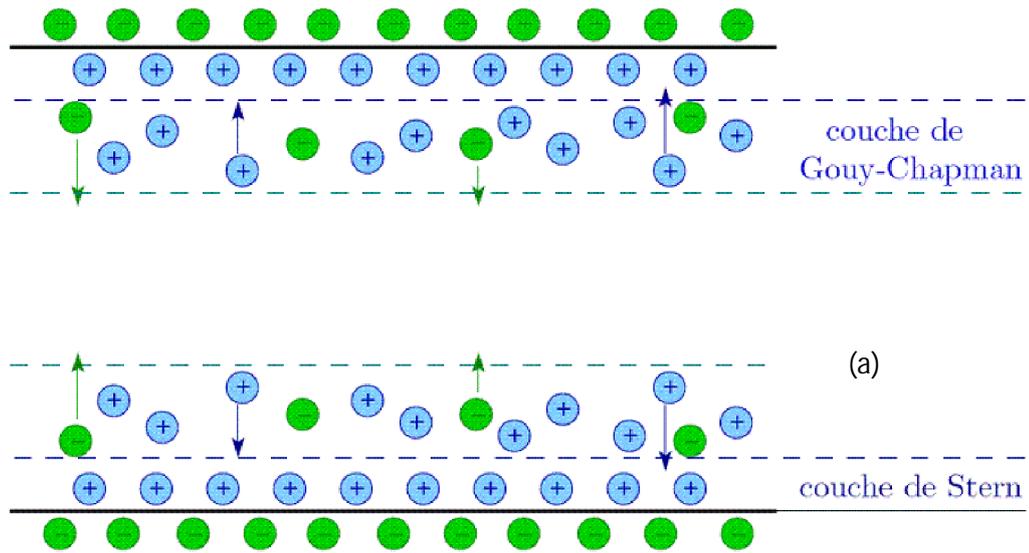
- une couche fixe d'ions de signe contraire à celui de la particule, appelée couche de Stern
- une couche diffuse de contre ions se raréfiant avec la distance, déformable et mobile, c'est la couche de GOUY.

b) Potentiel Zêta :

Le colloïde se déplace avec une partie de sa double couche. Cette couche, liée au colloïde correspond à la couche d'adsorption de la théorie de Stern. Le colloïde se caractérise par deux potentiels

- E : potentiel à la surface de colloïde ou potentiel thermodynamique (NERNST).
- v : potentiel à la surface du plan de cisaillement ou potentiel électrocinétique

Le potentiel Zêta ζ régit le déplacement des colloïde et leur interaction mutuelle. L'électrophorèse permet de le définir : quand une particule est soumise à un champ électrique elle atteint presque instantanément une vitesse telle qu'un équilibre s'établit entre la force électrique d'attraction et la force de frottement dû à la viscosité du milieu. Le calcul conduit à la relation suivante entre la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta :



Figure(II-1) Schéma figurant la double couche ionique(a,b)

$$m_e = \frac{\epsilon Z}{k\eta} \quad (\text{Eq.2.1})$$

avec :

m_e : mobilité électrophorétique

η : viscosité dynamique

ϵ : constante diélectrique du milieu

k : 4 ou 5 Suivant les hypothèses

Des particules ayant le même potentiel électrocinétique Zêta possèdent la même mobilité électrophorétique indépendamment de leur diamètre. L'appareil permettant la mesure du potentiel électrocinétique et le zétamètre.

Une propriété importante des colloïdes est leur sensibilité de certains corps porteurs des charges électriques de signe opposé. L'apparition de la coalescence permettant l'action des forces gravitaires conduit à une séparation par sédimentation. Cette réstabilisation des forces électrostatiques est appelée floculation.

La floculation peut être également obtenue par l'introduction de colloïdes de charges opposées ou par des corps modifiant les teneurs en ions m^+ OH^- de l'eau, la floculation peut être indirectement obtenue par une destruction chimique ou physique de la structure intime des colloïdes protecteurs. C'est pourquoi on constate une coalescence et une précipitation dans certains cas sous l'effet du froid (gel) d'une chaleur élevée (ébullition) ou de certains oxydants (ozone)

II-3-2 Coagulation par adsorption d'ions :

La coagulation adsorptive est plus efficace que la coagulation électrostatique, l'adsorption peut coaguler une suspension par un réactif de même charge (argile et polyacrilamide). La dose du coagulant obéit à une relation stoechiométrique, tout excès mène à la réstabilisation de la suspension (N. Qureshi et al, 1985).

II-3-3 Floculation par adsorption des polyélectrolytes :

C'est un cas particulier de la coagulation par adsorption d'ions, le coagulant peut être un polyélectrolyte ou une macromolécule. Trois cas de figures pouvant se présenter :

1. déstabilisation par adsorption :
2. flocculation par pendage :
3. restabilisation par surdosage :

Etant donné leur prix élevé, les polyélectrolytes sont utilisés comme adjuvant de flocculation, pour compléter le travail du coagulant. La faible dose mise en oeuvre nécessite un mélange éclair, trop d'agitation, nuit généralement la formation : interparticulaire et favorise l'enrobage simple.

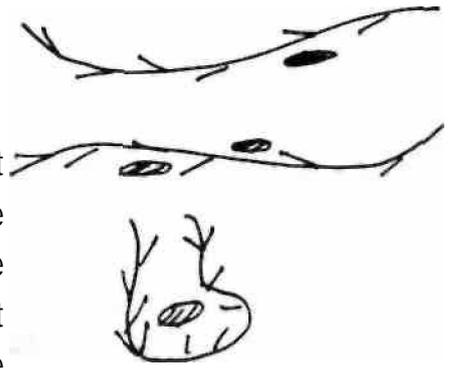


Figure N° II-2 Flocculation par adsorption sur polyélectrolytes

II-3-5 Coagulation par entraînement :

Ce mode de coagulation concerne les suspensions très diluées, dans ce cas les conditions cinétiques pour la coagulation sont défavorables à cause du nombre réduit de chocs entre particule.

Les particules sont captées et entraînées dans un précipité de formation rapide. Parfois, il est plus intéressant de charger artificiellement la suspension à flocculer par un colloïde négatif à grande surface, qu'on appelle adjuvant de flocculation, dont les plus connus sont : la bentonite, et la silice activée.

II. 6. COAGULANTS ET ADJUVANTS : (J.J. Haarhoff, 1988)

Les coagulants utilisés pour le traitement des eaux destinés à l'alimentation doivent :

- être peu coûteux
- être totalement inoffensifs par eux mêmes et par les produits qu'ils forment
- pouvoir être mis en oeuvre aisément
- pouvoir être dispersés sans difficulté
- avoir un pouvoir flocculant vis à vis des colloïdes hydrophiles
- avoir par eux mêmes leur produit, un pouvoir agglomérant vis à vis des particules en suspension, de préférence adsorbant vis à vis des matières organiques.
- Conduire à la formation d'agglomérats lourds suffisamment cohérents pour résister sans être détruits à la turbulence résultant de l'écoulement des eaux dans les ouvrages de traitement.

Peu de corps répondent simultanément à toutes ces conditions ce sont :

a) Les coagulants :

Ce sont des produits qui neutralisent la charge de surface des matières en suspension. Les composés les plus fréquemment utilisés sont des minéraux, les sels de fer et d'alumine et ce pour des raisons économiques, cependant, le sulfate d'aluminium reste le coagulant le plus répandu dans le traitement des eaux potables.

b) Les flocculants :

Il s'agit d'un produit susceptible de former des ponts interparticulaires, conduisant à l'agglomération des flocons et la capture des fines particules parmi les flocculants utilisés en site : la silice activée, les polymères organiques, les polyélectrolytes anioniques et cationiques.

Dans le traitement des eaux destinés à l'alimentation il est important de se référer à la législation, car l'emploi des flocculants organique est réglementé, chaque pays publie une liste des produits autorisés.

Le tableau (II-2) suivant résume les caractéristiques principales des coagulants les plus fréquents.

Tableau : II-2 Les principales caractéristiques des coagulants (Dégrément, 1978)

Nom	Formule	Phase	prix (dollars/tonne)	quantité (g/m ³)	Remarques
Sulfate d'Aluminium	Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18 H ₂ O	solide	260 à 305	10 à 150 pour les eaux de surface 50 à 300 pour les eaux résiduaires	obtention d'une eau de très faible turbidité poudre irritante, corrode les métaux ferreux
Aluminate de Sodium	NaAlO ₂	-	-	5 à 50 pour les eaux de surface	irritant pour les yeux et les muqueuses corrode les métaux ferreux
Chlorure ferrique	FeCl ₃ , 6 H ₂ O	solide	300 à 350	5 à 150 pour les eaux de surface 50 à 300 pour les eaux résiduaires	pour les eaux chargées en matière organique réactif acide, oxydant corrosif, dissolution exothermique
Sulfate ferrique	Fe(SO ₄) ₃ , 9 H ₂ O	solide	-	10 à 250 pour les eaux de surface	oxydant corrosif produit tachant
Sulfate ferreux	FeSO ₄ , 7 H ₂ O	solide	150	5 à 150 pour les eaux de surface 100 à 400 pour les eaux résiduaires	corrode les métaux ferreux, produit tachant conservation à T > 10°C

Adjuvants de floculation :

Généralement si la turbidité n'est pas très importante, mais supérieure à la valeur fixée par la législation on augmente la concentration de la suspension par addition d'adjuvant, afin d'augmenter le nombre de choc entre particule ce qui donnera des flocons plus gros et plus lourds.

Parmi les adjuvants de floculation utilisés, on trouve : les alginates, les amidons, les polyélectrolytes et certaine argile colloïdale : la bentonite Elle a pour but la déstabilisation des colloïdes et l'agglomération des particules fines en suspension. Elle agit également par adsorption sur les substances dissoutes et les grosses molécules organiques hydrophiles en suspension stable, elle est utilisée pour la clarification, la décoloration, l'agglomération des précipités résultants d'un adoucissement calco-sodique, l'amélioration des goûts et odeurs.

II.4 MODELISATION DE LA COAGULATION-FLOCCULATION

Modèles à base déterministe

En toute logique, la floculation va dépendre en premier lieu de la fréquence des collisions entre particules. Ces collisions sont occasionnées par deux phénomènes bien distincts (STUMM et MORGAN, 1981) qui sont :

- le mouvement brownien, qui est un mouvement aléatoire d'origine thermique;
- le déplacement différentiel des particules les unes par rapport aux autres, qui est causé à la fois par le cisaillement du fluide et par l'hétérogénéité des vitesses de sédimentation.

De nombreuses études sur les cinétiques de floculation ont été réalisées. Les modèles proposés découlent en général des travaux de Von SMOLUCHOWSKI réalisé en 1917 (FITCH, 1979; STUMM et MORGAN, 81 et ALAERTS et Van HAUTE, 1981) et sont entièrement déterministes pour des cas simples (suspension homogène de particules sphériques par exemple). Le modèle général décrit la floculation comme une réaction de second ordre de type :

$$-\frac{dN}{dt} = k.N^2 \quad (\text{Eq.2.2})$$

avec : N = nombre de particules total en suspension

k = constante cinétique

Par exemple, pour une suspension homogène de sphères, la réaction de floculation due au mouvement brownien :

$$-\frac{dN}{N} = \alpha_p \frac{4k_B T}{3\eta} N^2 \quad (\text{Eq.2.3})$$

avec : N = nombre de particules total en suspension
 α_p = efficacité des collisions (fraction de collision conduisant à une agglomération permanente)
 k_B = constante de BOLTZMANN ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.k⁻¹)
 T = température absolue (°K)
 η = viscosité absolue (N.cm².s)

Pour la même suspension dans un champ de vitesse à gradient constant, la réaction de floculation due au cisaillement aura pour expression (STUMM et MORGAN, 1981) :

$$-\frac{dN}{N} = \frac{4}{3} \alpha_0 G \Phi_p^3 N^2 \quad (\text{Eq. 2.4})$$

avec : α_0 = efficacité des collisions
 G = gradient de vitesse (s⁻¹)
 Φ_p = diamètre des particules (m)

Le rapport des équations (2.3) et (2.4) montre que la floculation par diffusion brownienne devient négligeable devant le terme de cisaillement quand le diamètre des particules augmente (si, $\alpha_0 = \alpha_p$, $G = 10 \text{ s}^{-1}$ et $T = 25^\circ \text{C}$, (Eq. 2.3) = (Eq. 2.4) pour $\Phi_p = 1 \text{ mm}$).

La variation conjointe du nombre de particules et de leur taille, en simplifiant par l'hypothèse de conservation du volume de solide " Φ " (si Φ_{p0} et N_0 se réfèrent aux particules initialement présentes, $\Phi = \frac{\pi}{6} \Phi_{p0}^3 N_0$, peut conduire à une réaction du premier ordre dont l'expression générale est citée par SIGG et al (1994). Pour les systèmes naturels et d'épuration, Les auteurs introduisent un coefficient "k" non défini qui s'apparente à un facteur de forme :

$$-\frac{dN}{N} = k\alpha G \Phi N \quad (\text{Eq. 2.5})$$

avec : k = constante, $k = 4/\pi$ pour des sphères (STUMM et MORGAN, 1981)
 α = efficacité des collisions
 G = gradient de vitesse (s⁻¹)
 Φ = concentration volumique des particules (m⁻³/m⁻³)

STUMM et MORGAN (1981) donnent les ordres de grandeur suivants pour des boues quelconques : $\alpha \approx 0,05$ à $0,5$, $G \approx 50 \text{ s}^{-1}$, $\Phi > 0,001$.

ALAERTS et Van HAUTE (1981) citent des modèles issus des mêmes travaux (Von SMOLUCHOWSKI), mais adaptés à une population de floccs comprenant une partie de microflocs ou "particules primaires" (indice 1) et une partie de macroflocs ou "flocs collecteurs" (indice 2). Parmi ces modèles, nous citerons celui de HUDSON qui est similaire aux modèles cités précédemment :

$$-\frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{6} \bar{G} \alpha \Phi^3 N_2 N_1 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

avec : N_1 = nombre de particules primaires
 N_2 = nombre de floccs collecteurs
 Φ_2 = diamètre des floccs collecteurs (m)
 α = efficacité des collisions
 G = gradient de vitesse moyen (s^{-1})

Les auteurs citent également deux modèles plus complexes mettant en cause l'érosion des macroflocs : le premier provient de ARGAMAN (équation 2.7) et le deuxième de PARKER (équation 2.8).

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_1 \bar{G} N_1 - k_2 \bar{G}^2 N_2 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$-\frac{dN_1}{dt} = k_3 \bar{G} N_1 N_2 - k_4 \bar{G}^2 N_2 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

avec : N_1 = nombre de microflocs ,
 N_2 = nombre de macroflocs
 G = gradient hydraulique moyen (s^{-1})
 K_n = constantes non définies.

II.4.1 Approche physique

Dans la partie haute du décanteur, les concentrations sont suffisamment faibles pour supposer que les particules décantent isolément (FITCH, 1979; TAKACS et al, 1990). D'un point de vue physique la chute d'une particule dans un fluide est, si on néglige les forces d'accélération, la résultante d'un équilibre entre son poids apparent et la

résistance à l'avancement ou force de traînée (PROST, 1992). Le poids apparent (P_a) est lui la somme du poids de la particules et de la force d'Archimède :

$$P_a = (\rho_p - \rho_w) \cdot V_p \cdot g \quad (\text{Eq. 2.9})$$

avec : ρ_p = masse volumique de la particule (Kg/m³)

ρ_w = masse volumique du fluide (kg/m³)

V_p = volume de la particule (m³)

g = accélération de la pesanteur (m².s⁻¹)

La force de traînée (F_t) au coefficient près est le produit de la surface de maître couple (surface projetée sur un plan perpendiculaire au déplacement) par le carré de la vitesse :

$$F_t = S_p C_d \rho_w \frac{v_p^2}{2} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

avec : S_p = surface de maître couple (m)

v_p = vitesse de la particule (m.s⁻¹)

C_d = coefficient de frottement, $C_d = f(\text{Re})$.

" C_d ", le coefficient de frottement est une fonction de nombre de Reynolds de la particule, il caractérise le régime hydraulique.

$$\text{Re} = \frac{\rho_w \cdot v_p \cdot \Phi_p}{\eta_w} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

avec : η_w = viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

Φ_p = diamètre de la particule (m)

L'équation de l'équilibre des forces s'écrit alors :

$P_a - F_t$

$$\left((\rho_p - \rho_w) \cdot V_p \cdot g = S_p C_d \rho_w \frac{v_p^2}{2} \right) \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Pour les agrégats de particules, type floccs, LI et GANCZARCZYK (1992) proposent l'équation suivante :

$$(1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_w) \cdot g \cdot V_f = \Omega \cdot S_p \cdot C_d \rho_w \frac{v_f}{2} f \quad (\text{Eq. 2.13})$$

avec : ε = porosité, $\varepsilon = (\rho_p - \rho_f) / (\rho_p - \rho_w)$

ρ_f = masse volumique du floc (kg/m^3)

Ω = facteur correcteur pour les effets du flux à travers le floc

v_f = vitesse de chute du floc (m.s^{-1})

Il existe différents modèles reliant la perméabilité à la porosité. Ces modèles varient selon le type de particules primaires pour lesquels ils ont été développés (sphères ou fibres). De même, il existe plusieurs types d'expressions pour le coefficient de frottement (C_d) dérivant de différents modèles d'agglomérats, sphères poreuses pour LEE et al (1994) particules non sphériques pour LI et GANCZARCZYK (1992).

Ces deux groupes de chercheurs ont utilisé ces différents modèles pour déterminer la perméabilité du floc en fonction des diamètres. Leurs conclusions quant au modèle à utiliser ne sont pas en accord. LEE et al (1994) ont travaillé sur une population de floccs plus grande et plus large que LI et GANCZARCZYK (1992), mais avec cependant le même matériel. Les premiers émettent des réserves vis à vis du choix du modèle et soulignent la nécessité de poursuivre les expérimentations et de mesurer la perméabilité par une mesure directe.

Chapitre III

La chitine et ses dérivés

III.1- LA CHITINE :

La chitine est un produit naturel issu de la biomasse, particulièrement abondant dans les carapaces d'arthropodes. Elle a une structure cristalline et constitue un réseau de fibres organisées. Elle confère la rigidité et la résistance aux organismes qui en contiennent (P. Methacanon et al ,2002 ; Majeti et Kumar, 2000).

La chitine est un bio-polymère (Knorr 1983) de haut poids moléculaire ($1,033 \times 10^6$ à $2,53 \times 10^6$ Da), non toxique et biodégradable. C'est après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature (crustacés, mollusques, insectes et champignons). Elle a, en plus, des propriétés chimiques et biologiques exceptionnelles utilisables dans de nombreuses applications industrielles et médicales (P. Methacanon et al ,2002 ; Majeti et Kumar, 2000 ; Jeon et Kim, 2000).

III.1-1. Historique :

La chitine fut décrite en premier lieu en 1811 par le Professeur Braconnot, H. en traitant des champignons avec une base forte diluée, il isola un produit qu'il nomma « fungine ». Odier A. a découvert en 1823 la même substance qu'il renomma « chitine » du grec « kheitôn » signifiant tunique ou enveloppe. La composition chimique de la chitine (glucosamine et acide acétique) fut mise en évidence par Lebberhose, G. en 1878 et confirmée par Gilson, E. en 1894 (Kerkut et Gilbert, 1985).

III-1-2. Structure chimique :

La chitine est un copolymère constitué d'unités de répétition de deux sucres aminés : le D-glucosamine et le N-acétyl D-glucosamine, liés par des liaisons (1→4) (S. Bratskaya et al,2003 ; Tan et al, 2002) (Figure III-1). La chitine est considérée comme le dérivé acétamide de la cellulose (Figures N° III-2 et III-3).

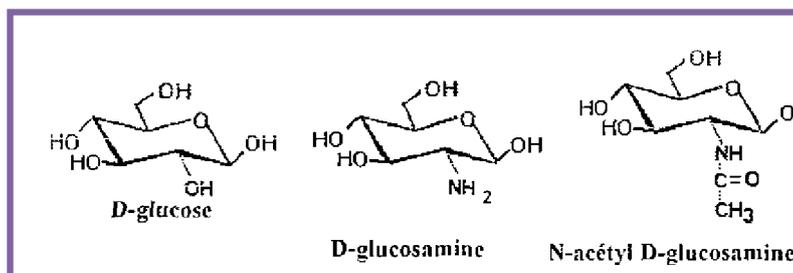


Figure (III-1): Structure du D-glucose , du D-glucosamine et du N-acétyl D-glucosamine

Les longues chaînes de chitine pouvant atteindre 500 monomères, prennent trois formes polymorphiques :

La chitine α : c'est la forme la plus abondante, la plus stable et la plus rigide des trois, elle fut proposée par Carlstrom, D. (1957), elle est formée de chaînes qui sont associées de manière antiparallèle (R. Divakaran, 2002 ; Taboada, et al. , 2003 ; Falini, et al., 2003).

Elle est surtout retrouvée dans la paroi des crustacés, mollusques, insectes et des champignons (Taboada, et al. , 2003). Elle est souvent retrouvée à l'état lié à des protéines ou des composés inorganiques (R. Divakaran et al, 2002 ; Tan et Lee, 2002 ; Hamodrakas, et al., 2002).

La chitine β : elle est supposée être moins stable que la chitine α et est formée de chaînes parallèles (Taboada, et al. . 2003 ; Falini, et al., 2003). Flexible et résistante (Tan et Lee, 2002), elle est retrouvée dans les crochets de calamars, dans les parois des diatomées et les tubes des pogonophores (R. Divakaran et al, 2002 ; Taboada, et al. , 2003).

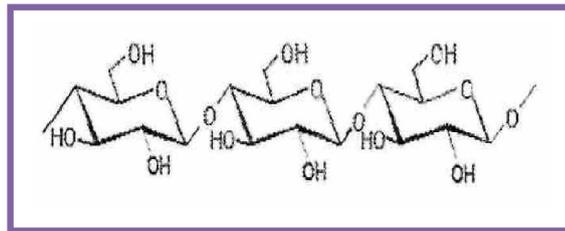


Figure (III-2): Structure de la cellulose

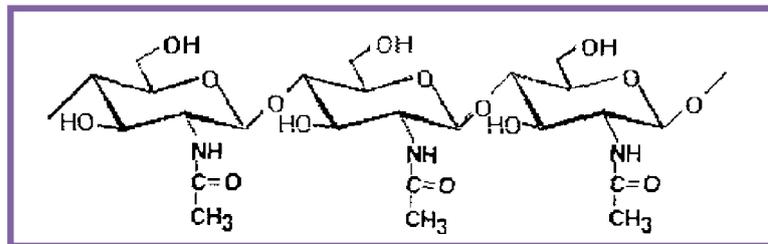


Figure (III-3): Structure de la chitine

La chitine γ : comparée aux chitines α et β , la chitine γ est plus rare. Elle est formée de chaînes parallèles et antiparallèles. Elle est flexible et résistante (R. Divakaran et al, 2002 ; Tan et Lee, 2002).

La chitine γ est essentiellement retrouvée dans les cocons des insectes (Taboada, et al., 2003) et la paroi intestinale des calamars (R. Divakaran et al, 2002 ; Tan et Lee, 2002).

La chitine a une configuration relativement rigide due à ses liaisons glycosidiques singulières. Et par conséquent, la chitine forme facilement des films torsionnables et le matériau qui en résulte a de très bonnes propriétés mécaniques (Tan et Lee, 2002).

III.1.3. Solubilité de la chitine :

A cause des fortes liaisons hydrogène intermoléculaires, la chitine a une affinité très limitée pour les solvants. La chitine α est insoluble dans la plupart des solvants. Elle est soluble dans le N,N-diméthylacétamide (DMAc) contenant 5-10% LiCl et quelques solvants fluorés tels que l'hexafluoroacétone et l'hexafluoro-2-propanol.

L'importance de cette solubilité varie selon la source de la chitine. Des mélanges de DMAc et N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) contenant 5-8% de LiCl sont fréquemment employés pour préparer des films. Le méthanol saturé avec du chlorure de calcium dihydraté, qui est un solvant pour les nylons, a été récemment utilisé pour solubiliser la chitine bien que le chlorure de calcium anhydre semble être inapproprié (P. Methacanon et al ,2002 ; R. Divakaran,2002 ; Kurita, 2001 ; Majeti et Kumar, 2000 ; Muzzarelli, et al, 2004 ; Austin, 1977).

La chitine β , contrairement à la chitine α , est caractérisée par une grande affinité pour l'eau et les solvants organiques grâce à ses faibles liaisons hydrogène intermoléculaires. La chitine γ est soluble dans l'acide formique (P. Methacanon et al ,2002 ; Kurita, 2001 ; Majeti et Kumar, 2000).

La chitine solubilisée peut être régénérée ou solidifiée grâce à un coagulant. Le choix du coagulant dépend du solvant utilisé pour la solubilisation de la chitine (Majeti et Kumar, 2000). La chitine solubilisée peut être régénérée ou solidifiée grâce à un coagulant. Le choix du coagulant dépend du solvant utilisé pour la solubilisation de la chitine (Majeti et Kumar, 2000).

III-1-4 Préparation de la chitine :

Dans la nature, la chitine est généralement associée à des protéines, des lipides, des pigments et des dépôts de calcium (CaCO_3). Pour cela la chitine doit être purifiée avant toute utilisation commerciale. Cette purification consiste en deux étapes majeures:

La déminéralisation : qui consiste en l'élimination des minéraux en utilisant un acide dilué et la déprotéinisation: qui est la séparation des protéines moyennant une base diluée ou des enzymes protéolytiques.

D'autres étapes facultatives, dépendant de la spécification d'utilisation du produit fini, peuvent être rajoutées aux étapes précédentes, telle que la décoloration pour éliminer les pigments en utilisant de l'acétone ou du peroxyde d'hydrogène (Tan et Lee, 2002).

Il existe deux méthodes pour produire de la chitine:

a) La méthode chimique :

La déminéralisation est effectuée par extraction des minéraux contenus dans les carapaces avec de l'acide chlorhydrique HCl dilué et à température ambiante. Dans cette réaction, le carbonate de calcium CaCO_3 réagit avec l'HCl pour former du chlorure de calcium soluble CaCl_2 et du dioxyde de carbone gazeux CO_2 :

Le processus de déminéralisation ne dépasse pas 2 à 3 heures lorsqu'il est effectué avec une bonne agitation. Cependant, des temps de réaction de 30 minutes jusqu'à 2 jours dus aux méthodes de préparation, ont été cités (P. Methacanon et al ,2002 ; R. Divakara et al,2002). Les études ont démontré que le degré de déminéralisation dépend étroitement de la concentration de l'acide utilisé. En général, la quantité d'acide utilisée, pour assurer une réaction complète, doit être stœchiométriquement égale ou supérieure à la quantité de minéraux présents dans la carapace (Tan et Lee, 2002).

Lors de la déprotéinisation, les protéines sont extraites des carapaces par traitement avec de l'hydroxyde de sodium dilué à des températures élevées (65°C à 100°C). Le temps de réaction usuel est de 0,5 à 6 heures, selon la méthode de préparation utilisée. Un traitement alcalin prolongé sous des conditions sévères entraîne une dépolymérisation et une désacétylation (Tan et Lee, 2002).

b) La méthode biologique :

L'intérêt croissant à trouver des méthodes alternatives pour l'extraction de la chitine pouvant maximiser l'utilisation des carapaces tout en préservant l'environnement a conduit à l'utilisation d'enzymes protéolytiques et de bactéries protéolytiques pour éliminer une grande partie des protéines liées à la chitine. Certains auteurs ont proposé une méthode toute simple d'acidification par des bactéries lactiques. Ce processus fait apparaître deux fractions: la première liquide contenant des protéines, des minéraux et de l'asthaxanthine (pigment des crevettes) et une fraction solide formée de chitine (Tan et Lee, 2002 ; Yang, et al, 2000).

Lors de la fermentation des déchets de carapaces en présence de bactéries lactiques dans un milieu de culture adéquat, il y a production d'acide lactique ainsi que différentes protéases (Rao, et al, 2000). L'acide lactique, produit par catabolisme de la source de carbone, va créer une atmosphère de faible pH qui va inhiber la croissance des autres microorganismes du déchet. Le carbonate calcium, lié à la chitine, est éliminé en réagissant avec l'acide lactique, formant du lactate de calcium qui précipite et qui pourra donc être éliminé par un simple lavage (Tan et Lee, 2002). La déprotéinisation et la liquéfaction simultanée des carapaces sont dues à des bactéries présentes dans le système intestinal des crustacés, à des enzymes protéolytiques produites par les bactéries lactiques additionnées ou aux protéases présentes dans le déchet (Rao, et al, 2000).

III-1-5 Biodégradation de la chitine :

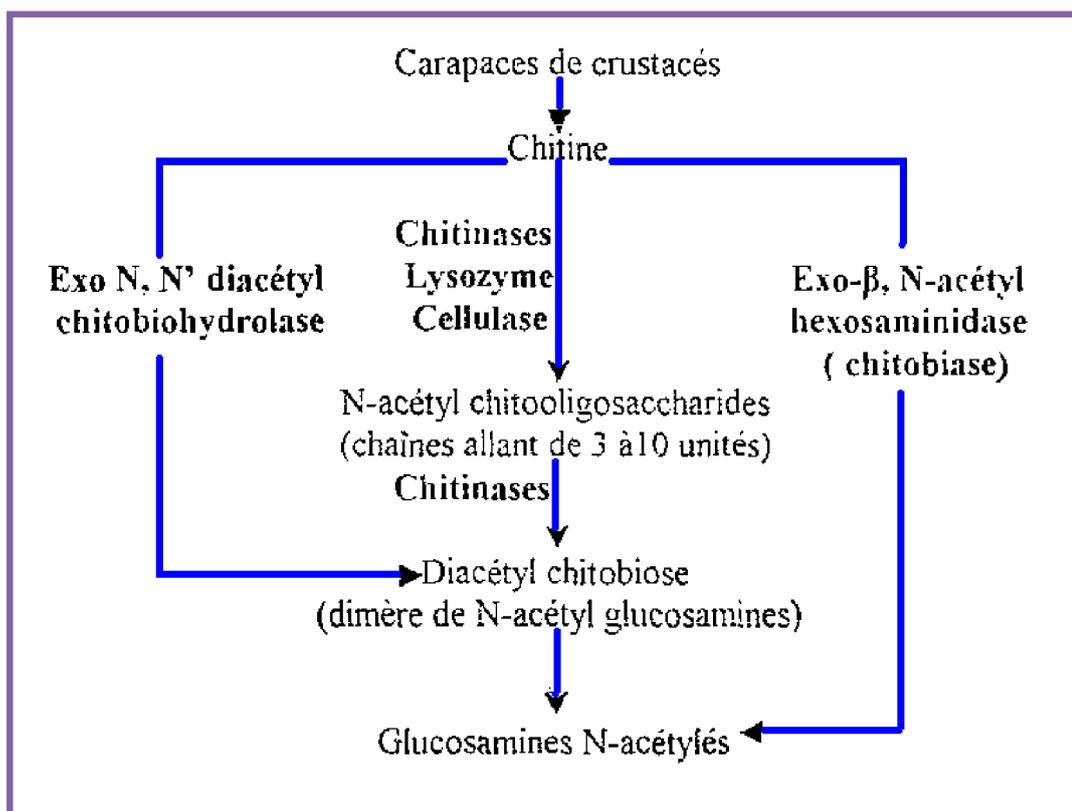
Plusieurs enzymes peuvent catalyser la réaction de dégradation de la chitine (Figure III-4);

- Les chitinases : Ils s'agit d'un groupe d'enzymes ubiquitaires, que l'on peut retrouver chez les eucaryotes, procaryotes, et les virus. Ces enzymes hydrolytiques sont capables de fragmenter la chitine en N-acétyl chitooligosaccharides (chaînes de 2 à 10 monomères), diacétyl chitobioses et N-acétyl glucosamines. Il existe 2 sortes de chitinases :
 - Les endochitinases hydrolysent les ponts glycosidiques à

l'intérieur du polymère.

- Les exochitinasases ôtent le dernier résidu N-acétyl glucosamine à la terminaison non réductrice de la chitine.
- Les chitobiosidases : libèrent des diacétyl chitobioses de l'extrémité non réductrice du polysaccharide.
- Lysozyme : en plus de son action bactéricide, le lysozyme (mucopéptide N-acétyl muramoyl hydrolase) peut fragmenter aussi les chaînes chitineuses.

Le monomère IV-acétylglucosamine ainsi obtenu peut être métabolisé pour générer de l'énergie, du CO₂, de l'H₂O, et du NH₃ (P. Methacanon et al ,2002 ; Kerkut et Gilbert, 1985 ; Cohen-Kupiec e Chet, 1998 ; Gutowska, 2002 ; Warren, 1996).



Figure(III-4) : Action des différentes enzymes sur la chitine (Haki et Rakshit, 2003 ; Saguez, 2002; Brison, 1971)

La chitine peut aussi être dépolymérisée chimiquement en combinant l'effet de la chaleur à celle d'un acide fort concentré. Les monomères sont obtenus en augmentant le temps de l'hydrolyse (Loiscler, 1963).

III-2 Dérivés de la chitine :

III-2-1 Le chitosane :

Le chitosane est un polymère cationique dérivé de la chitine (Figure N°3.6). Le chitosane et la chitine sont tous les deux des copolymères de même structure chimique globale et ne se distinguent que par la proportion relative des unités glucosamines et N-acétyl glucosamines les constituant, c'est à dire leurs degrés de désacétylation (D.D.) ou leurs degrés d'acétylation (D.A.). Le D.D. Est le pourcentage de groupements aminés dans le polysaccharide.

$$D.A. = 100\% - D.D.$$

Ainsi, le chitosane possède D.D. >56% et donc un D.A. < 44, alors que la chitine a un D.D. < 44 et un D.A. >56%. Ces données dépendent de la source du produit et sa méthode d'extraction (P. Methacanon et al ,2002 ; Fernandez-Kim, 2004).

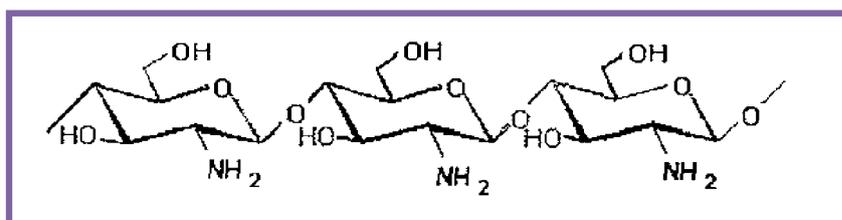


Figure (III-5) : Structure du chitosane

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination du degré de désacétylation du chitosan, dont :

- Le test à la ninhydrine (Fernandez-Kim, 2004).
- La titration potentiométrique linéaire (Majeti et Kumar, 2000).
- La spectroscopie infrarouge (Niola, *et al*, 1993).
- La chromatographie en phase gazeuse (Muzzarelli, 1998).
- La gel perméation (Prochazkova, *et al*, 1999).

- La spectroscopie ¹H-NMR (Varuna, *et al*, 1995).
- L'hydrolyse acide (Lavertu, *et al*, 2003).
- La chromatographie en phase liquide à haute performance (H.P.L.C.).
- La spectroscopie à résonance magnétique (Niola, *et al*, 1993).
- La titrimétrie au bromure d'hydrogène (Varuna, *et al*, 1995).
- La spectroscopie dérivée de l'UV(Prochazkova, *et al*, 1999).

La méthode la plus fréquemment utilisée, pour l'estimation du D.D. du chitosan, est la spectroscopie I.R., proposée pour la première fois par Moore et Roberts en 1980. Ses avantages majeurs sont : sa rapidité, et sa non exigence vis-à-vis de la pureté de l'échantillon à analyser. Le D.D. est calculé grâce aux équations suivantes tableau (III-1).

Tableau (III-1) : Les formules pour calculer déterminer la DD du chitosane

La formule	référence
$DD = 97.67 - [26.486(A_{1655}/A_{3450})]$	I.S. Lima et al,2003
$DD = 87.8[3[(A_{1650}/A_{3450})]$	W.L. Temg et al, 2001
$A_{1320}/A_{1420} = 0.822 + 0.03133 \times DA$	A.B. Vishu Kumar et al,2003

Le chitosane a deux avantages majeurs par rapport à la chitine : sa solubilité et l'existence de groupements aminés (sites actifs pour de nombreuses réactions chimiques) (P. Methacanon et al ,2002 ; Fernandez-Kim, 2004).

Le chitosane est retrouvé dans la plupart des zygomycètes. Il est extrait directement à partir de *Mucor rouxii* (S. Bratskaya et al, 2004 ; Da Silva Amorim, et al, 2001).

III-2-1-1 Historique :

Le chitosane est isolé et identifié pour la première fois sous le nom de «chitine modifiée » en 1859 par Rouget qui, après avoir soumis la chitine à un traitement basique sous reflux avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium, trouve que le produit ainsi obtenu possède des caractéristiques physico-chimiques bien différentes du polymère naturel dont il est issu. Trente-cinq ans plus tard Hoppe-Seyler décrit une procédure

permettant d'obtenir, par chauffage à 180°C de chitine d'origine animale (carapace de crabes, scorpions et araignées), un produit soluble dans l'acide acétique dilué, qu'il n'identifie pas comme étant la « chitine modifiée » découverte par Rouget et crée alors le terme de chitosan. Ce n'est qu'au siècle suivant (1934) qu'une procédure de fabrication de chitosan à partir de son parent naturel, la chitine est décrite par Rigby dans un brevet (Felt, 1999 ; Hennen, 1996).

III-2-1-2 Obtention du chitosane :

Rare dans la nature, le chitosane est toutefois présent en tant que composant de la paroi cellulaire de champignons (contrairement aux levures qui sont riches en chitine (Al-Bassam, et al, 1986) tels que *Phycomyces blakesleeensis* et *Mucor rouxii* ainsi que chez certains arthropodes (Felt, 1999) et insectes comme dans la paroi abdominale des reines termites (Seng, 1988), La majorité des chitosanes commercialisés proviennent de la désacétylation alcaline de la chitine, abondamment présente dans la nature.

La désacétylation peut se faire par voie chimique en utilisant une base forte concentrée à haute température ou par action de la désacétylase. Les conditions peuvent être homogènes ou hétérogènes. Une autre méthode moins usitée consiste en l'acétylation partielle de chitosanes pour obtenir d'autres chitosanes (Felt, 1999).

III-2-1-3 Solubilité du chitosane :

La solubilité du chitosan 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, ce 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 (Georgiev Lalov et al, 1999).

La solubilité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide, et les solutions aqueuses de quelques acides, tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide citrique et l'acide sébacique, semblent être de piètres solvants pour le chitosane (S. Bratskaya et al, 2004 ; I. Georgiev Lalov et al, 1999 ; Kurita, 2001).

Il existe plusieurs facteurs agissant sur la solubilité du chitosane, tels que : la température et le temps de réaction de la désacétylation, la concentration en base, les

traitements antérieurs appliqués à l'isolation de la chitine, le rapport chitine/base et la taille des particules.

A pH 7,0 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 ou solidifié grâce à un coagulant. Le choix du coagulant dépend du solvant utilisé pour la solubilisation du chitosane (Majeti et Kumar, 2000).

III.2.1.4. La viscosité du chitosane:

La viscosité est un facteur important dans la détermination du poids moléculaire du chitosane et la détermination de ses applications commerciales dans des environnements biologiques complexes telle que l'alimentation. Les chitosanes de haut poids moléculaire rendent les solutions très visqueuses, ce qui est un inconvénient pour la maintenance industrielle.

Différents facteurs agissant lors de la désacétylation tels que le degré de désacétylation, le poids moléculaire, la concentration de la solution, les forces ioniques, le pH, et la température affectent la production du chitosane et ses propriétés (Felt, 1999).

L'effet de la taille des particules a été étudié par plusieurs auteurs. Certains auteurs ont démontré que les petites particules (1mm) donnent lieu à un chitosane dont la viscosité et le poids moléculaire sont nettement supérieurs à ceux d'un chitosane issu de particules de taille 2 ou 6,4 mm. Us ont aussi prouvé que les grandes particules exigent un temps de réaction de désacétylation plus long. En revanche, il a été démontré qu'une chitine de dimension 20-80 mesh (0,177-0,841 mm) n'affecte nullement la viscosité des solutions, de chitosane (Felt, 1999).

Il est possible de calculer le poids moléculaire à partir de la viscosité du chitosane, dans une solution à 0,2M d'acide acétique et 0,3M d'acétate de sodium, en employant l'équation de Mark-Houwink (C.Huang et al, 1999 ; Mirzadeh, et al, 2002):

$$\eta = kM^\alpha$$

Avec :

η : Viscosité intrinsèque.

M : La masse molaire.

K et α : constantes.

(Le poids moléculaire de la chitine ($1,033 \times 10^6$ à $2,53 \times 10^6$) est déduit (1 x

10^4 à $2,5 \times 10^5$) après désacétylation (Majeti et Kumar, 2000).

III-2-1.5 Poids moléculaire :

Le chitosane est un bio-polymère de haut poids moléculaire (10 - 250 kDa) (Majeti et Kumar, 2000). 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, 1999).

Le poids moléculaire du chitosan peut être déterminé par chromatographie ou viscosimétrie (A. Pinotti et al, 1996 ; Felt, 1999 ; Majeti et Kumar, 2000).

III-3 Propriétés de la chitine et de ses dérivés :

La chitine et le chitosane ont la particularité d'être des polysaccharides très basiques contrairement à la plupart des polysaccharides naturels, tels que la cellulose, le dextran, la pectine, l'acide alginique, l'agar, l'agarose et les carragenanes, qui sont neutres ou acides. Cette singularité a été utilisée dans plusieurs applications (Majeti et Kumar, 2000).

La chitine, le chitosane et leurs oligomères sont :

Biocompatibles : La chitine et le chitosane sont des biopolymères naturels ne possédant aucun caractère antigénique et de ce fait sont parfaitement compatibles avec les tissus vivants. Leur caractère antithrombogène et hémostatique confirme leur possibilité d'emploi dans tous les domaines de la biologie (Chung, et al, 2004).

Cicatrisants : Le chitosane forme des films perméables à l'air. Il favorise la régénération cellulaire tout en protégeant les tissus des agressions microbiennes. On a reconnu, de

plus, au chitosane une activité biostimulante sur la reconstitution de tissus. Cette propriété a permis la fabrication d'une peau artificielle utilisée pour les greffes des grands brûlés et des applications en chirurgie comme les fils de suture en chitine (Felse et Panda, 1999).

Anti-cholestémiants : Le chitosane est capable de piéger les lipides à leur pH d'insolubilisation dans le tube digestif. Administré à des rats, le chitosane diminue de façon significative le taux de cholestérol dans le sang (Jeon, et al, 2000).

Agents de chélation : Grâce à leurs grands pourcentages en azote (6,89%), la chitine et ses dérivés sont des agents remarquables de chélation (Majeti et Kumar, 2000). Le chitosane est utilisé aussi bien comme support de chromatographie que pour le piégeage des métaux lourds et l'épuration des eaux usées (Jeon, et al, 2000).

Biodégradables : La chitine et le chitosane sont biodégradables. Des enzymes, la chitinase et la chitosanase, scindent ces biopolymères en oligomères, qui seront pris en charge par le métabolisme (Chung, et al, 2004).

III.4 APPLICATIONS DE LA CHITINE ET DE SES DERIVES:

La chitine et ses dérivés ont démontré un potentiel d'applications inestimable :

III.4-1 Applications biomédicales:

a) Traitement du cancer :

La chitine et le chitosane conjugués au 5-fluoro-uracyl ont pu démontrer une grande activité antitumorale. La chitine et le chitosane conjugués sont beaucoup plus efficaces et diminuent les effets secondaires du 5-fluoro-uracyl seul (Felse et Panda, 1999). Le chitosane « soluble dans l'eau » est connu comme étant un agent anticancéreux (Tan et Lee, 2002).

L'hexa-N-acétyl chitohexaose ((GlcNAc)₆) et l'hexachitohexaose ((GlcN)₆) possèdent des propriétés antitumorales et immuno-activatrices (Chang, et al, 2000 ; Chung, et al, 2004 ; Jeon, et al, 2000 ; Shahidi, et al, 1999).

b) La rétention du calcium et la diminution du cholestérol:

Les oligomères du chitosane (de 3 à 7 monomères) augmentent la rétention du calcium dans l'organisme contrairement au chitosane qui diminue l'absorption du calcium et autres minéraux (Jeon, et al, 2000). Le chitosane a démontré qu'il est capable de diminuer le taux de cholestérol sanguin (Andrade, et al, 2003).

c) La distribution de médicaments dans l'organisme et élimination des inconvénients des médicaments:

La carboxyméthylation de la chitine sur le groupement hydroxyl du C-6 des résidus N-acétyl glucosamine augmente considérablement la biodégradabilité et la solubilité de la chitine dans l'eau. Ceci va permettre à la chitine d'être utilisée comme transporteur de médicaments dans l'organisme. Les systèmes d'acheminement de médicaments utilisant la chitine sont utilisés pour contrôler la libération des médicaments au moment et à l'endroit spécifique. La carboxyméthyl chitine est utilisée, entre autre, comme transporteur de la méthaphétamine dans les injections; sous-cutanées (Felse et Panda, 1999 ; Rolland et Mumper, 2001 ; Hum et Chatfield, 2002 ; Oaqich et Amiji, 1999 ; Payet, et al, 2002 ; Chenite, et al, 2001 ; Säkkinen, 2003 ; Gogev, et al, 2003). Lors de la prise de certains médicaments, il y a perturbation des propriétés des mucines. Ces molécules, protectrices des voies respiratoires, reproductives et gastro-intestinales, maintiennent leurs propriétés en interagissant avec le chitosane (Deacon, et al, 1999).

d) Activation immunologique activation de la coagulation:

La chitine, le chitosane et leurs oligomères ont des propriétés immunologiques. Ils n'ont aucun comportement antigénique. Ils se comportent comme un activateur typique de cellules B polyclonales (Seng, 1988 ; Konno, et al, 2002 ; Benesch et Tengvall, 2002 ; Ruel-Gariepy, et al, 2002).

e) Traitement des brûlures, des ulcères et cicatrisation des plaies :

La chitine et ses dérivés ont un effet accélérateur de la cicatrisation des plaies car ils possèdent des propriétés d'activateurs cellulaires et d'attachement aux cellules (Tan et Lee, 2002). Le chitosane possède aussi la capacité de traiter les brûlures. Il forme des

films résistants, biocompatibles qui absorbent l'eau. Ces films peuvent être formés directement sur la brûlure par application d'une solution aqueuse d'acétate de chitosane, qui procure un effet rafraîchissant apaisant lors de son application. La chitine et le chitosane possèdent aussi un effet analgésique.

Ces films ont pour avantage, aussi, d'être très perméables à l'oxygène, ce qui évite l'étouffement des tissus blessés. Ces films sont naturellement dégradés par les enzymes du corps d'où l'élimination de la contrainte de décoller le film appliqué à une brûlure (Austin, et al, 1981 ; Drohan, et al, 2000 ; Oester, et al, 2002 ; Collombel, et al, 1992 ; Okamoto, et al, 2002).

Le chitosane est aussi connu pour son efficacité contre les ulcères (Xie, et al, 2001).

III-4-2- Applications à l'industrie alimentaire :

Dans les industries alimentaires, les polysaccharides sont communément utilisés pour modifier ou contrôler les propriétés fonctionnelles des aliments. Ils sont incorporés dans les aliments en tant qu'agents gélifiants, agents de texture, agents de conservation ou comme agents déshydratants (Tan et Lee, 2002 ; Roller et Covill, 1999). Les chitooligosaccharides et le chitosane sont utilisés comme agents de floculation et de clarification des aliments (Andrade, et al, 2003 ; Fernandez et Fox, 1997). La chitine et le chitosane sont ainsi utilisés dans les industries alimentaires. Le chitosane possède un autre rôle dans l'aliment qui est d'inhiber la croissance des microorganismes (Daly et Manuszac-Guerrini, 2001). Les recherches tentent aujourd'hui d'introduire la chitine et/ou ses dérivés dans les applications à la préservation de la viande (Jeon, et al., 2000).

Le N-acétyl glucosamine peut être utilisé comme « Single Cell Protein ». Il est une source de carbone pour la levure *Pichia kudriadezii*. La biomasse qui en résulte constitue une source de protéines pour l'alimentation animale (Seng, 1988 ; Cosio, et al, 1982).

La chitine, est elle, aussi utilisée dans l'alimentation des crevettes pour augmenter leurs croissances (Shiau et Yu, 1998).

IV-4-3 Applications à l'agriculture :

La chitine et le chitosane ont trois potentiels d'utilisation dans l'agriculture : comme agent antimicrobien, comme nématocide ou comme engrais (Hallmann, et al, 1998). Le chitosane peut augmenter le pourcentage des récoltes à 50% (Tan et Lee, 2002 ; Andrade, et al, 2003). Il sert de conservateur, en formant un film protecteur, pour les fruits (Farber, et al, 2003). Les chitooligosaccharides et les N-acétyl

chitooligosaccharides inhibent la croissance des champignons et des bactéries phytopathogènes (Chang, et al, 2000).

Les chitooligosaccharides et les N-acétyl chitooligosaccharides ont aussi le potentiel d'activer le mécanisme de défense chez les plantes : Ils activent la production de pisatine, de chitinases et de phytoaléxine. Ils interviennent dans la réponse mitotique et les activités chimiotactiques des cellules animales. Ils influencent l'organogenèse des plantes à des concentrations nanomolaires (Chang, et al, 2000 ; Takeshi, étal, 2000 ; Bakkers, étal, 1997).

IV-4-4. Applications environnementales et contrôle de la pollution :

a) Elimination des métaux lourds, teintures, nitrates et déchets radioactifs et la récupération des métaux précieux:

Des 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. L'efficacité de l'utilisation du chitosane pour éliminer le plomb et le cadmium dans l'eau potable a été démontrée dans des études précédentes. 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% (Tan et Lee, 2002 ; Annadurai, et al, 1999 ; Hardinge-Lyme, 2001 ; Planas, 2002 ; Divakaran et Pillai, 2002 ; Jaafari, et al, 2001).

La chitine et le chitosane sont utilisés pour l'élimination des teintures acides des effluents de la peinture domestique. Le processus d'élimination de la teinture opère en adsorbant les teintures à travers un mécanisme d'échange d'ions. Les particules de chitine sont très efficaces pour l'élimination des teintures phénoliques. Des études ont démontré que les particules de chitine adsorbent 2,45 fois plus de teintures que les sols minéraux habituellement utilisés (Tan et Lee, 2002 ; Annadurai, et al, 1999).

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 (Fès et Panda, 1999).

Le chitosane est aussi utilisé pour récupérer des métaux précieux (Planas, 2002).

IV-4-5 Autres applications :

Dans l'industrie cosmétique, la chitine et le chitosane peuvent être utilisés comme agents hydratants dans différents produits tels que les vernis à ongles, les lotions pour le corps ou les crèmes pour les mains (Felse et Panda, 1999 ; Roller et Covill, 1999).

La chitine est employée comme un additif dans l'industrie papetière (Felse et Panda, 1999). Récemment, la chitine et le chitosane ont servi à la fabrication de membranes semi-perméables et de résines pour colonnes chromatographiques (Tan et Lee, 2002 ; Sheperd, et al, 1997).

La chitine et ses dérivés peuvent être employés pour séparer les protéines par adsorption grâce à la capacité de la chitine à adsorber des protéines par des liaisons non covalentes, des forces de Van Der Waals ou des liaisons hydrogène. Les protéines peuvent être ensuite relarguées par des produits chimiques (Tan et Lee, 2002).

La chitine et le chitosane peuvent être utilisés pour immobiliser des cellules ou des enzymes (Tsukada, et al, 2000 ; Juang, et al, 2002).

La chitine peut être utilisée pour encapsuler des acides aminés et servir ainsi de suppléments nutritifs pour les crevettes (Bain, 1998).

CHAPITRE IV

*MATERIELS ET
METHODES*

Dans cette section, nous exposons d'une manière détaillée les différentes techniques adoptées ainsi que le matériels utilisés permettant de mener à bien notre étude expérimentale.

IV - 1 - Matériel :

IV-1-1. Appareils :

Le matériel utilisé pour les besoins des essais de coagulation-floculation se résume à :

- Agitateurs Magnétiques de type Stuart SB162.
- Turbidimètre : HANNA INSTRUMENTS : modèle LP 2000 (figure IV-1).
- pH -mètre :691 METROHM.
- Balance analytique de marque DENVER INSTUMENT.
- Viscosimètre de type Ubbelohde (figure IV-2).
- Floculateur : (Janke et Hunkel) appareil à 5 agitateurs mécaniques à vitesse variable (figure IV-3).

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 [®] qualité practical grade ref c770-100G (figure IV-4)
- Floculant synthétique : Aquafloc (code THB-13701).
- Bentonite issue provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie) (figure IV-5).

IV - 2 - Méthode :

IV-2-1- Préparation de la suspension turbide à base de la bentonite

Des essais de coagulation -floculation sur l'échantillon d'eau du robinet associé à différentes concentrations de bentonite va nous permettre de faire des essais de coagulation -floculation .

Toutes les expériences ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau (IV.1) (O. Bouras, 2003).

Tableau (IV-1): Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)
(O. 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.

La bentonite a été moulue, adoucie et tamisée. La fraction tamisée au dessous de 250 µm a été maintenue pour faire des essais de coagulation -floculation .

Des suspensions ont été préparées pour contenir 10, 50, 100, 200 et 300mg/l de bentonite. Les séries des solutions expérimentales ont été réalisées en utilisant l'eau du robinet.

Les caractéristiques principales de l'eau du robinet sont récapitulées dans le tableau IV.2. Les suspensions initiales ont été mélangées à des vitesses équivalentes à 500 rpm et durant une période de 5 minutes.

Les suspensions ont été laissés par la suite en décantation pendant 20 minutes pour enlever de grandes particules non-suspendues par filtration du surnageant. Vane et Zang (1997) ont rapporté que la bentonite a un potentiel Zêta négatif pour l'eau du robinet.

Il faut noter que durant toutes les expériences, les solutions ont été « fraîchement » préparées et ce juste avant les essais de Jar Test.

IV-3- Préparation du chitosane :

Le chitosane utilisé est préparé à partir d'une chitine commerciale issue de la carapace de crabe. La chitine utilisée est traitée par la soude NaOH (60% m/m) à une température de 120 °C et ce pendant une durée de 100 min.

Le produit obtenu (figure IV-6) est rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la suspension de chitosane ait atteint une valeur de 7 (élimination de la soude résiduelle), puis étuvé à une température de 80 °C, et ce pendant 48h.

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/1ml d'acide acétique 80% m/m et 99 ml d'eau déminéralisée (figure IV-7).

IV-4- Caractérisation du chitosane :

IV-4-1- Analyse du degré de déacétylation (DD) :

Le degré de déacétylation (DD) du chitosane a été déterminée par la technique de 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 (R.M. 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 réfléchié 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) (R.M. Silverstein et al, 1998).

L'échantillon à mesurer a été préparé comme suit : 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 mis à sécher dans une étuve à 90 °C pendant 2 heures et compressé par la suite à 10000 N/m². Ceci permet d'obtenir une pastille prête à être analysée.

IV-4-2- Calcul du degré de déacétylation :

Le DD a été calculé par l'équation suivante (I.S. Lima et al, 2003):

$$DD = 97,67 - [26,486(A_{1655}/A_{3450})]$$

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

IV-4-2-1- Détermination du poids moléculaire et de la viscosité :

Le poids moléculaire du chitosane a été calculé par la méthode viscosimétrique, à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde figure (IV-8).

Nous inclinons le viscosimètre d'environ 30° sur la verticale pour le remplir, puis nous introduisons suffisamment de liquide dans le tube (3) pour amener le niveau jusqu'au trait inférieur lorsqu'il est redressé. Le volume du liquide étudié sera toujours le même. nous faisons monter le liquide dans le viscosimètre en plaçant un doigt sur le tube (2) et aspirant avec une propipette par le tube (1) jusqu'à ce qu'il atteigne au moins le centre du réservoir (9).

Nous mesurons le temps d'écoulement du liquide entre les points V₁ et V₂ à l'aide d'un chronomètre après avoir retiré la propipette et le doigt du tube.

Le poids moléculaire (M) a été déterminé à l'aide de l'équation de Mark-Houwink (C.Huang et al, 1999):

$$\eta = kM^\alpha$$

avec η représente la viscosité intrinsèque du polymère, k et α sont des constantes qui dépendent de la température et du solvant utilisé. Dans notre cas : $k = 0,076$ ml/g
 $\alpha = 0,76$

Nous préparons 4 solutions croissantes de chitosane (0.25g/dl , 0.5g/dl, 0.75g/dl, 1g/dl).

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 $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ du bain marie.

On détermine l'ordonnée à l'origine pour la droite obtenu figure (V-1) qui correspond à la viscosité intrinsèque.

A titre illustratif nous présentons quelques valeurs des constante k et α dans le tableau (IV-2) :(M.F. Cervera et al, 2004 ; A.B. Vishu Kumar et al, 2003 ; K.V. harish Prashmanth et al, 2001)

Tableau (IV-2) : valeurs de K et α relative á différents solvant.

Solvant	K (ml/g)	α
NaCl 0,1M a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$	1.75×10^{-5}	0.98
0,1M HOAC-0,2MNaCl a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$	1.81×10^{-3}	0.93
0,1M HOAC-0,2MNaCl a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$	1.424×10^{-3}	0.96
NaCl 0.1M a 30°C	7.92×10^{-5}	1.00
0.1M HOAC-0.2M NaAC a $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$	1.68×10^{-3}	0.96
0.2M HOAC,0.1M NaAC a $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$	$1.64 \times 10^{-30} \times \text{DD}^{14}$	$-1,02 \times 10^{-2} \times \text{DD} + 1.82$
0.5M HOAC-0.2M NaAC a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$	3.5×10^{-4}	0.76
0.3M HOAC-0.2M NaAC a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$	0.076	0.76

IV.5 – Les tests de coagulation-floculation (Jar-test) :

Dans le but de simuler le processus de coagulation-floculation, nous avons utilisé, lors des essais un jar-test (floculateur) ayant cinq tiges. Sous chacune d'elle, nous avons placé un béccher de 1litre. Cet appareil est muni d'un régulateur de vitesse permettant une agitation identique dans chaque béccher.

Les conditions de travail adoptées sont les suivantes :

- Une phase de forte agitation de trois minutes, avec une vitesse de rotation de 200 Tours/min. Pendant cette agitation nous injectons rapidement et simultanément des doses croissantes de coagulants-floculants.
- Une deuxième phase où la vitesse de rotation est maintenue à 40 tours /mn durant 20 minutes.
- Une phase de décantation.

Après cette dernière phase, des prélèvements du surnageant sont fait par siphonnage à des fins d'analyses.

IV.6 Mesure de la turbidité :

Les analyses effectuées se font sur des échantillons prélevés en des temps voulus à la suite de siphonage de l'eau décantée. 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 10ml 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.
- Appuie sur la touche READ ; un message SIP s'affiche, au bout de 30 secondes, l'instrument affichera la mesure en turbidité (NTU).



Figure IV-1 : Schéma d'un turbidimètre



Figure IV-2 : Schéma d'un viscosimètre



Figure IV-3 : Schéma d'un flocculateur (jar test)



Figure V-3-1 : Crabe



Figure V-3-2 : Chitine

Figure V-3-3 : Chitosane

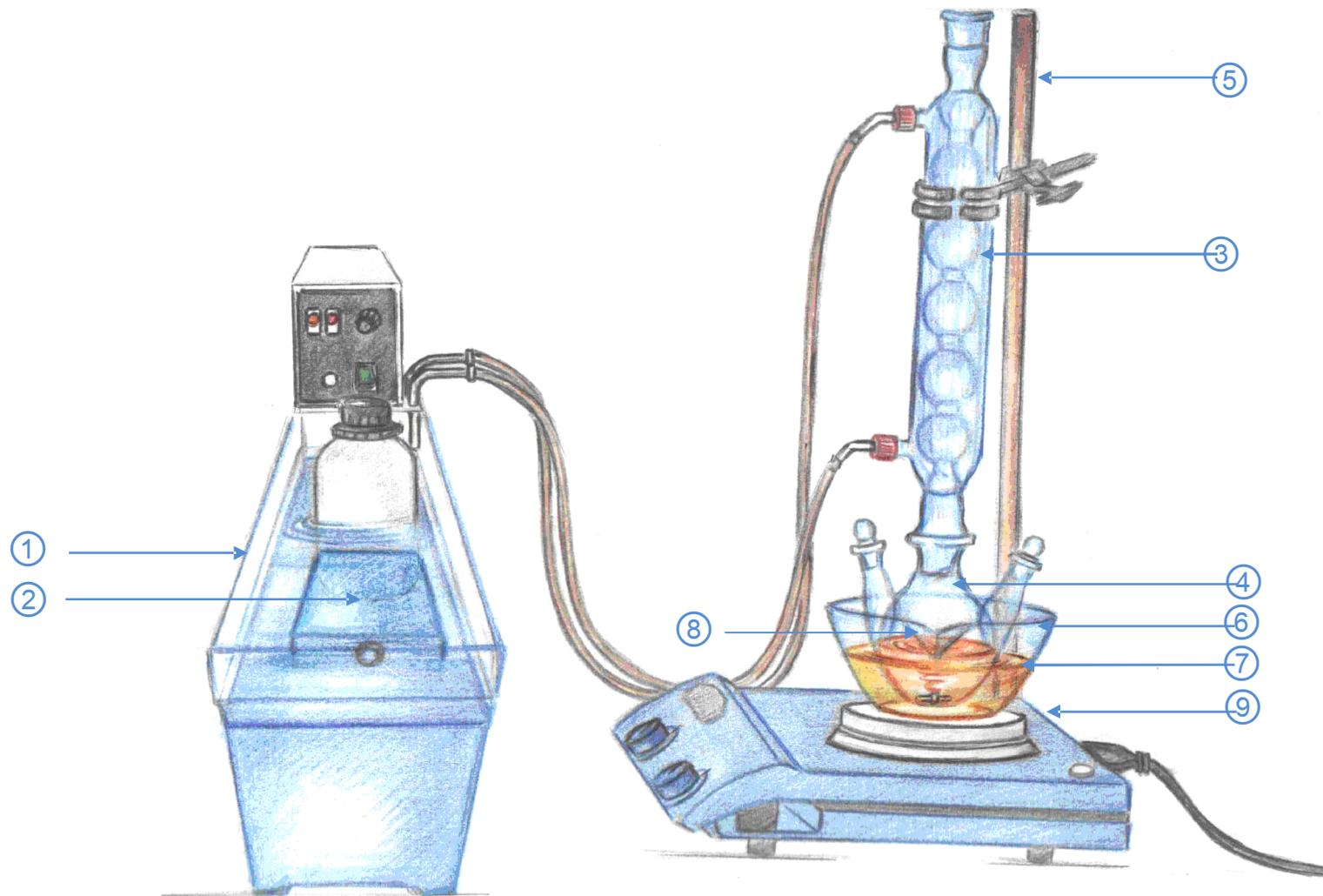


Figure V-3-4: Solution de chitosane

Figure IV-3 : Chitine et Chitosane



Figure IV-4 : Bentonite



- | | | | |
|---|----------------|---|---------------------|
| ① | Bain marie | ⑥ | Bain d'huile |
| ② | Poche de glace | ⑦ | Huile de silicone |
| ③ | Refrigerant | ⑧ | Mélange réactionnel |
| ④ | Balon | ⑨ | Plaque chauffante |
| ⑤ | Support | | |

Figure : Schéma du dispositif de déacétylation

Chapitre V

RESULTATS
ET
INTERPRETATIONS

V-I Caractéristiques des produits préparés :

Les origines de la chitine et du chitosane étant diverses, il est nécessaire de caractériser, déterminer entre autre le poids moléculaire moyen ainsi que le degré de deacétylation (DD).

Dans notre études nous avons utilises une chitine issu de la carapace de crabe.

Etant donné que ce dernier est d'une morphologie très rigide, nous adoptons une concentration de 60% de NaOH pour le traitement de la chitine afin d'obtenir un degré de deacétylation élevé.

V-I-1 Viscosité

La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du chitosane est présentée a la figure (V- I). La viscosité réduite augmente linéairement avec la concentration du chitosane, cette augmentation peut être traduite par la formule suivante :

$$VR=0,3512 C + 0,849$$

avec un coefficient de correction $R^2=0,9917$.

Où :

VR : la viscosité réduite (dl/g). C : la concentration du chitosane (g/dl).

La viscosité intrinsèque est définie comme étant la viscosité réduite en absence du chitosane ($c=0\text{mg/l}$), d'après la caractéristique précédente la viscosité intrinsèque du chitosane est égale a $0,849\text{dl/g}$, tableau (V-1).

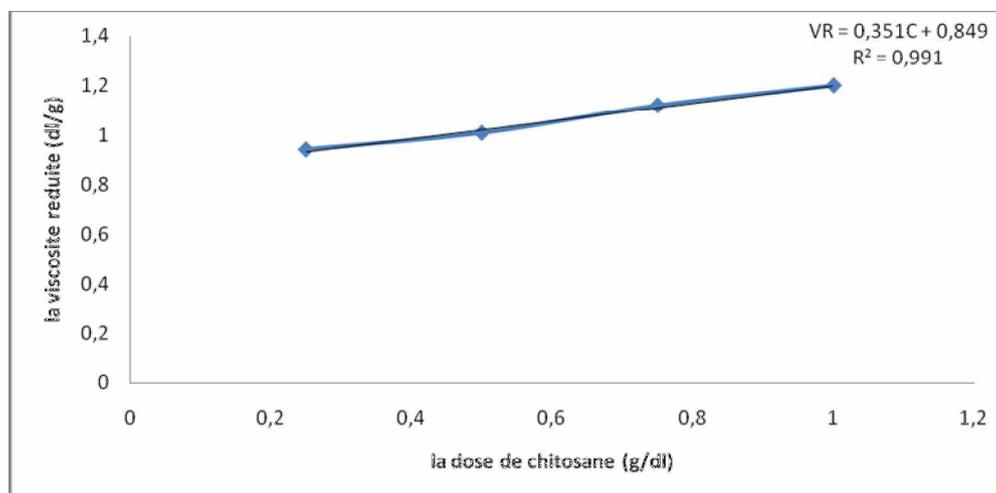


Figure V-1: Evolution de la viscosité réduite en fonction de la dose de chitosane

V-I-2 Poids moléculaire :

Le poids moléculaire a été déterminé à partir de la viscosité selon l'équation de Mark-Houwink (Sabrus et al, 2000). Le poids moléculaire est de 10248,26g/mol soit 10,248 KDa, nous constatant qu'il est nettement meilleur que celui trouvé dans la littérature qui est de 8,87KDa (P. Methacanon et al, 2002).

V-I-3 analyse du degré de deacétylation :

Plusieurs méthodes ont été proposées, pour la détermination du degré de deacétylation de la chitine et du chitosane, la plus précise est la spectroscopie infrarouge elle nous a permis de déterminer ce paramètre, le résultat est illustré tableau (V-I).

Tableau (V-I) : présentation des caractéristiques du chitosane

Propriété	chitosane
Poids moléculaire	10,248 KDa
Viscosité intrinsèque	0,849 dl/g
Degré de deacétylation (%)	77%

Le mécanisme de deacétylation, n'est pas encore connu, néanmoins on peut confirmer que la concentration alcaline, la température et la durée du traitement ont une grande influence sur le degré de deacétylation (Chang et al, 1997).

Ces paramètres peuvent amener les utilisateurs à contrôler la deacétylation.

Les résultats de la spectroscopie à infrarouge sont représentés sur les figures (V-2) et (V-3) :

On remarque la présence de pics caractéristiques à 3446 (bande O-H), à 2887 (bande C-H), à 1658 (bande N-H), 1073 (bande du pont O) et à 755 (bande de C-O).

La présence du groupement amine au niveau de la chitine et du chitosane est bien visible (pic à 1658), le DD est de l'ordre de 77%.

On remarque que nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature

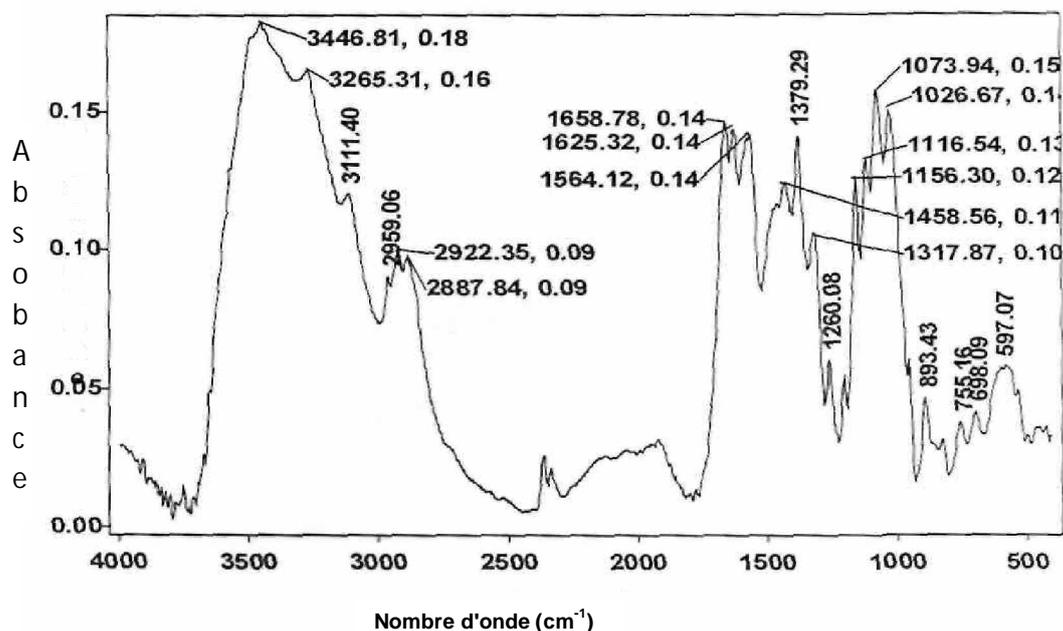


Figure V-2 : Présentation du spectre infrarouge de la chitine

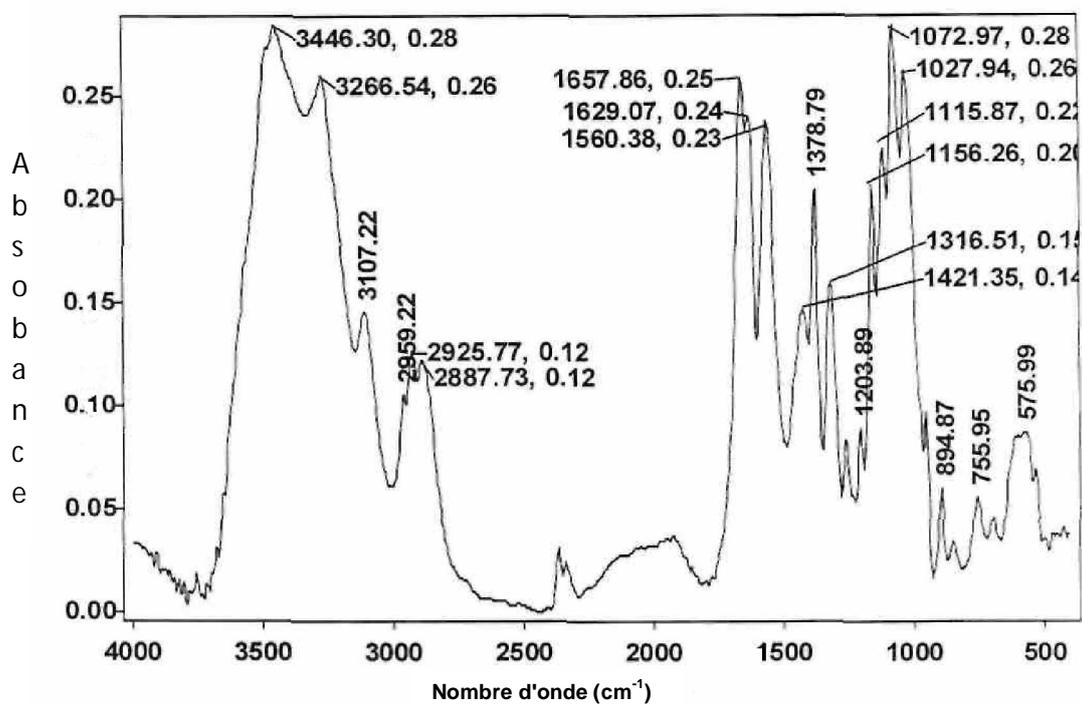


Figure V-3 : Présentation du spectre infrarouge du chitosane

V-II. Corrélation entre la turbidité et la matière en suspension:

Une série d'expériences ont été réalisées afin de mettre en évidence une corrélation la turbidité et la matière en suspension pour cela, nous avons utilisé différentes concentrations de bentonite.

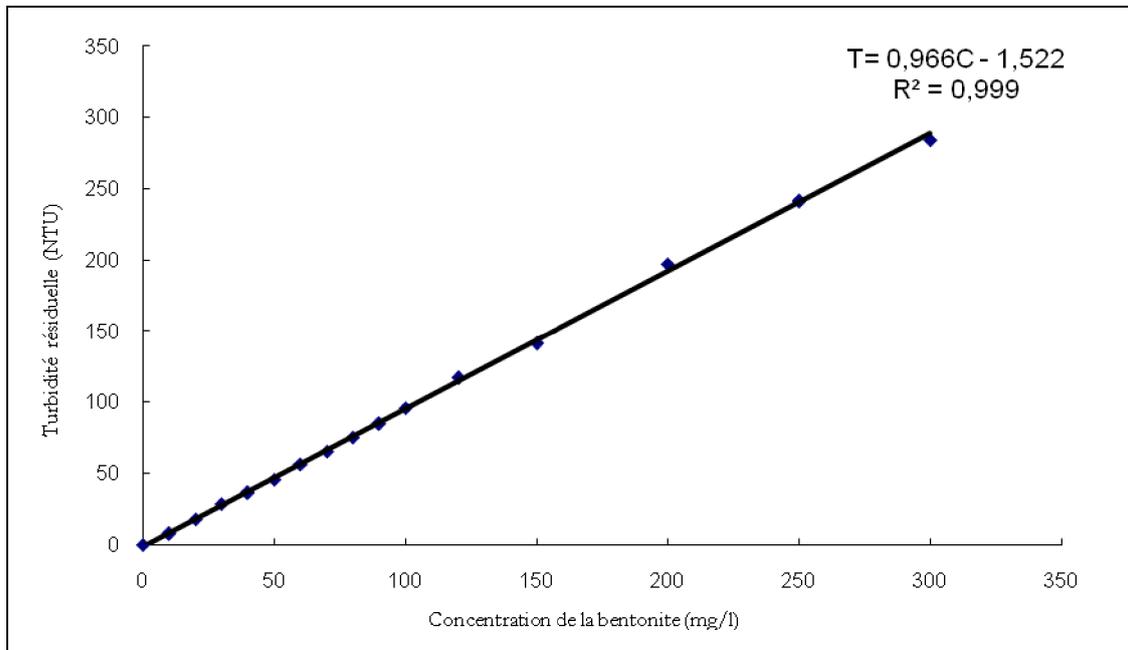


Figure V-4 : L'évolution de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration initiale de la bentonite

A la figure V-4, nous présentons la Corrélation entre la turbidité et la matière en suspension consistant en la variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration de bentonite. Lorsque cette dernière croît, la turbidité augmente linéairement. Les résultats expérimentaux nous ont permis d'établir la relation linéaire suivante : $T=0,966 C-1,522$; avec un coefficient de corrélation $R^2=0,999$.

avec : T : la turbidité résiduelle et C : la concentration de la bentonite.

V-III décantation naturelle :

La décantation naturelle est une sédimentation de la bentonite en absence du chitosane. La figure (V-5) présente la variation de la turbidité résiduelle en fonction du temps de décantation (de 10 à 120 mn). Les différentes concentrations de bentonite en solution se situe entre 10 à 300 mg/l.

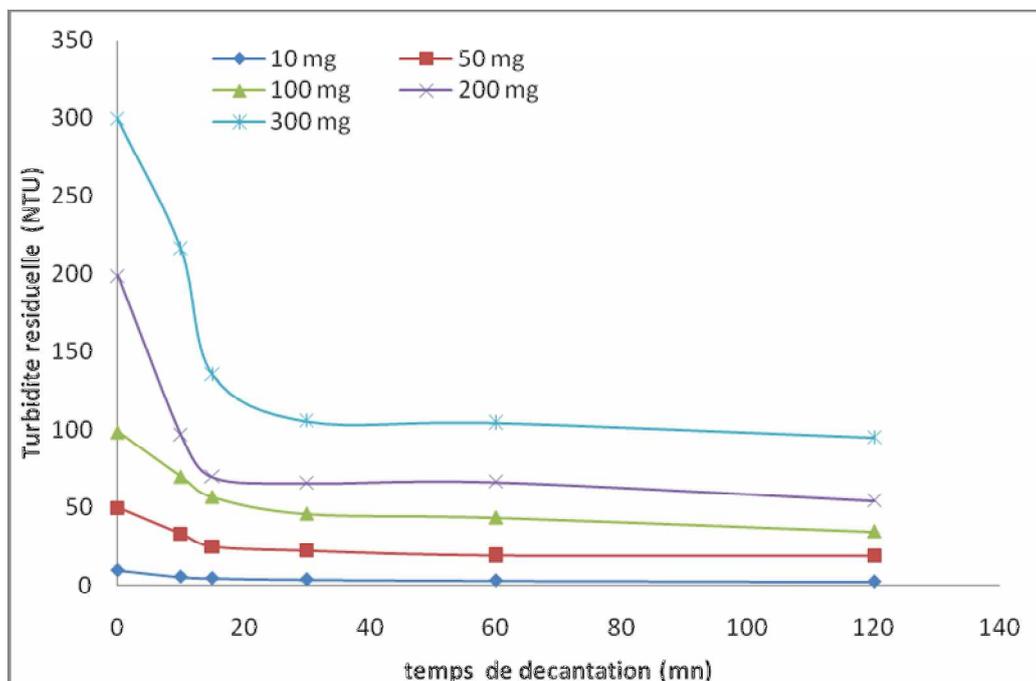


Figure (V-5): Décantation naturelle (pas d'ajout du coagulant) de la bentonite a pH=7,7 (l'eau du robinet)

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 notamment pour les charges allant de 50 à 200 mg/l, et 30 minutes pour la plus grande charge (300 mg/l). Il est à noter que le palier constant augmente avec la concentration de bentonite.

La décantation de la bentonite en suspension est favorisée par l'effet de la compression de la double couche des particules causée 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-IV. Coagulation-floculation de la bentonite en suspension :

V-IV-1. Effet de la nature du coagulant

L'effet de la nature du coagulant a été analysé en utilisant un biopolymère appelé chitosane et un polymère synthétique (Aquafloc). Pour cela, différentes doses des deux coagulants ont été appliquées (0,5 - 1 - 2 - 3 et 4 mg/l) sur une eau turbide à base de bentonite à 300 mg/l.

Dans le cas de l'addition du chitosane, nous avons observé pendant les premières minutes de l'agitation lente du jar test, un éclaircissement de la solution turbide (initialement de couleur blanchâtre) et apparition rapide des floccs. Ces derniers sont fibreux formant des réseaux ressemblant aux toiles d'araignée, près à décanter facilement. Cependant, dans le cas du polymère synthétique, nous avons remarqué que, malgré la formation de floccs volumineux séquestrant des gouttelettes d'eau, l'eau de surnageant reste trouble. La boue ainsi formée nécessite donc un traitement ultérieur.

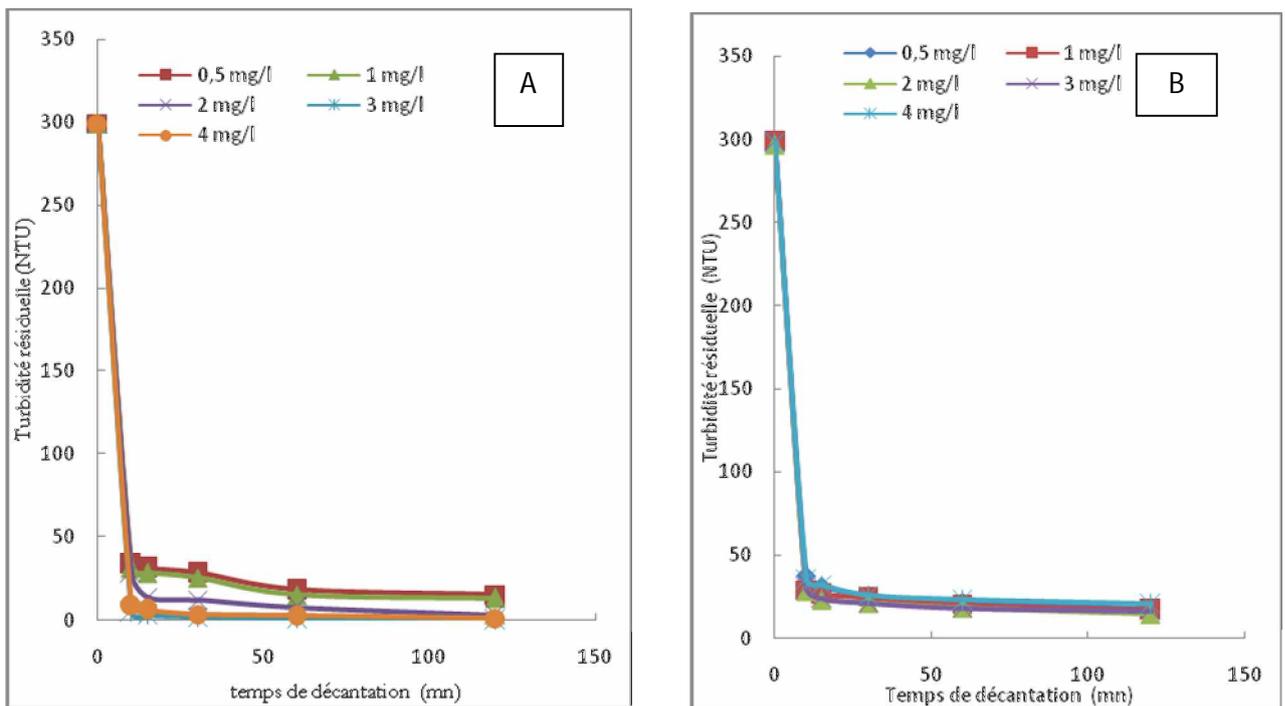


Figure V-6 : Evolution de la turbidité résiduelle en fonction du temps de décantation pour différentes doses de chitosane, pour 300mg/l de bentonite et pour les deux coagulants

A : Pour l'utilisation du chitosane.

B : Pour l'utilisation du flocculant chimique (aquafloc).

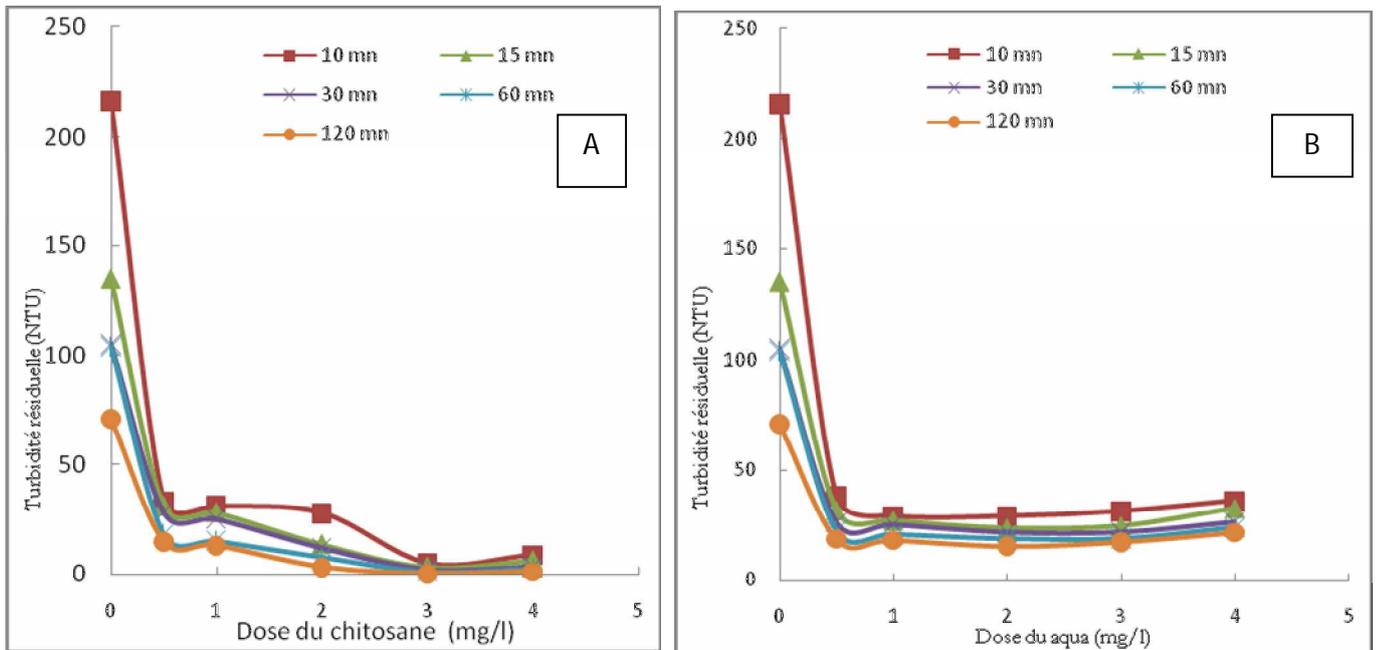


Figure V-7 : Evolution de la turbidité résiduelle en de la dose du chitosane pour différents temps de décantation, pour 300mg/l de bentonite et les deux coagulants

A : Pour l'utilisation du chitosane.

B : Pour l'utilisation du floculant chimique (aquafloc).

Les figures (V-6) et (V-7) montrent respectivement la variation de la turbidité résiduelle en fonction du temps de décantation pour les différentes doses de coagulant adoptées et en fonction de la dose de coagulant pour différents temps de décantation. D'après ces figures et dans le cas de l'utilisation du chitosane, l'abattement de la turbidité est quasi-total pendant les dix premières minutes de décantation. L'objectif de traitement (turbidité inférieure à 10 NTU) est atteint à 10 minutes pour la dose de 3 mg/l et à 30 minutes pour les autres doses. Durant le temps restant, la turbidité résiduelle ne fait que décroître. Dans le cas où le floculant synthétique est utilisé, bien que nous avons enregistré pratiquement une diminution similaire à celle obtenue avec le biopolymère, l'objectif n'est pas atteint du moment que la turbidité résiduelle obtenue est nettement supérieure à 10 NTU, et ce même après 120 minutes de décantation.

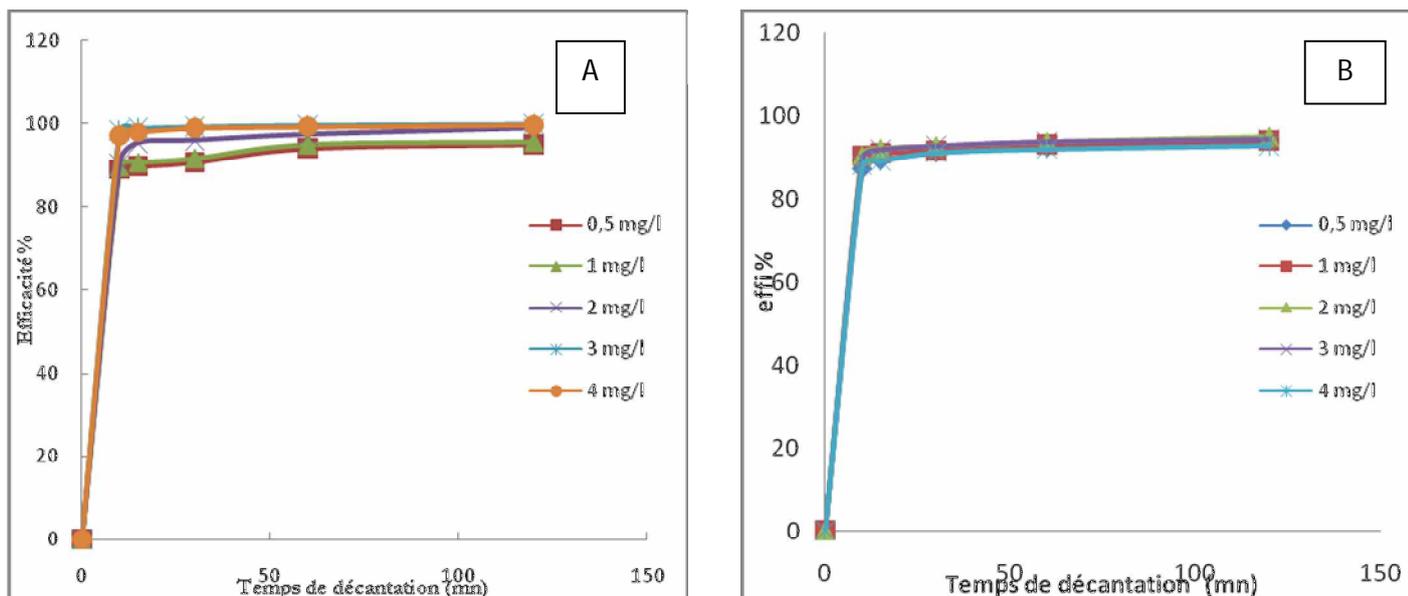


Figure V-8 : Evolution l'efficacité en fonction du temps de décantation pour différentes dose de chitosane, pour 300mg/l de bentonite et les deux coagulants
 A : Pour l'utilisation du chitosane.
 B : Pour l'utilisation du floculant chimique (aqua).

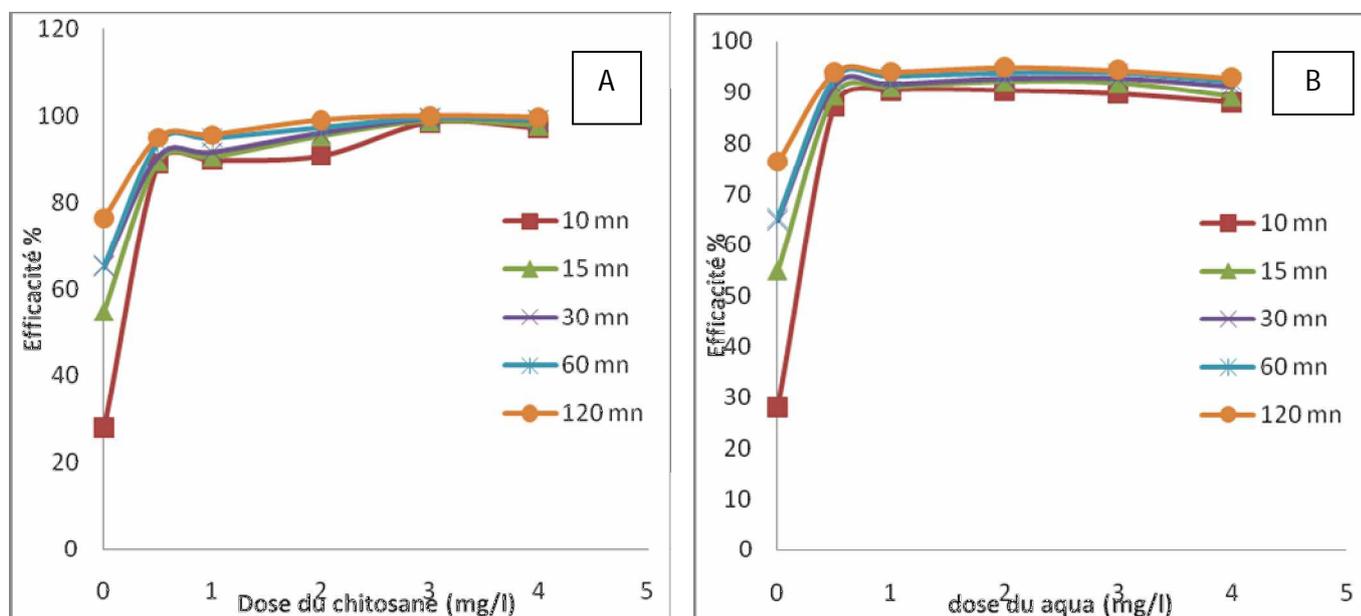


Figure V-9 : Evolution de l'efficacité en fonction de la dose du chitosane pour différents temps de décantation, pour 300mg/l de bentonite et les deux coagulants
 A : Pour l'utilisation du chitosane.
 B : Pour l'utilisation du floculant chimique (aquafloc).

Aux figures (V-8) et (V-9), nous présentons respectivement l'efficacité du traitement en fonction du temps de décantation pour les différentes doses de coagulant et en fonction de la dose de coagulant pour différents temps de décantation.

Après 10 minutes, l'efficacité du traitement utilisant le chitosane est plus importante que celui utilisant le polymère synthétique et ce quelle que soit la dose du coagulant ajoutée.

En effet, et d'après les figures précédentes, nous avons constaté qu'une dose de 3 mg/l du chitosane est suffisante pour éliminer 99% de particules de bentonite en suspension. Par ailleurs, l'efficacité maximale (94,96%) est obtenue pour le polymère synthétique. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le chitosane possède une densité de charge élevée comparée aux autres coagulants (Ahmad et al., 2006). Par conséquent, une faible dose du chitosane est suffisante pour déstabiliser une suspension de solution.

V-IV-2. Influence de la dose du chitosane :

Des séries d'expérimentations ont été effectuées à différentes doses de chitosane et à différentes concentrations de bentonite. Les caractéristiques donnant l'évolution de la turbidité en fonction de la dose du chitosane pour différentes concentrations de bentonite sont présentées à la figure (V-11).



Figure V-10 : formation de floc par l'application du chitosane

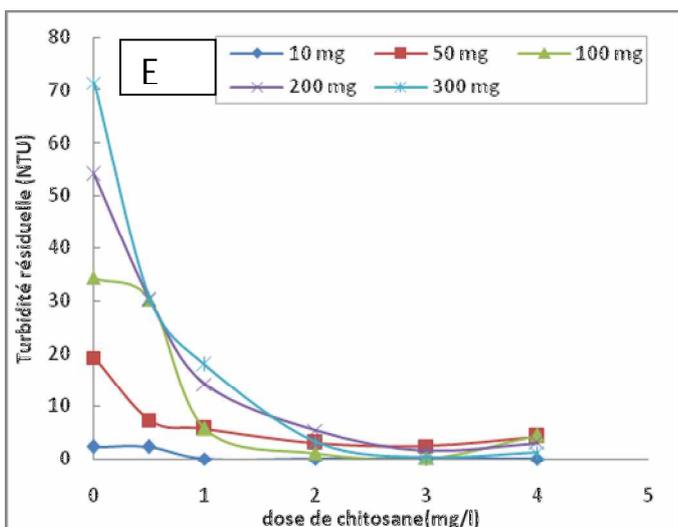
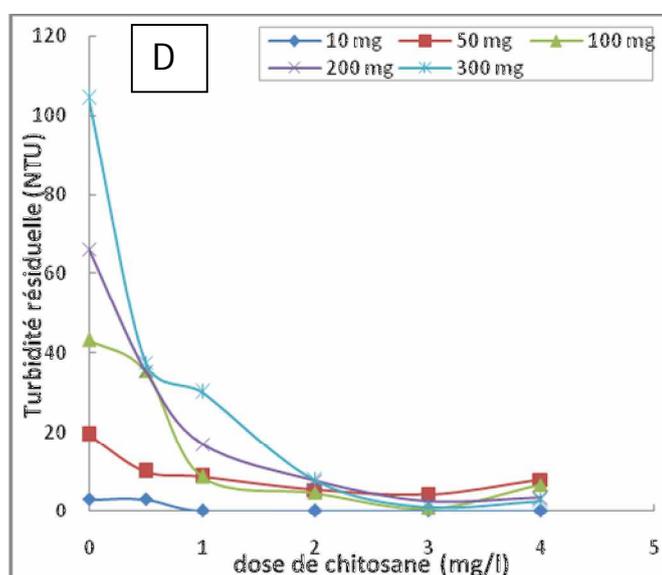
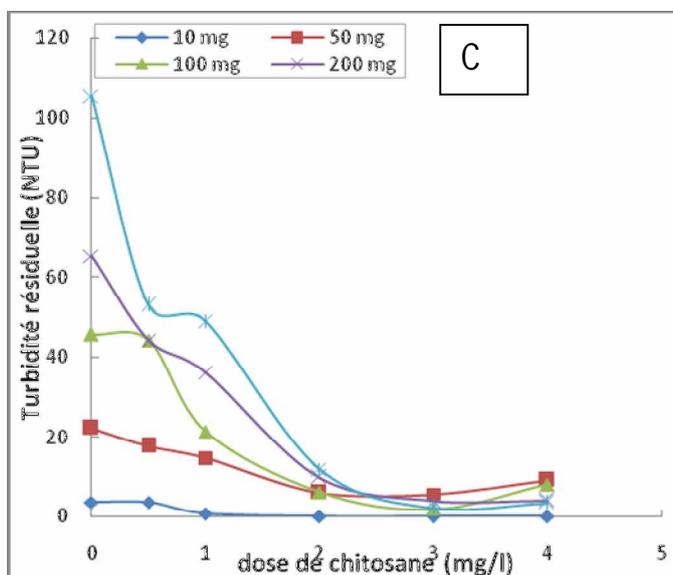
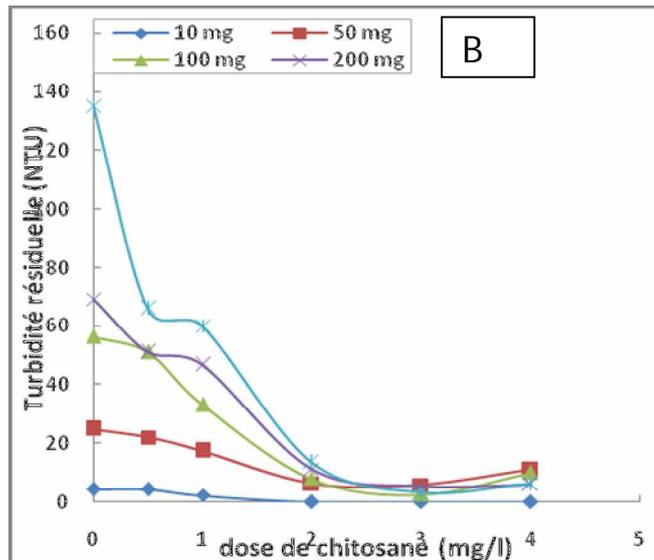
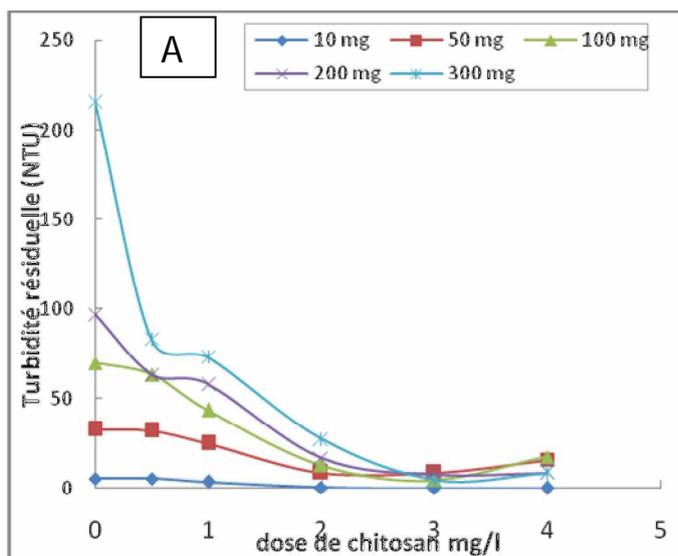


Figure V-11: Evolution de la turbidité résiduelle pour différents temps de décantation en fonction de la dose de chitosane

A : pour 10 mn de décantation
 B : pour 15mn de décantation
 C : pour 30 mn de décantation
 D : pour 60 mn de décantation
 E : pour 120 mn de décantation

Nous constatons une forte diminution de la turbidité dans l'intervalle 0 à 3 mg/l. Au-delà de cette dose, une légère augmentation a été obtenue. Ceci est valable pour toutes les concentrations de bentonite allant de 10 à 300 mg/l. En effet, la valeur optimale de la dose du chitosane est de 3 mg/l. Elle est suffisante pour enlever plus 99% de matière en suspension.

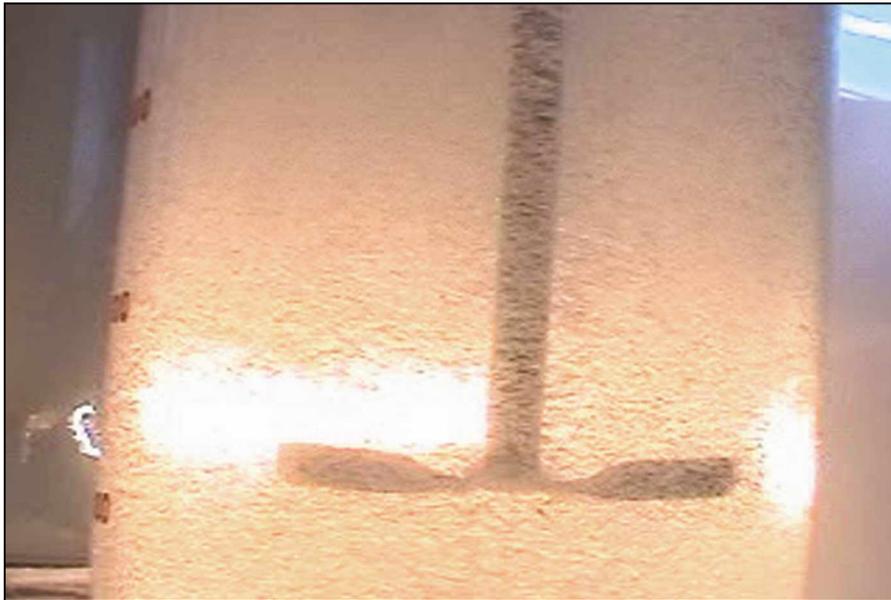


Figure V-12 : formation de floc par l'application du chitosane

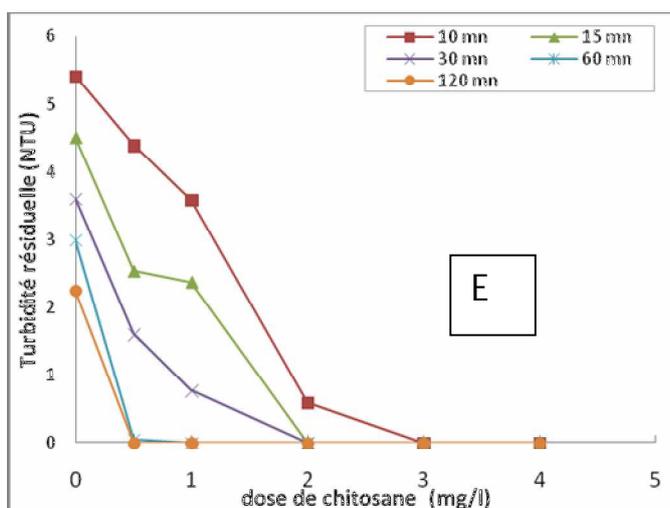
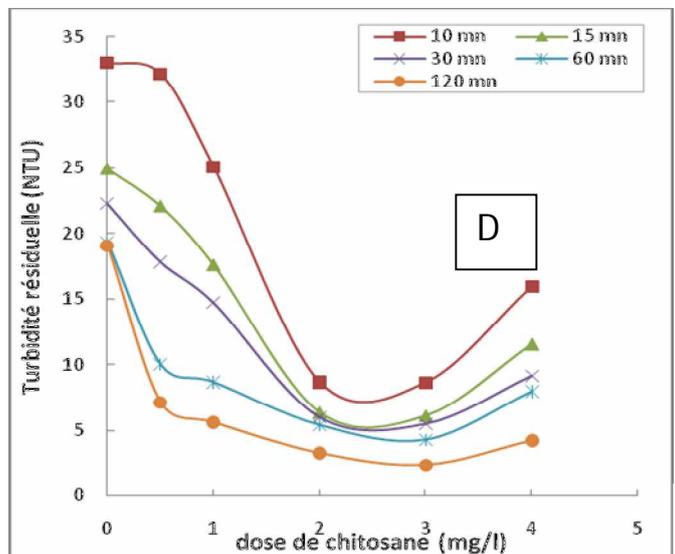
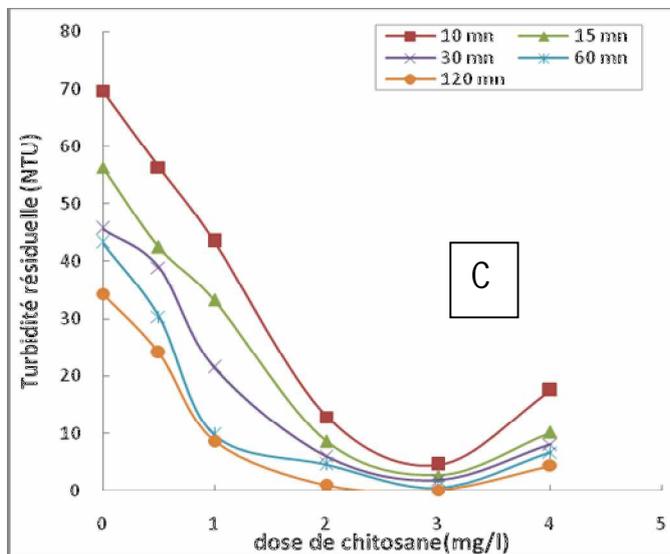
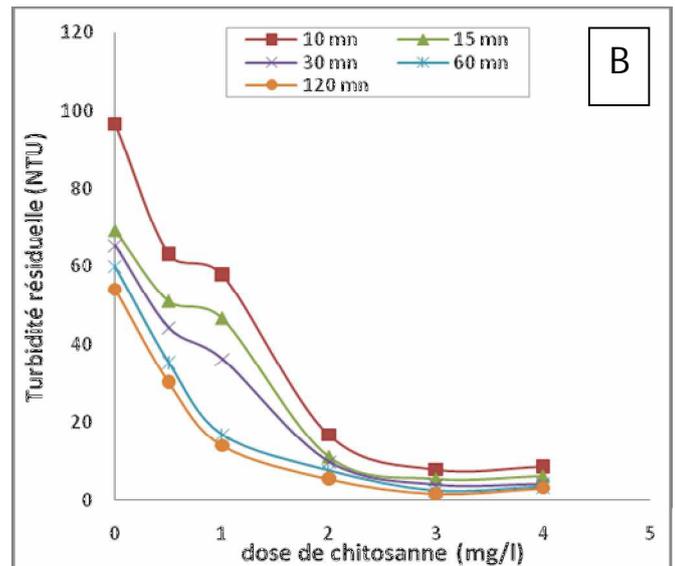
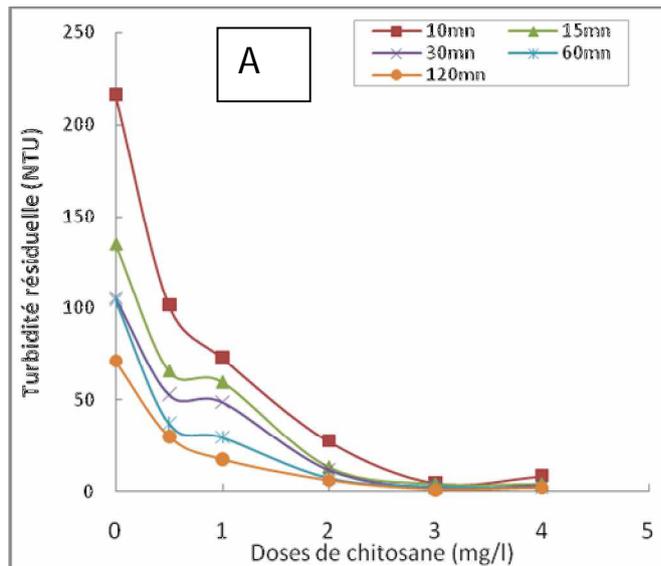


Figure V-13 : Evolution de la turbidité résiduelle en fonction de la dose de chitosane pour différentes concentration de bentonite
 A : pour 300 mg/l de bentonite
 B : pour 200 mg/l de bentonite
 C : pour 100 mg/l de bentonite
 D : pour 50 mg/l de bentonite
 E : pour 10 mg/l de bentonite

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. Il déstabilise la charge négative des colloïdes de la matière en suspension par le mécanisme de neutralisation de charges (Ahmad et al., 2006). Les groupements fonctionnels amines du chitosane attirent les ions anioniques pour se lier et former des ponts interparticulaires permettant la coagulation et l'adsorption des colloïdes.

V-IV-3. Influence du temps de décantation

D'après la figure (V-14) illustrant, pour chaque dose de chitosane, l'effet du temps de décantation sur la turbidité pour différentes concentrations de bentonite, nous remarquons que la turbidité chute brutalement dès les dix premières minutes de décantation. Cette chute est d'autant plus importante que la concentration de bentonite soit élevée. L'abattement total de turbidité est obtenu pour une dose de 3 mg/l du chitosan, et ce quelle que soit la concentration de bentonite de cette eau. Ce résultat est en accord avec ceux que nous avons trouvés précédemment.

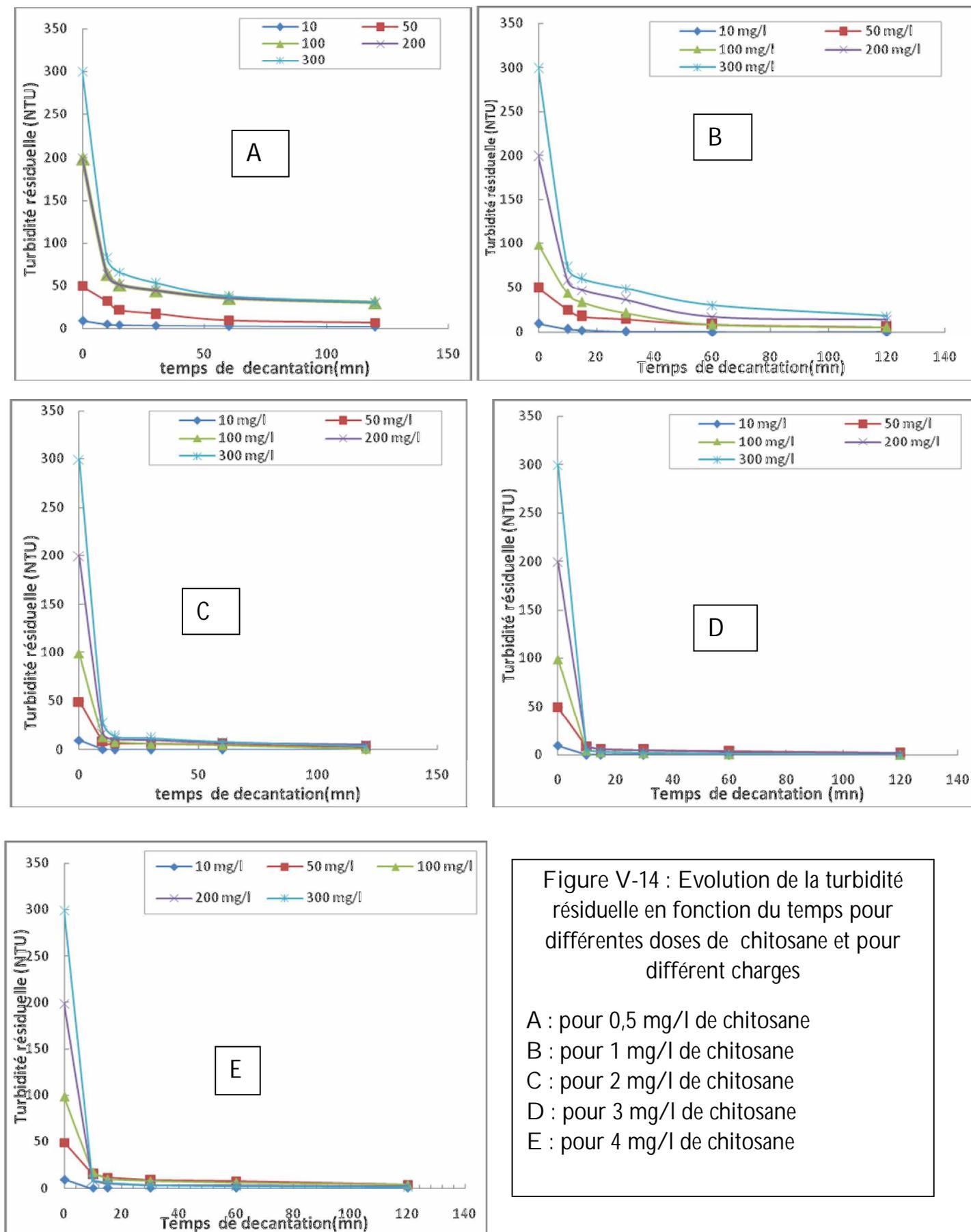


Figure V-14 : Evolution de la turbidité résiduelle en fonction du temps pour différentes doses de chitosane et pour différentes charges

A : pour 0,5 mg/l de chitosane
 B : pour 1 mg/l de chitosane
 C : pour 2 mg/l de chitosane
 D : pour 3 mg/l de chitosane
 E : pour 4 mg/l de chitosane

En d'autres termes et durant les dix premières minutes, l'efficacité du chitosane augmente très rapidement avec l'augmentation de son dosage (Figure V-15) pour atteindre 100 % pour l'ensemble des charges de bentonite.

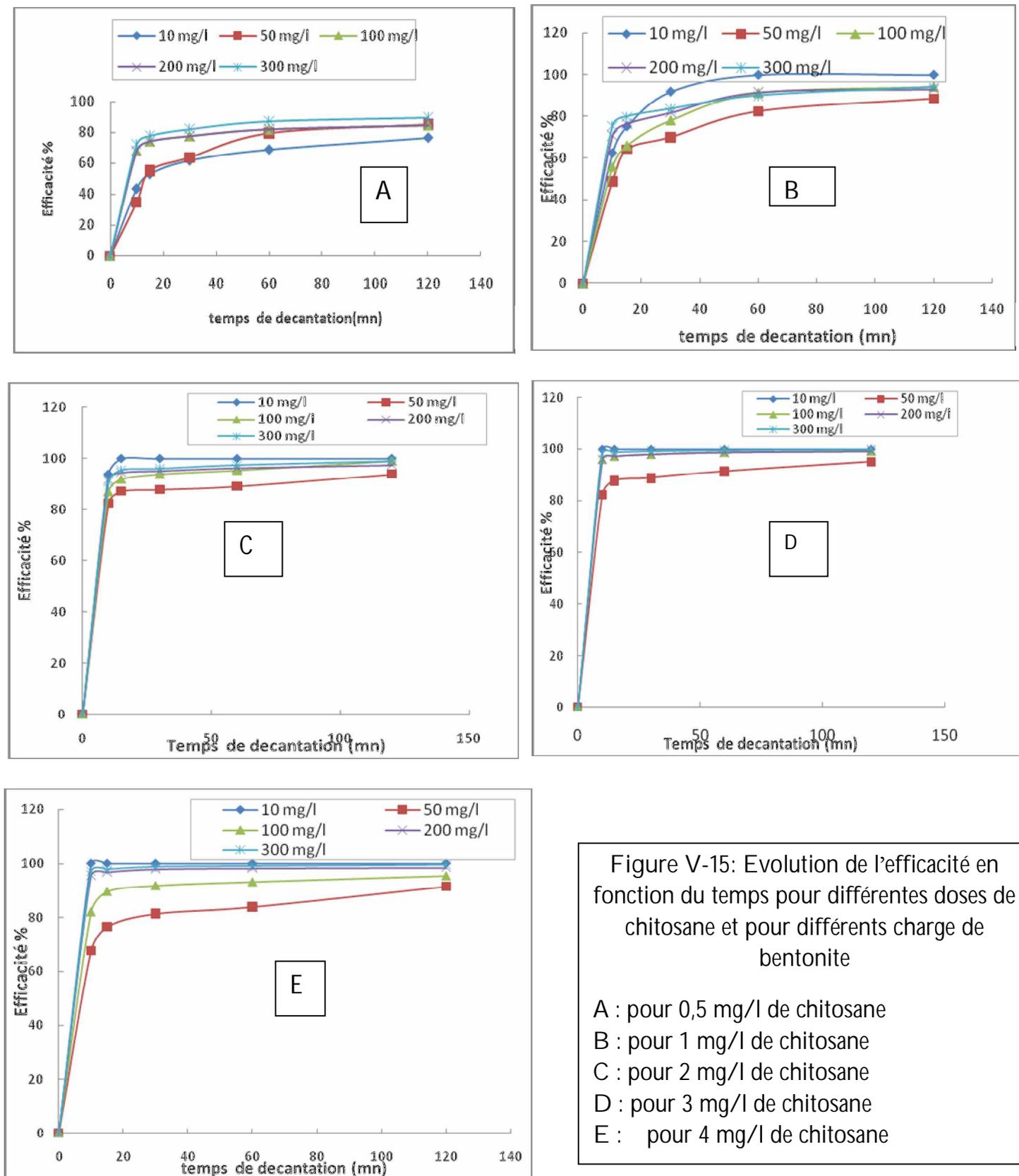


Figure V-15: Evolution de l'efficacité en fonction du temps pour différentes doses de chitosane et pour différents charge de bentonite

A : pour 0,5 mg/l de chitosane
 B : pour 1 mg/l de chitosane
 C : pour 2 mg/l de chitosane
 D : pour 3 mg/l de chitosane
 E : pour 4 mg/l de chitosane

V-IV-4 Influence du pH

La turbidité résiduelle a été examinée en variant le pH de la solution de bentonite de 4 à 9 ±0,1 par pas de 1, et ce pour chaque dose du chitosane. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur la figure (V-16).

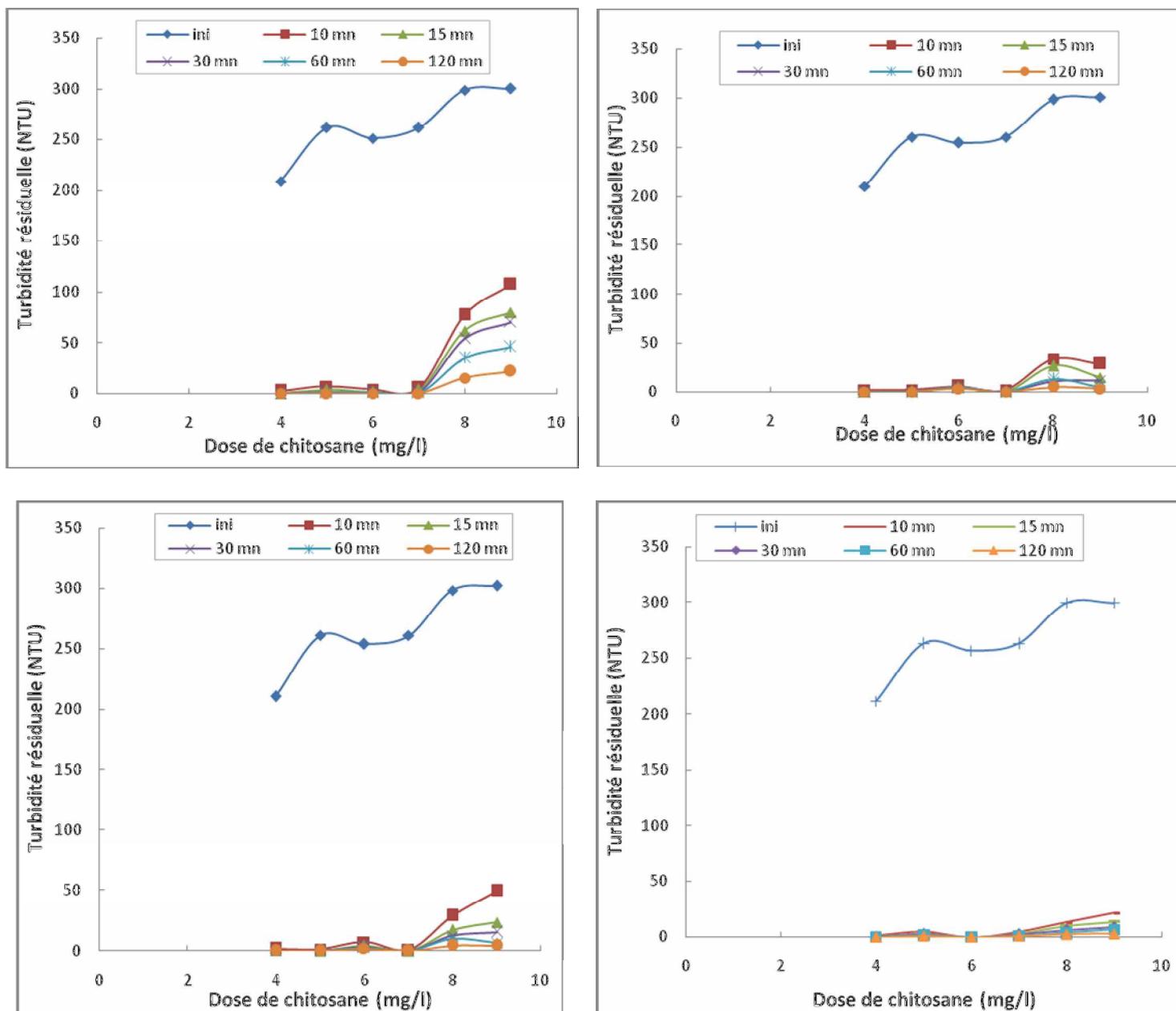


Figure V-16: Effet du pH sur la turbidité pour l'application de différentes doses de chitosane pour différents temps
 A : pour 1 mg/l de chitosane
 B : pour 2 mg/l de chitosane
 C : pour 3mg/l de chitosane
 D : pour 4 mg/l de chitosane

Il est tout à fait clair que l'ajout du chitosane engendre une réduction presque entière de la turbidité pour les pH allant de 4 à 7 ; cet intervalle définit la gamme du pH où le chitosane est efficace. Au-delà de la valeur 7, la turbidité résiduelle augmente et la solution de bentonite tend vers la stabilité. Nous constatons, également, que plus la dose du chitosane est importante, plus la gamme du pH est large. Il est à noter que le chitosane n'affecte pas le pH de la solution en question.

Par ailleurs, la plus faible dose de chitosane est suffisante pour réduire considérablement la turbidité dans une solution acide.

En effet, une meilleure élimination de la turbidité peut être obtenue pour un faible pH. Ce phénomène pourrait être attribué au nombre de protonations des groupements amines du chitosane au pH acide. La déstabilisation des particules est augmentée par l'accroissement des groupements chargés positivement suivis par la neutralisation de charges, engendrant la diminution de la dose optimale du chitosane.

Dans une solution acide (pH = 4 à 5), des observations expérimentales montrent que les floccs sont denses et de petites tailles. Ceci pourrait être expliqué par la variation dans la configuration du chitosane. Les floccs sont larges et denses dans une solution neutre. Ceci serait dû à la structure enroulée du chitosane dans une telle solution. Les floccs observés pour un pH basique sont très petites et décantent très lentement vu leurs faibles poids. Ceci pourrait être dû à la précipitation du chitosane en présence du NaOH. Il est à noter que le chitosane n'affecte pas le pH de la solution en question.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de notre travail consiste en la préparation et l'application du chitosane est l'étude dans le traitement par coagulation – floculation d'une eau de synthèse à base de bentonite. Il ressort de notre étude les principales conclusions suivantes :

- Le chitosane est dérivé de la chitine par traitement alcalin (décétylation). Il est caractérisé par la viscosité, le poids moléculaire et le degré de déacétylation.
- Le degré de décétylation est obtenu par le biais de la spectroscopie infrarouge. IL peut être contrôlé en variant la concentration du NaOH, la température et le temps de traitement.
- 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 naturel, il permet de réduire considérablement le coût de traitement.
- La décantation naturelle de la bentonite (en absence du chitosane) n'accomplie pas l'objectif du traitement où la turbidité résiduelle soit strictement inférieure à 10 NTU.
- La nature du coagulant influent sur le processus de la coagulation/floculation. Dès les premières minutes de l'agitation lente en présence du chitosane, la solution turbide, initialement de couleur blanchâtre, est devenue limpide et suivie d'une apparition rapide des floccs. Ces derniers sont fibreux et décantent rapidement. Suite à l'utilisation du polymère synthétique, l'eau de surnagent est trouble et les floccs obtenus sont volumineux séquestrant des gouttelettes d'eau.

- Relativement au polymère synthétique, le chitosane est exceptionnellement performant pour coaguler et éliminer les particules en suspensions vu son caractère polyélectrolytique très élevé.
- Les caractéristiques donnant la turbidité en fonction de la dose du chitosane, pour différentes concentrations de bentonite, mettent en évidence une dose optimale de 3 mg/l du chitosane permettant d'éliminer plus 99% de matière en suspension en quelques minutes.
- Le chitosane peut être efficace dans une large gamme du pH. Une faible dose du chitosane est suffisante pour réduire considérablement la turbidité dans une solution acide. Cependant, il est nécessaire d'augmenter cette dose dans les solutions basiques.

Dans le but de compléter notre présente investigation, il est recommandé 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 différents poids moléculaires, degrés de déacétylation, cristallinités et sources.

- A.L. Ahmed, S. Sumathi, B.H. Hamed. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal* (2006). 118:99-105.
- ALAERTS, G.; Van HAUTER, A., 1981. Coagulation and flocculation mechanisms in diverse colloidal suspension. Proceedings of a joint seminar of Studiesyndicaat voor Water et syndicat d'étude de l'eau : " The practical theory of flocculation processes ". 1981, 208 p, pp.45-74
- N.Z. Al-Mutairi, M.F. Hamoda, I. Al-Ghusain. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Bioresour Tech* (2004). 95:115-119.
- A. Amirtharajah, K.M. Mills. Rapid – mix design for mechanisms of alum coagulation. *J. Awwa* (1988).
- K. An, B.Y. Park, D.S. Kim. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Res* (2001). 35: 3551-3556.
- J.P. Beaudry. *Chimie des eaux*. Edition « Le griffon d'Argile inc » (1984).
- J.P. Beaudery. *Traitement des eaux*. « Le griffon d'Argile inc » (1984).
- Omar BOURAS. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. thèse de doctorat. Université de Limoges Faculté des Sciences et Techniques Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé (2003). 15-53.
- Svetlana Bratskaya, Simona Schwarz, Denis Chervonetsky. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. *Water Research* (2004). 38:2955-2961.
- C. Cardot. *Les traitements de l'eau Procédés physico-chimiques et biologiques Cours et problèmes résolus*. Ellipses 1999, Paris ; 62, 99-110, 185-194.
- A. Chenite, M. Buschmann, D. Wang, C. Chaput, N. Kandani. Rheological characterization of thermogelling chitosan/glycerol-phosphate solution. *Carbohydrate Polymers* (2001). 46: 39-47.
- Chihpin Huang, Shuchuan Chen, Jill Ruhsing Pan. Optimal condition for modification of Chitosan: A biopolymer for coagulation of colloidal particules. *Wat. Res* (2000) Great Britain. 1057-1062.

- H. Chihpin, S. Hueiling. Interaction between alum and organics in coagulation. *Colloids Surf* (1996). 155-163.
- Dégrémont. *Mémento technique de l'eau*. Huitième édition 1978, France ; 97-106, 646-647
- Dégrémont. *Mémento technique de l'eau*. Editions du cinquantième 1989, France ; 40-41, 291-315
- C.T. Driscoll, R.D. Letterman. Factors regulating residual aluminium concentration in treated waters. *Environmetrics* (1995). 6: 278-309.
- R. Desjardins. *Traitement des eaux*. Edition de l'école polytechnique de Montréal (1988).
- H. Dehek, R.J. STOL. Hydrolysis-precipitation studies of Al III solution. Role of the sulphate ion. *J. colloid interface Sci* (1976). 72.89.
- F. Edeline. *Epuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie*. Chapitre VI : Flocculation. *Tribune du Cebedeau* (1984). 536-552.
- J.K. Edzwald. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Sci. Technol* (1993). 27:21-35.
- G. Falini, S. Weiner, L. Addadi, Chilin-silk. Fibroin interaction : relevance to calcium carbohydrates. *Calcified Tissue international* (2003).
- O. Felse. Evaluation d'un polysaccharide cationique comme véhicule pour les voies ophtalmique. Thèse de doctorat. Université de Genève.
- M. Fernandez, P.F. Fox. Fractionation of cheese nitrogen using chitosan. *Food chemistry* (1997). 58:319-322.
- S.O. Fernandez-kim. Physiological and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols. A thesis submitted to the graduate faculty of Louisiana state university and national university (2004).
- F. Fiessinger, J.L. Bersillon. Prépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium pour la coagulation des eaux. *Tribune de Cebedeau N° 399* (1977).
- FITCH, Bryant, 1979. Sedimentation of flocculent suspension : State of the art. – *The Journal of the American Institut of Chemical Engineers*, 1979, vol 25, 6, pp 913-930
- M. Fernández Cervera, J. Heinämäki, M. Räsänen, S.L. Maunu, M. Krjalainen, O.M. Nieto Acosta, A. Iraizoz Colarte, J. Yliruusi. Solid-state characterization of chitosan derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers* (2004). 58:401-408.

- Cyril Gomella, Henri Guerre. Le traitement des eaux publiques industrielles et privées. Edition Eyrolles (1978), Paris.
- S.J. Hanodrakas, J.H. Willis. Inconomidou. A structural model of the chitin binding Domain cultural proteins. *Insect Biochemistry and molecular biology* (2002). 32:1577-1583.
- K.V. Harish Prashanth, F.S. Kittur, R.N. Tharanathan. Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. *Carbohydrate Polymers* (2002). 50: 27-33.
- Chihpin Huang, Shuchuan Chen and Jill Ruhsing Pan. Optimal condition for odification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Water Research* (2000).34:1057-1062.
- Hiemenz P., Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Inc., 516 pp., 1977.
- G.L. Ivo, I.G. Illa, A.K. Milka, F. Kiril. Treatment of wastewater from distilleries with chitosan. *Water Res* (2000). 34: 1503-1506.
- Y.J. Jean, S.K. Kim. Production of chitooligosaccharides using an ultrafiltration membrane reactor and their anti bacterial activity. *Carbohydrate Polymer*.
- MR. Jekel. Interaction of humic acids and aluminium salts in the flocculation process. *Wat. Res* (1986). 1535-1542.
- R.P. Jill, H. Chihpin, C. Shuchuan, C. Ying-Chien. Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of particles. *Colloids Surf* (19996). 359-364.
- R.S. Juan, F.C. Wu, R.L. Tseng. Use of chemically modified chitosan beads for sorption and enzyme immobilisation. *Advanced in environmental Research* (2002). 6: 171: 177.
- Carmel Jolicoeur, Dieter Haase. Les aluns basiques dans la traitement physico-chimique de l'eau : Survol de leur propriétés et évolution récente. *Science et technique de l'eau* (1989).
- J.A. Kerkut, L.I. Gilbert. Comprehensive insect physiology. *Biochemistry and pharmacology*. Edition Pergmon Press (1985).

- A. Kettab. Traitement des eaux potables. OPU 1982, Alger.
- M. Kevin, C. Kenneth, G. Dean. Floc morphology and cyclic shearing recovery: comparison of alum and polyaluminium chloride coagulants. *WaterRes* (2004). 38:486-494.
- D. Knorr. Dye binding properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci* (1983). 48: 36-41.
- Landolt D., Corrosion et Chimie de Surface des Métaux - Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 552 pp., 1993
- LI, D.; GANCZACZYK, J. J., 1992. Advective transport in activated sludge flocs. – *Water Environment Reseach*, 1992, vol 64, 3, pp 236-240
- LI, D.; GANCZACZYK, J. J., 1993. Factors affecting dispersion of activated sludge flocs. – *Water Environment Reseach*, 1993, vol 65, 3, pp 258-263
- LI, D.; GANCZACZYK, J. J., 1985. Stroboscopic determination of settling velocity, size and porosity of activated sludge flocs. – *Water Reseach*, 1987, vol 21, 3, pp 257-262.
- Ilauro S. Lima, Claudio Airoidi. Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative – a factorial design evaluation of the chemisorption process. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2003). 229: 129-136.
- Marie Antoinette. Traitement individuel des eaux domestiques. *Technique de l'ingénieur N° C 3840 {C 311}*, 1984, France.
- A. Maurel. Traitement des eaux de distribution. *Technique de l'ingénieur N° C 5200*, 1986, France.
- Mayet J., *La Pratique de l'Eau*, seconde édition, Editions Le Moniteur, 382 pp., 1994.
- F.M. Menezes, R. Amal, D. Luketina. Removal of particles using coagulation and flocculation in a dynamic separator. *Powder Technol* (1996). 88:27-31.
- Pawadee Methacanon, Malinee Prasitsilp, Thanawit Pothsree, Junya Pattaraarchachai. Heterogeneous N-deacetylation of squid chitin in alkaline solution. *Carbohydrate Polymers* (2003).52: 119-123.
- R.A.A. Muzarelli. *Chitin*. Pergamon Press(1977). Oxford.

- J.J. Mohd, B.Z. Mat, A. Arisol, K.A. Wan. Analyses of the effectiveness of chitosan in the treatment of effluent from Rudder Coagulation industries. Chitin and chitosan the versatile environmental friendly modern materials. UKM. Bangi, Malaysia . 1995.
- H.K. No, S.H. Lee, S.P. Meyers. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. Journal of agricultural and food chemistry (1989). 37: 575-579.
- R. Ouahas, B. Devallez. Chimie générale. 2ème édition OPU-SNED (1981).
- F.W. Pontius. Regulation for aluminium in drinking water. J.Am. Water works Assoc (2000). 92: 18-22.
- Pinotti,A. Bevilacqua & N. Zaritzky. Optimization of the Flocculation Stage in a Model System of a Food Emulsion Waste using Chitosan as Polyelectrolyte.Journal of food Engineering (1997).32:69-81
- A.Pinotti, N. Zaritzky. Effect of aluminium sulphate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. Waste Manage (2001). 21: 535-542.
- PROST, C.; 1992. Cours de DEA " Mécanique et ingénierie, sciences de l'eau ". ULP, ENGEES - Strasbourg.N.V. Ravi Kumar Majeti. A review of chitin and chitosan application. React Funct Poly (2000). 46: 1-27.
- D. Ravi, P.V.N. Sivasankara. Flocculation of river silt using chitosan. Water Res (2002). 36: 2414-2418.
- D. RAVI, V.N. Sivasankara Pillai. Mechanism of kaolinite and titanium dioxide flocculation using chitosan-assistance by fulvic acids. Water Research (2004). 38. 2135-2143.
- M.S. Rao, J. Munoz, W.F. Stevens. Critical factors in chitin production of shrimp biowaste. Applied microbiology Biotechnology (2000). 54: 808-813.
- B. Sandhy, K. Tonni Adustiono. Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, J. hazard Mater (2003). 219- 243.
- R.M. SILVERSTEIN, G.C.BASLER, MORILL « Identification spectrométrique de composés organiques », De Boeck et Larcier, Paris et Bruxelles, 1998.
- Jittarawadee Sriupayo, Pitt Supaphol, Jhon Blackwell, Ratana Rujiravanit. Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced chitosan nanocomposite films with or without heat treatment. Carbohydrate Polymers (2005). 62: 130-136.

- STUMM, W.; MORGAN, J., 1981. *Aquatic Chemistry*. New York: Wiley interscience; 1981; 2^{ème} édition, 780 p.
- Masatoshi Sugimoto, Minoru Morimoto, Hitoshi Sashiwa, Hiroyuki Saimoto, Yoshihiro Shigemasa. Preparation and characterization of water- soluble chitin and chitosan derivatives. *Carbohydrate Polymers* (1998).49-59.
- Monique-tardat-henry(1984)Evolutiondesderivesdel'aluminiumutilisecommeagentcoagulant.in:Scienceet technique de l'eau .(setTL) .22 .1984.
- Tardat-Henry M. & Beaudry J. P., *Chimie des Eaux*, deuxième édition, Les éditions le Griffon d'argile, 537 pp., 1992
- TAKÁCS, I.; PATRY, G.G.; NOLASCO, D., 1990. A dynamic model of the clarification-thickening process. – *Water Research*, 1991, vol 25, 10, pp 1263-1271
- TAKÁCS, I.; PATRY G.G.; NOLASCO, D., 1991. A generalized dynamic model of the thickening/clarification process. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1991, vol 10, pp 487-494
- Wee Lin Teng, Eugrue Khor, Tech Koon Tan, Lee Yong Lim, Su Ching Tan. Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. *Carbohydrate Research* (2001). 332: 305-316.
- URBAIN, V.; BLOCK, J.C.; MANEM, J., 1991. Bioflocculation in activated sludge: An analytic approach. *Water Research*, 1993, vol 27, 5, pp 829-838
- A.B. Vishu Kumar, M.C. Varadaraj, R.G. Lalitha, R.N. Tharanathan. Low molecular weight chitisan: preparation with aid of papain and characterization. *Biochimica and Biophysica Acta* (2004). 1670: 137-146.
- Weber, W.J.AM. Jodellah. Removing humic substances by chemical-treatment and adsorption. *J. Awwa* (1985). 132-137.
- Yongqin Zhang, Changhu Xue, Yong Xue, Ruichang Gao, Xiuli Zhang. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydrate Polymers* (2005). 340: 1914-1917.

- ZARTARIAN, F.; MUSTIN, C.; BOTTERO, J.Y.; WILLEMIN, G.; THOMAS, F.; AILLERES, L; CHAMPENOIS, M.; GRULOIS, P; MANEM, J, 1995. *Spatial arrangement of the components of activated sludge flocs*. *Water Science and Technology*, 1995, vol 30, 11, pp 243-250.

Résumé :

L'objet de ce travail est l'étude des performances du chitosane comme agent coagulant-floculant dans le traitement des eaux de surfaces. Le chitosane est obtenu par déacétylation de la chitine avec un degré de déacétylation de 77%. Les essais ont été réalisés sur un flocculateur utilisant différentes suspension de bentonite afin de déterminer la dose optimale ainsi que les paramètres influençant le processus de floculation. La performance du chitosane a été comparé avec un polyélectrolyte synthétique pour une charge de 300mg/l de bentonite. Les résultats obtenus prouvent que le chitosane est plus efficace que le coagulant synthétique.

Mots clefs : chitosane, chitine, coagulant, floculation, traitement de l'eau.

Abstract:

The object of this work is the study of the performances of the chitosane as a coagulant agent in the treatment of water surface. The chitosane is obtained by deacetylation of chitin with a degree of deacetylation of 77%. The tests were carried out on a flocculator using different bentonite suspension in a tap water in order to determine the optimal amount as well as the parameters influencing the process of flocculation. The performance of the chitosane was compared with a synthetic polyelectrolyte for a suspension of bentonite of 300mg/l. The results obtained prove that the chitosane is more effective than the synthetic coagulant.

Key words: chitosan, chitin, coagulant, flocculation, water treatment.

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية chitosane باعتباره عامل في معالجة المياه السطحية. نحصل على chitosane من déacétylation من chitine مع درجة déacétylation 77%. التجارب التي أجريت باستخدام flocculateur بمختلف تراكيز bentonite لتحديد الجرعة المثلى وكذلك العوامل المؤثرة على عملية flocculation. و تم مقارنة فعالية chitosane مع polyélectrolyte اصطناعي باستعمال 300مغ/ل من bentonite. النتائج التي تم الحصول عليها أثبتت أن chitosane أكثر فعالية من polyélectrolyte الاصطناعي.

كلمات مفتاح: chitosane، chitine، flocculation، معالجة المياه.