

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique d'Alger

Département du Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Mademoiselle Aoudj Asma

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

Déphosphatation d'une eau usée par le chitosane

Soutenu le : 24/06/2012 devant le jury suivant :

Président : Mr H. GRIB

Maître de conférences à l'ENP

Promotrices : Mme N. ABDI-HAIDER

Professeur à l'ENP

Mme F. BOUAMRA

MA

Examineur: Mr R. BOUARAB

Professeur à l'ENP

PROMOTION 2011/2012

ملخص :

يكمن بحثنا هذا في دراسة فعالية الكيتوزان كعامل مزيل للفوسفور ، لهذا الغرض استعملنا كيتوزانين تجاريين

قدرت جودة المعالجة من خلال قياس تركيز الفوسفور المتبقي في الماء العائم و ذلك من أجل عدة عوامل :

قوة الهيدروجين المزيج ، جرعة الكيتوزان ، تركيز الطين ، جرعة الكيتوزان كمخثر مساعد لسولفات الألمنيوم

الكلمات المفتاحية : كيتوزان ، معالجة المياه ، ازالة الفوسفور ، تخثر – تجمع

Résumé :

Notre investigation consiste à étudier l'efficacité du chitosane comme un agent déphosphatation des eaux usées. Pour cela deux chitosane commerciaux ont été utilisés. La performance de la déphosphatation a été évaluée par la mesure de la concentration du phosphore résiduelle du surnageant pour différents paramètres à savoir le pH de la solution, la dose du chitosane, la concentration de la bentonite, la dose du chitosane comme aide coagulant.

Mots clés : chitosane, déphosphatation, traitement des eaux, coagulation-floculation.

Abstract:

Our investigation consists to study the efficiency of the chitosan as phosphorus remover, for that purpose, two of commercials chitosans has been used. The performance of the phosphorus removal has been estimated by the measure of the residual concentration of the phosphorus for various parameters such as: the chitosan dose, solution pH, the bentonite concentration, the chitosan dose as coagulant aid.

Key words: chitosan, phosphorus removal, coagulation-flocculation, water treatment.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour aboutir à la réalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mes promotrices madame **N.ABDI** et madame **F.BOUAMRA** pour leur aide très précieuse, leur patience, leur compréhension, ainsi que leur conseils, recommandations et remarques constructives qui ont permis l'aboutissement de ce travail*

*Mes remerciements s'adressent à Monsieur **H. GRIB** Maître de conférences, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma soutenance.*

*Je remercie également Monsieur **R.BOUARAB** professeur 'E.N.P, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce modeste travail.*

Que ma mère, mon père, ma sœur et amine trouvent ici le témoignage de ma sincère reconnaissance pour leurs soutien inconditionnel et encouragement illimités.

Dédicace :

Louange à Dieu

A ma douce et exceptionnelle maman qui m'a toujours poussé à tout donner pour réussir qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ni sacrifices, ni privations ne l'ont empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses filles.

A mon cher papa qui a su se montrer patient, compréhensif et encourageant, qui n'a pas épargné d'efforts pour nous rendre heureuses, sa chaleur paternelle et sa tendresse ont été et seront toujours pour moi d'un grand réconfort.

A mon trésor, ma chère sœur HADJER, ma meilleure amie, que dieu te garde pour moi khtiti. Les mots ne peuvent pas résumer mon amour à ton égard.

A AMINE qui est toujours présent à mes cotés, qui m'a aidé à me surpassée toutes les lettres ne sauraient trouver les mots pour exprimer ma gratitude

Je vous dois ce travail et toute réussite dans ma vie

Liste des figures :

| | |
|--|-----------|
| Figure II.1 : Structure chimique de la chitine | 11 |
| Figure II.2 : Structure chimique du chitosane | 15 |
| Figure II.3 : Réaction chimique de désacétylation de la chitine..... | 16 |
| Figure III.1 : Coagulation-floculation | 22 |
| Figure IV.1 : abattement en fonction du pH de la solution..... | 33 |
| Figure IV.2 : abattement en fonction de la concentration des phosphates pour 10 mg/L de chitosane | 35 |
| Figure IV.3 : abattement en fonction de la concentration du chitosane pour des concentrations de 5 et 10 mg/L de PO4 | 35 |
| Figure IV.4 : abattement en fonction de la concentration du chitosane pour des concentrations de 10 et 50 mg/L PO4 | 36 |
| Figure IV.5 : abattement en fonction de la concentration du chitosane pour une charge de 30 mg/L de PO4 | 36 |
| Figure IV.6 : abattement pour une concentration de pollution égale à la concentration du coagulant..... | 37 |
| Figure IV.7: abattement en fonction de la concentration de chitosane pour 50 mg/L de bentonite | 38 |
| Figure IV.8: abattement en fonction de la concentration de la bentonite pour une concentration de 30 mg/L de PO4 et 10 mg/L du chitosane | 38 |
| Figure IV.9: abattement en fonctions de la concentration de l'alun pour des différentes concentrations en PO4..... | 40 |
| Figure IV.10: abattement en fonctions de la concentration de chitosane comme aide coagulant | 41 |
| Figure IV.10: abattement en fonctions de temps de contact | 42 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----------|
| Tableau II.1 : Arrangement des chaînes dans les trois formes de chitine..... | 14 |
| Tableau III.1 : Principaux avantages et inconvénients du chitosane comme matériau adsorbant | 27 |
| Tableau IV.1 : Conditions expérimentales en absence de la bentonite | 34 |
| Tableau IV.2 : Conditions expérimentales en présence de la bentonite | 37 |

Liste des symboles et des abréviations :

| Symbole | Désignation |
|------------------------------|--|
| ADN : | acide désoxyribonucléique |
| AGV : | acides gras volatils |
| ARN: | acide ribonucleique |
| ATP: | Adénosine triphosphate |
| PAO : | polyphosphate accumulating organisms |
| PHA : | polyhydroxyalkaloates |
| a | Constante de Mark-Houwink |
| pK0 : | Constante d'acidité intrinsèque |
| pKa : | Constante d'acidité |
| MM | Masse moleculaire |
| CA | Charbon actif |
| UFAC | Ultrafiltration assistée par complexation |
| DMAc | Diméthilacétamide |
| Da | Dalton |
| DA | Degré d'acétylation |
| DD | Degré desacétylation |
| IR | Infra Rouge |
| MES | Matière en suspension |
| COT | Carbone organique total |
| RMN | résonance magnétique nucléaire |
| RMN de H¹ | résonance magnétique nucléaire du proton |
| RMN de C¹³ | résonance magnétique nucléaire du carbone 13 |
| DBO₅ | Demande biologique en oxygène pendant cinq jours |
| η | Viscosité |
| DCO | Demande chimique en oxygène |
| Rpm | Rotation par minute |

Introduction générale

L'eau est un capital vital, qui ne cesse de se répercuter dans l'esprit de l'homme, et tente surtout aux jours de ce troisième millénaire à vénérer ce liquide précieux et réagir contre toutes sortes de contaminations qui souillent ses ressources.

En effet la présence du phosphore dans les eaux engendre une eutrophisation des lacs et des rivières causant ainsi une détérioration de leur aspect esthétique et caractéristique organoleptiques. [1] De ce fait les eaux polluées par le phosphore nécessitent un traitement particulier

La recherche de solutions aux enjeux soulevés par l'enlèvement du phosphore des eaux est devenue une préoccupation constante, plusieurs études ont été entamées dans le but de trouver le procédé de déphosphatation qui doit répondre non seulement aux exigences technologiques et économiques mais s'assujettir aux exigences environnementales.

Les procédés physico-chimiques de traitement et d'épuration des eaux usées utilisant des produits chimiques les plus couramment utilisés sont efficaces mais posent de sérieux problèmes environnementaux et de santé. Il a été constaté que la sur-utilisation des sulfates d'aluminium engendre une augmentation de la concentration d'aluminium dans l'eau traitée dévaluant ainsi le processus de traitement. En outre, une overdose d'aluminium peut causer la maladie d'Alzheimer. [2]

À l'heure où la demande du public en matière de produits renouvelables et biodégradables croît avec la sensibilisation à la protection de l'environnement, les matériaux d'origine biologique comme le chitosane apparaissent porteurs de solutions.

Le chitosane présente de nombreuses propriétés physiques, chimiques et biologiques qui peuvent être mises à profit dans des procédés de traitement des eaux comme la coagulation/floculation, l'adsorption et l'ultrafiltration assistée par complexation [3]

Vu sa biodégradabilité, sa biocompatibilité, sa propriété d'adsorption, son aptitude à la floculation, sa nature polyélectrolytique et ses possibilités de régénération, sa non répercussion sur la santé humaine et celle des écosystèmes à long terme. Le chitosane est susceptible de détrôner les produits chimiques traditionnels utilisés pour récupérer et éliminer des polluants présents dans les eaux usées

Introduction générale

Notre travail présente une investigation sur l'application du chitosane pour le traitement de phosphore des eaux usées

Le mémoire s'articule autour de deux grandes parties, La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique portant sur :

- ✓ Phosphore : généralités et traitement,
- ✓ La chitine et le chitosane
- ✓ Traitement des eaux par le chitosane

Dans la seconde partie, la méthodologie expérimentale est présentée suivie des résultats obtenus et de leur interprétation.

CHAPITRE I

PHOSPHRE :

GENERALITES ET TRAITEMENT

I.1 Historique :

La découverte du phosphore remonte en 1669. C'est à Brandt un alchimiste allemand de Hambourg qui est due ; au cours d'expérience destinée à convertir de l'argent en or en ajoutant d'extrait d'urine. [4]

I.2 Propriétés chimiques :

Le phosphore (P) est un élément de la colonne n° 5 de la classification périodique.

Il présente la structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ et peut se figurer P : faisant apparaître un doublet non apparié et trois électrons libres.

La covalence normale de P conduit au degré d'oxydation III, qui apparaît par exemple dans PCl_3 , PH_3 . L'arrangement est pyramidal, l'hybridation de P étant sp^3 . [4]

I.3 Les différentes formes du phosphore :

I.3.1 Formes allotropiques :

Le phosphore comprend une dizaine de variétés allotropiques regroupées en trois types :

➤ *Phosphore noir :*

se représente sous la forme d'une poudre ou de cristaux noirs, qui s'enflamment à l'air à des températures voisines de 400°C .

C'est la forme la plus stable qu'on puisse retrouver. [5]

➤ *Phosphore blanc :*

Il brûle spontanément à l'air en dégageant une fumée très toxique et une lumière bleuâtre (phosphorescence) c'est la forme la plus dangereuse du phosphore. [6]

L'exposition à cette substance est fatale et pouvant provoquer des brûlures de la peau menant à des endommagements du foie, du cœur, des reins. À noter aussi que l'engloutissement de cette substance est mortel ; avant de mourir on souffre de nausées, de crampe d'estomac, de somnolence. [7]

Dans l'eau et le sol les réactions sont très lentes, il en résulte son accumulation dans le corps des organismes aquatiques et sa transformation en substance moins dangereuse peut prendre des années. [7]

Dans l'air, il se transforme lentement sous l'influence de la lumière et de la chaleur en phosphore rouge ; le phosphore blanc brûle à 40°C . [8]

➤ *Phosphore rouge :*

Beaucoup moins toxique que le précédent, est employé dans la fabrication des allumettes, pesticides et bombes incendiaires. [6]

Il se représente sous la forme d'une poudre ou des cristaux rouge-brun inflammable à l'air à des températures voisines à 250°C. [5]

I.3.2 Les formes chimiques :

Dans l'environnement le phosphore est présent sous différentes formes. On distingue les formes dissoutes des formes particulières. [9]

➤ *Phosphore dissous :*

Présent dans l'eau et dans la solution du sol sous forme minérale ou organique :

-*forme minérale* : représentée par les ions PO_4^{3-} libres ou associés à la matière organique ou inorganique sous forme de colloïdes ; les différents anions de l'acide phosphorique et les polyphosphates

-*forme organique* : comprend les trioses phosphates, acide nucléique, phospholipides, acides phosphoriques des sucres et leurs formes dégradées

➤ *-Phosphore particulaire :*

Englobe toutes les formes du phosphore liées aux minéraux, à des débris divers ou incorporées dans les organismes ; existe également sous forme minérale ou organique

-*forme minérale* : le phosphore est lié à des substances inorganiques donnant l'apatite avec le calcium, le strengite avec le fer et la variscite avec l'aluminium comme il peut être associé aux argiles et à un grand nombre de minéraux.

A part le phosphate tricalcique (apatite), les autres associations du phosphore sont de minéralogie très complexe et peu connue

I.4 Utilisation du phosphore :

Les emplois du phosphore sont nombreux : alimentation humaine, peintures et émaux, céramiques, pigments, électronique, pharmacie..., 97 % de la production mondiale sont dévolus à trois usages principaux : la production d'engrais qui à elle seule en consomme 79 % en Europe et 80 % à l'échelle mondiale, la production des aliments du bétail (11 % en Europe et 5 % dans le monde) et la fabrication des détergents (7 % en Europe et 12 % dans le monde). [10]

L'utilisation importante du phosphore concerne l'industrie des détergents. En effet, les phosphates diminuent la dureté de l'eau, permettent aux tensioactifs de mieux nettoyer et contribuent ainsi à réduire la concentration en tensioactif ; ils préviennent la redéposition de particules, maintiennent le pH, facilitent la dissolution du détergent. Le phosphore des lessives a été partiellement remplacé en Europe par d'autres composés. [11]

La présence du phosphore rouge sur les frottoirs qui enflamment les allumettes. [8]

Les applications spéciales concernent l'utilisation de composés phosphocalciques dans le domaine de la santé, l'utilisation dans le domaine militaire (phosphore blanc), l'utilisation dans les extincteurs, la fabrication de verres spéciaux, l'industrie pharmaceutique (phosphore organique)...[11]

1.5 Les sources anthropiques du phosphore :

-Du métabolisme humain : un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour. (60% urines ; 40% matières fécales). [8]

Les facteurs de variation sont l'âge, le sexe, le régime alimentaire et la prise de certains compléments alimentaires ou traitements médicaux. Une valeur moyenne de **1.4 g P/(j.pers)** est retenue. [12]

-Des produits lessiviels et de nettoyage : 1 à 2 grammes de P par jour et par habitation avec une tendance à la baisse liée aux mesures de réduction à la source. [8]

-Les rejets agricoles ou d'origine naturelle sont retenus dans les sols et ne se retrouvent pas dans les eaux usées. Les eaux de surface peuvent éventuellement en contenir en raison de l'érosion et du ruissellement entraînant des particules de sol dans les cours d'eau. [8]

-Des rejets industriels : les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laveries industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées. Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées. [8]

1.6 Le phosphore : Élément indispensable mais néfaste lorsqu'il est en excès

1.6.1 Élément indispensable à la vie :

C'est le onzième élément le plus abondant parmi les éléments de la croûte terrestre (0,12%). Sur un plan quantitatif, le phosphore constitue le cinquième élément constitutif des êtres vivants, après le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Mais sur un plan qualitatif, il joue un rôle central dans l'organisation de la vie. [13]

Le phosphore est un élément rare (< 0.1% dans la lithosphère) de grande importance écologique. Composant essentiel du vivant (nucléotides, ADN, phospholipides, enzymes), il joue un rôle clé dans le transfert d'énergie (ATP). [14]

Il entre dans la composition de toutes les cellules des organismes vivants. Êtres humains, animaux, plantes et microorganismes, tous dépendent entièrement du phosphore pour vivre et se reproduire

Le matériel génétique des organismes vivants est constitué par les acides nucléiques (ADN et ARN) qui contiennent du phosphore. Cet élément entre également dans la composition des protéines.

En ce qui concerne les plantes, le phosphore intervient comme élément nutritif indispensable à un grand nombre de processus biochimiques tels que la respiration ou la production d'énergie (photosynthèse), son stockage, son transport et son utilisation. Le phosphore favorise le développement des racines et l'accroissement de la masse des racines, permettant une alimentation suffisante et une croissance rapide, donc un développement précoce des plantes.

Dans le règne animal, le phosphore est également impliqué dans les processus énergétiques (formation et dégradation du glycogène des muscles, synthèse des protéines). Les dents et les os en contiennent beaucoup sous forme de phosphate de calcium. Le phosphore est également impliqué dans la régulation d'équilibres biologiques internes. En effet, une insuffisance de cet élément dans l'alimentation animale peut conduire à des troubles divers : infécondité, hématurie de parturition, moindre résistance à certaines maladies comme l'entérite paratuberculeuse. [9]

Le phosphore est un élément plastique, énergétique et génétique de la matière vivante. [15]

I.6.2 L'eutrophisation...le phosphore mis en cause :

Le phosphore n'est pas toxique intrinsèquement pour la faune et la flore terrestre et aquatique. Par contre, l'eutrophisation est la conséquence directe majeure d'un excès de phosphore dans le milieu et ses effets sont très préoccupants à de nombreux niveaux. Une concentration en phosphore supérieure à 0.1mg/L est suffisante pour y déclencher la marée verte. [16]

Ce phénomène se traduit par le développement excessif d'algues qui agissent par plusieurs mécanismes sur l'équilibre biologique du milieu, en limitant le passage de la lumière et en consommant de grandes quantités d'oxygène. Ces algues ont une durée de vie assez courte et se décomposent rapidement. Cette décomposition organique se traduit par une forte demande en oxygène du milieu. Leur dégradation augmente la teneur en matière organique de l'eau, favorisant le développement de microorganismes produisant des toxiques, tels que les cyanobactéries, qui sont capables de détruire presque totalement l'écosystème du plan d'eau contaminé. [17]

Le déficit en oxygène crée des conditions anaérobies dont les premières conséquences sont :

-Dégagement d'odeur nauséabonde

-Colmatage progressif du milieu récepteur, ce qui conduit à son asphyxie ;

-Mort des poissons. [18]

C'est pourquoi la nécessité d'éviter le rejet incontrôlé de phosphore dans les effluents est maintenant intégrée dans la démarche de la plupart des utilisateurs du phosphore : industriels, industriels spécialisés dans le traitement des eaux, agriculteurs et même particuliers

I.7 Traitement du phosphore :

Trois grands types de procédés sont développés pour concentrer le phosphore dans la fraction solide. [19] :

-Les procédés physico-chimiques qui consistent à précipiter le phosphore par modification des conditions du milieu (pH) et/ou par ajout de réactifs,

-Les procédés biologiques qui consistent à créer les conditions favorables à la croissance de micro-organismes capables d'accumuler le phosphore au delà de leurs stricts besoins de croissance,

-Les procédés mécaniques de séparation.

La combinaison de deux ou trois de ces possibilités permet d'atteindre des objectifs de qualité des rejets élevés. [8]

I.7.1 Le traitement physico-chimique du phosphore

Le traitement du phosphore par voie physicochimique consiste à « piéger » le phosphore dissous sous forme particulaire. Ce changement de phase a lieu au contact de cations (ions calcium, magnésium ou ferriques) apportés soit par les eaux usées (précipitation naturelle), soit par ajout de réactifs à base de fer, d'aluminium ou de chaux (précipitation forcée).

Les principaux mécanismes intervenant sont au nombre de trois. [19]

- Précipitation chimique de complexes hydroxo-métalliques ;
- Adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités ;
- Flocculation et co-précipitation de matière colloïdale finement dispersée.

Ces trois mécanismes ont normalement lieu simultanément, et leur action combinée est responsable des hautes performances de déphosphatation généralement atteintes dans les stations de traitement chimiques.

La séparation du phosphore particulaire de l'eau a ensuite lieu lors de la décantation (solution la plus courante), soit avec des équipements spécifiques comme la flottation ou la filtration.

➤ *Précipitation par les sels de fer*

Parmi les sels métalliques à base de fer, on distingue ceux associés au fer ferrique (fer III ou Fe³⁺), et ceux associés au fer ferreux (fer II ou Fe²⁺).

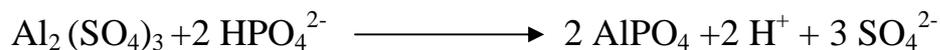
La réaction mise en jeu a besoin de beaucoup d'oxygène, les ions ferreux et ferriques assurent une bonne efficacité d'élimination à différents pH (ferriques plutôt à pH acide, et ferreux plutôt à pH alcalin). Dans tous les cas une bonne efficacité d'élimination est obtenue à pH égale à 7 (qui est le pH des eaux usées). [11]

Les ions Fe sont ajoutés en excès en solution à cause des réactions de compétition en fonction de la composition de l'eau. [16]

➤ *Précipitation par les sels d'aluminium :*

L'ion aluminium utilisé pour la précipitation du phosphore est combiné avec les ions sulfates, sodium, chlorures ou hydroxydes au sein des réactifs. [8]

La plupart du temps l'aluminium est ajouté dans la solution sous forme de sulfate d'aluminium. La réaction de base décrivant le phénomène peut s'écrire [20]



Dans les conditions de stœchiométrie, l'ion aluminium (Al³⁺) réagit avec un ion phosphate (PO₄³⁻). En réalité, le dosage à appliquer est un dosage en excès d'Al pour les mêmes raisons que le fer. Le pH de l'effluent à traiter est d'une importance particulière pour la précipitation de l'aluminium. L'efficacité maximale du sulfate d'aluminium se situe aux alentours de pH 5,5-6,5.

Cependant, pour une élimination plus efficace, le pH de la solution doit être légèrement supérieur pour anticiper une baisse de pH causée par un excès de sel d'aluminium. [11]

➤ *Précipitation par les sels de calcium :*

On citera l'utilisation dans de très rares cas de la chaux seule (CaO) comme réactif de précipitation du phosphore. L'addition de chaux dans une eau résiduaire précipite les orthophosphates principalement sous forme d'hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃OH :



La solubilité de l'hydroxyapatite diminue avec l'augmentation du pH et par conséquent l'élimination du phosphore croît avec le pH

Les doses de fer employées sont généralement comprises entre 10 et 120 g Fe par m³d'eau brute, légèrement inférieures pour l'aluminium, et jusqu'à 10% de la masse brute pour le calcium. [21]

I.7.2 Le traitement biologique du phosphore :

L'élimination biologique du phosphore est basée sur la capacité de certains micro-organismes à accumuler le phosphore au-delà de leur besoin métabolique. Ce métabolisme est connu sous le nom d'EBPR de l'anglais : « Enhanced Biological Phosphate Removal ». [17]

L'alternance de phases aérobies et de phases anaérobies strictes est nécessaire au développement des micro-organismes déphosphatants, appelé *phosphorus accumulating organisms* (PAO). En condition anaérobie, les bactéries déphosphatantes sont capables de stocker les substrats biodégradables des eaux usées en tant que réserve de carbone organique, les polyhydroxyalcanoates (PHA). L'énergie nécessaire à cette transformation est fournie par l'hydrolyse des polyphosphates intracellulaires et du glycogène, le phosphate ainsi libéré étant excrété dans le milieu. Pendant la phase aérobie, les PHA sont utilisés par le métabolisme et oxydés, permettant le restockage de glycogène et de P sous forme de polyphosphates, d'une quantité de phosphate supérieure à celle qui a été excrétée en anaérobie.

Deux conditions principales sont nécessaires pour assurer ce processus :

- L'exposition de la biomasse à une alternance anaérobie/aérobie (ou anaérobie/anoxie) pour créer un stress bactérien. [16]
- La présence de substrats organiques simples, particulièrement les acides gras volatils (AGV), pendant la phase anaérobie. [22]

I.7.3 Les procédés mécaniques de séparation :

Les procédés mécaniques permettent d'extraire le phosphore particulaire de l'effluent soit par décantation, soit à l'aide d'une filtration sous vide.

Ils contribuent de façon marginale au traitement du phosphore des eaux usées urbaines du fait de la forte proportion de phosphore dissous dans ce type d'effluent.

En revanche, ils sont efficaces pour des effluents dans lesquels le phosphore particulaire est majoritaire. [17]

CHAPITÈRE II

LA CHITINE ET LE CHITOSANE

Actuellement, il est connu que la chitine et le chitosane (collectivement appelés les substances chitineuses), sont des sources renouvelables. Ce fait attire plus d'intérêt pour le développement de nouvelles applications de ces simples substances. La chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Ils sont donc biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l'environnement joue un rôle important.

1.1 Historique :

Bien avant, le composé de la chitine a été trouvé dans le fossile d'insectes daté à la période Oligocène [23]. Les recherches sur chitine ont commencé en 1811 avec Braconno, un professeur français d'histoire naturelle. Il a isolé la chitine de plus hautes moisissures et l'a appelé fungique. En 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe. [24].

Le chitosane était 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 chitosane. Ce n'est qu'au siècle suivant (1934) qu'une procédure de fabrication de chitosane à partir de son parent naturel, la chitine est décrite par Rigby dans un brevet. [25] [26]

1.2 Chitine : Source et Structure

Après la cellulose, la chitine est, le polysaccharide linéaire le plus répandu dans la nature. Elle a une structure cristalline et constitue un réseau de fibres organisées. Elle confère la rigidité et la résistance aux organiques qui en contiennent.

La chitine est un copolymère constitué d'unités de répétition D-glucosamine et N-acetyl Dglucosamine liées β -(1,4), dont les structures chimiques sont représentées ci-dessous, avec un degré d'acétylation, DA, généralement supérieur à 70% (DA étant le pourcentage en nombre de résidu N-acétyl glucosamine dans le polymère). [27]

La chitine se retrouve naturellement dans les téguments d'insectes, de nématodes et d'invertébrés marins. On en retrouve également dans les parois cellulaires de certaines algues et dans celles des champignons. La chitine est présente aussi dans certaines levures et bactéries. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique. [27] [28]

La cuticule des arthropodes contient de la chitine, des protéines, des lipides et des carbonates de calcium. La chitine ne se situe pas uniquement au niveau de la cuticule des invertébrés, elle est également présente en quantité moindre au niveau de la paroi intestinale, des trachées, des tendons musculaires et du squelette interne.

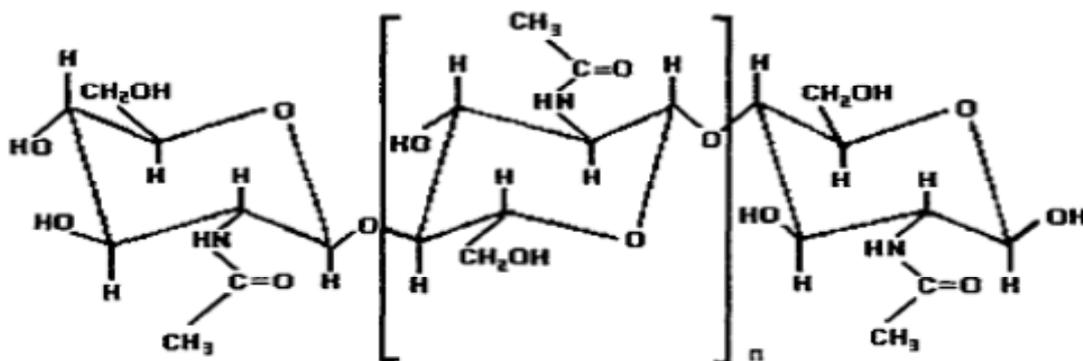


Figure II.1 : Structure chimique de la chitine

Les champignons utilisés par l'industrie des fermentations sont une deuxième source de chitine exploitée commercialement. Elle est extraite des parois des microorganismes après leur utilisation en fermenteur. Il s'agit donc d'un autre exemple de revalorisation de la biomasse. [29]

II.3 Obtention de la chitine

Dans la nature, la chitine est généralement associée à des protéines, des lipides, des pigments et des dépôts de calcium (CaCO₃). Pour cela la chitine doit être purifiée avant toute utilisation commerciale.

Il existe deux méthodes pour la préparation de la chitine à partir de la carapace de crevettes. Ces deux méthodes de production diffèrent considérablement ; cependant, elles nécessitent toutes les deux, une déprotéinisation et une déminéralisation de la carapace

II.3.1 Méthode chimique :

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

➤ Déminéralisation :

Elle est généralement réalisée par un traitement acide de la carapace sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides utilisés sont HCl, HNO₃, H₂SO₄, HCOOH à des concentrations de 1 à 10 mol.L⁻¹. [30]

La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante. Cependant, l'acide chlorhydrique HCl à température ambiante est le plus utilisé afin de dissoudre le carbonate de calcium CaCO₃. Ce dernier en réagissant avec l'acide chlorhydrique donne naissance à un composé soluble le chlorure de calcium CaCl₂, qui sera éliminé par un simple lavage [31]. Pendant le processus de déminéralisation, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone selon la réaction suivante :



No et al. (1998) ont recommandé d'utiliser une antimousse commerciale contenant 10% de solution de silicone active. [32]

Le processus de déminéralisation ne dépasse pas 2 à 3 heures lorsqu'il est effectué avec une bonne agitation. Cependant, des temps de 30 minutes jusqu'à 2 jours dus aux méthodes de préparation, ont été cités. Les études ont démontré que le degré de déminéralisation dépend étroitement de la concentration d'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. [33]

➤ *Déprotéinisation :*

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine).

Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄, de concentrations de 0,1 à 5 mol.L⁻¹. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-100°C).

No et Meyers (1995) ont rapporté que la proportion du solide à la solution alcaline allant de 1:10 à 1:20 (w/v) est recommandée pour que l'élimination des protéines soit efficace. [34] Pendant le processus de déprotéinisation, la formation de mousse peut se produire mais la mousse n'est pas intense comme celle du processus de déminéralisation. [35].

Shahidi et Synowiecki (1991) ont suggéré que la déprotéinisation est optimale en utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont le pH doit être plus bas que le point isoélectrique des protéines pour qu'elles précipitent. [36]

➤ *Blanchiment*

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acide et alcalin [37]. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine.

Fox (1973) a détecté un dérivé de β-carotène solidement relié à la chitine de l'exosquelette des crabes rouges. [38]

Le blanchiment est souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO_4 , NaOCl , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ou H_2O_2). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels, comme les caroténoïdes.

Durant le processus de blanchiment, le réactif utilisé ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane.

No *et al.* (1989) ont pu fabriquer la chitine quasiment blanche par l'extraction avec l'acétone et le séchage pendant 2 heures à la température ambiante, suivi par le blanchiment en utilisant une solution 0,315% d'hypochlorite de sodium pendant 5 minutes avec un rapport du solide au solvant (1:10, w/v). [37]

Sans l'extraction préalable par l'acétone, le blanchiment doit être effectué plus de 1 heure pour aboutir à un produit blanc acceptable commercialement.

II.3.2 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 bactérie protéolytiques pour éliminer une grande partie des protéines liée à la chitine. Quelques auteurs utilisent la papaine, la pepsine et la trypsine à pH 5.5-6.0 à une température de 37.5°C et d'autres ; la protéinase d'une bactérie à pH 7 à 60°C durant 60 heures. [39]

Certains auteurs, ont proposé une méthode simple d'acidification par des bactéries lactiques. Ce processus fait apparaître deux fractions : le premier liquide contenant des protéines, des minéraux et de l'asthaxanthine (pigment des crevettes) et une fraction solide formée de chitine. [33] [40]

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 [41]. L'acide lactique, produit par catabolisme de la source de Carbone, va créer un milieu de faible pH qui va inhiber la croissance des autres microorganismes du déchet.

Le carbonate de calcium, liée 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 [33].

La déprotéinisation et la liquéfaction simultanée des carapaces sont due à des bactéries présentes dans le système intestinal des crustacés, à des enzymes protéolytiques produites par les bactéries lactiques additionnées aux protéases présentes dans le déchet [41].

Des bactéries lactiques ont, également, été utilisées pour l'extraction de la chitine des carapaces de crevettes. [42]

De nombreuses recherches sur l'utilisation des protéases pour la valorisation des rejets solides de poissonneries ont été réalisées. La pepsine est une des enzymes utilisées pour obtenir un concentré protéique de haute valeur nutritionnelle. [43]

Dans le cas de l'extraction de la chitine, l'addition des protéases commerciales telles que l'alcase [44], la papaïne [33] et les protéases de *Bacillus subtilis* [40], améliorent la déprotéinisation produisant ainsi une chitine de bonne qualité. [33]

II.4 Propriétés de la Chitine :

II.4.1 poids moléculaire :

La chitine a une longue chaîne ayant une masse moléculaire, entre 1.03×10^6 et 2.5×10^6 Da. [29]

II.4.2 Solubilité :

Comme la cellulose, la chitine est insoluble dans les solvants ordinaires. Les acides forts, les fluoroalcools, les chloroalcools, sont des solvants pour la chitine. Toutefois, ces derniers engendrent la dégradation de la chitine, et ils sont très dangereux à manipuler.

Un complexe de solvant efficace a été proposé par Austin et al., (1981)[45], comprenant le diméthylacétamide (DMAc) contenant 5 % chlorures de lithium. La dissolution de chitine présente un important problème lors de son utilisation. Ceci, est fortement lié aux liaisons, d'hydrogène intra et intermoléculaire de ce polymère, dans son état solide. [46]

II.4.3 Cristallinité :

La chitine possède une structure cristalline très ordonnée. On la retrouve sous trois formes polymorphes (α , β , γ) qui diffèrent selon l'arrangement des chaînes dans la région cristalline. La chitine- α est la forme la plus abondante et semble aussi être la plus stable, puisque les chitines- β et $-\gamma$ peuvent être transformées en chitine- α par des traitements appropriés. Blackwell suggéra en 1988 que la chitine- γ est un mélange distordu de chitines- α et $-\beta$ plutôt qu'une troisième vraie forme polymorphe. [27]

Tableau II.1 : Arrangement des chaînes dans les trois formes de chitine

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

II.4.2 Biodégradabilité :

La chitine est biodégradable et non toxique, elle est hydrolysée progressivement par des glycosidases, comme des lysozymes et des chitinases [28].

Sa dégradation est une hydrolyse des chaînes glycosidiques reliant les oligomères N-acetyl glucosamine, et cela favorise la formation de monomères nécessaires à la chaîne alimentaire.

II.5 Chitosane : Source et Structure :

Le chitosane, est un copolymère lineaire β (1-4) de N-acétyl D-glucosamines et de D-glucosamines.

Il se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes, et chez quelques insectes [27]. La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane

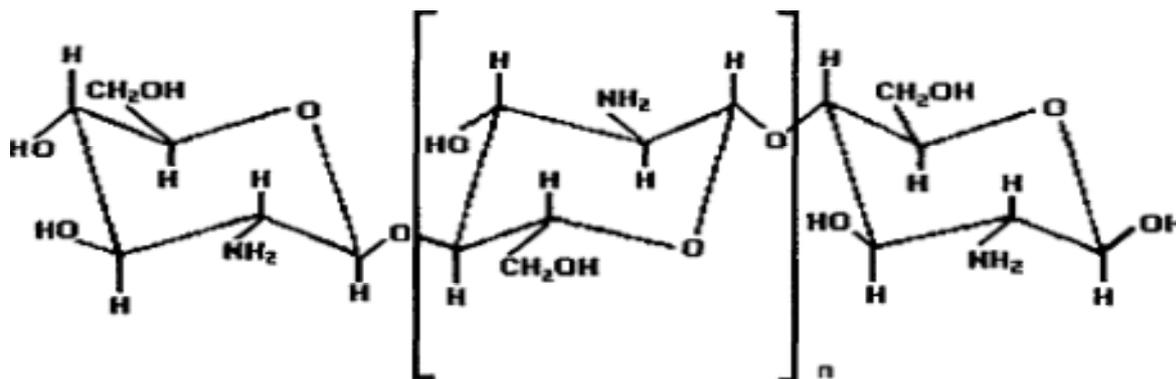


Figure II.2 : Structure chimique du chitosane

II.6 Obtention du chitosane :

L'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable. Toutefois, l'étape la plus délicate reste la désacétylation. Elle nécessite la substitution des groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut réduire la longueur de la chaîne du polymère.

En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosanes à partir d'une même chitine.

La désacétylation est généralement effectuée par un traitement basique avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (40 - 50 %) à une température supérieure ou égale à 100 °C, pendant au moins 30 minutes, pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine. [34]

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

Ainsi, il est nécessaire de bien choisir le traitement pour désacétyler le polymère d'origine (la chitine), afin de minimiser au maximum la dégradation de la chaîne du polysaccharide tout en obtenant une désacétylation régulière le long des chaînes polymères (Babak et al.,1999).[47]

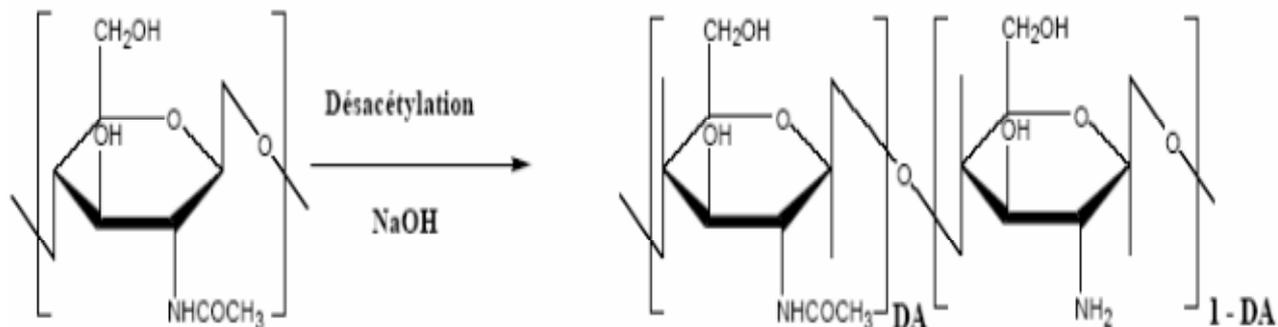


Figure II.3 : Réaction chimique de désacétylation de la chitine (DA est le degré d'acétylation)

II.7 Caractéristiques du chitosane

II.7.1 Degré de désacétylation (DD) :

Le chitosane et la chitine sont tous deux des copolymères de même structure chimique globale qui ne se distinguent que par la proportion molaire relative des unités N – acétylglucosamine et glucosamine qui les constituent, c'est leur degré d'acétylation. [29]

Le degré d'acétylation (DA) est défini comme étant la fraction molaire des unités acétylées (unité acétylglucosamine). Le degré de désacétylation (DD) représente la proportion d'unités amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. [48]

DA et DD sont reliés par l'équation :

$$DD = 1 - DA$$

Le DD est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, la charge globale et la réactivité, les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture, la résistance à la traction et les propriétés barrière. Il influence également sur les propriétés biologiques [49] comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité biostimulante et anticholestémiant. L'analyse des différents types de chitosanes utilisés est donc une étape indispensable avant l'évaluation de leurs capacités.

Le degré de désacétylation, quant à lui, peut être obtenu soit par titration volumétrique (par exemple, dosage de l'acide acétique libéré après hydrolyse des groupements N-acétyl), soit par des méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge, ou l'ultraviolet. D'autres analyses sont aussi utilisées comme :

- La spectroscopie RMN du H¹ et RMN du C¹³. [50]
- La spectroscopie à résonance magnétique (RMN). [51]
- L'hydrolyse acide. [52]
- La chromatographie en phase liquide à haute performance. [53]
- L'analyse élémentaire. [54]
- La spectrophotométrie. [55]

La méthode la plus fréquemment utilisée, pour l'estimation du DD du chitosane, 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

II.7.2 Viscosité :

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.

Pour caractériser le comportement viscosimétrique d'une solution de polymère, il existe différentes méthodes. La plus employée consiste à déterminer la viscosité intrinsèque du polymère qui nécessite de connaître les paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink-Sakurada [56] suivante :

$$\eta = k M^a$$

η : Viscosité intrinsèque ;

M : La masse molaire ;

k et a : constantes.

.

La viscosité du chitosane dépend de :

- - Son degré d'acetylation : plus il est desacetylé, plus il y a de groupements amine libre, plus le chitosane est soluble et plus sa viscosité est importante ;
- - Sa concentration : la viscosité augmente en fonction de la concentration ;
- - La température : comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente ;
- - Le pH : plus il est bas plus la viscosité est forte.

II.7.3 Poids moléculaire :

Le poids moléculaire de l'agent polymérique coagulant est considéré comme étant une des caractéristiques les plus importantes, affectant la fonctionnalité des polymères. Parmi les différentes méthodes décrites dans la littérature, la chromatographie par perméation de gel et est la plus couramment utilisées pour la détermination du poids moléculaire du chitosane ainsi que de sa polydispersité [53] [57], mais la viscosimétrie demeure une méthode simple et rapide. [58]

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 chitosane induisant la diminution du poids moléculaire. [58]

II.7.4 Solubilité :

La solubilité du chitosane est l'un de ses avantages majeurs par rapport à la chitine (soluble que dans des solvants très toxiques). Bien qu'il soit insoluble dans l'eau et les solvants organiques, cette polyamine est soluble dans les acides aqueux dilués. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et les acides organiques aqueux tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide lactique. L'efficacité de la solubilité dépend de l'acide employé et de sa concentration. La solubilité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide, et les solutions aqueuses de quelques acides, tels que l'acide phosphorique, et l'acide sulfurique, semblent être de piètres solvants pour le chitosane. [59] [60]

Il existe plusieurs facteurs agissant sur la solubilité du chitosane, tels que : la température et le temps de réaction de la désacétylation, la concentration alcaline, les traitements antérieurs appliqués à l'isolation de la chitine, le rapport chitine/base et la taille des particules. A pH 7, la stabilité de la solubilité du chitosane est médiocre. A pH élevé, le chitosane tend à précipiter ou à former un gel. Des complexes polyioniques entre le chitosane et les hydrocolloïdes anioniques résultent de la formation du gel. [25]

Le chitosane solubilisé peut être régénéré grâce à un coagulant. Le choix du coagulant dépend du solvant utilisé pour la solubilisation du chitosane. [25].

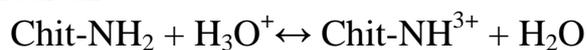
II.7.5 Biodégradabilité :

Le chitosane nous offre l'avantage d'être biodégradable par les microorganismes possédant des enzymes qu'on appelle chitosanase. La réaction de désacétylation est responsable de la réduction du poids moléculaire du chitosane par hydrolyse des chaînes glycosidiques. [29]

II.8 Propriétés physico-chimiques du chitosane :

II.8.1 Pouvoir flocculant :

En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polyelectrolyte cationique de forte densité de charge en raison de la protonation des groupements $-NH_2$. On a alors l'équilibre de réaction suivant :



Le chitosane est considéré comme une polyamine et ses propriétés dépendent fortement du pH du milieu et de la présence ou non de sel; en l'absence de sel, le pK_0 (pK_a intrinsèque) de la fonction amine dans ce polymère est de 6.5, ce qui signifie qu'en dessous de ce pH, le chitosane est cationique et soluble.

Le polymère peut alors s'associer sélectivement avec des espèces anioniques et être ainsi un excellent agent de floculation et former des complexes polyanion-polycation. [29]

II.8.2 Pouvoir chélatant :

Au delà d'un pH de 6,5 environ, le chitosane précipite, il perd ses charges positives, le doublet électronique de l'azote est libre. Ces doublets libres et la présence de nombreux atomes d'oxygène dans le chitosane lui permettent de se comporter comme un excellent complexant, en particulier des métaux lourds. La chaîne macromoléculaire ne comporte plus de groupements ionisés.

Le polymère possède alors de bonnes propriétés chélatantes dues, en particulier, au doublet électronique libre de l'atome d'azote. [29]

II.9 Fonctionnalités et applications du chitosane :

Les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane en font un matériau de choix pour son utilisation dans de nombreux domaines industriels comme les secteurs biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et agricole. De nombreux travaux scientifiques transdisciplinaires ont été conduits sur la chitine, et surtout sur le chitosane, depuis une vingtaine d'années. Le nombre important de brevets déposés dans des secteurs économiquement porteurs, comme les industries cosmétiques ou biomédicales, démontre une recherche très innovante.

II.9.1 Applications biomédicales :

Le chitosane s'avère très efficace pour ses effets hypocholestérolémiques, ses actions anti-ulcère et anti-acide [61], antitumorale, et immuno-activatrice. [62] [63]

II.9.2 Applications en pharmacologie :

La principale utilisation du chitosane dans l'industrie pharmaceutique est en tant que matériau enrobant de micro-capsules ou de micro-sphères contenant les substances à délivrer à l'intérieur de l'organisme. L'utilisation d'un matériau tel que le chitosane permet de contrôler la libération des substances par ces systèmes, de mieux atteindre les organes cibles et l'amélioration du taux de solubilité et de la disponibilité des drogues non solubles dans des phases aqueuses. [64]

II.9.3 Applications en Cosmétologie :

L'excellente tolérance du chitosane, sa parfaite innocuité, son action sur la régénération cellulaire jointe à ses multiples propriétés, en fait un actif idéal pour des produits hydratants. [65]

II.9.4 Applications à l'industrie alimentaire :

Le chitosane est utilisé principalement dans la transformation alimentaire. Il possède des propriétés chimiques permettant d'agglomérer puis de séparer les particules colloïdales dispersées [66] [67]. Les chitooligosaccharides et le chitosane sont utilisés comme agents de floculation et de clarification des aliments [68] [69]. Le chitosane permet l'inhibition de la croissance des microorganismes. [70]

II.9.5 Applications à l'agriculture :

La chitine et le chitosane ont trois potentiels d'utilisation dans l'agriculture agent antimicrobien, comme nématocide ou comme engrais. [71]

Plusieurs études démontrent l'induction des mécanismes de défense, tant locaux que systémiques, chez les plantes traitées par le chitosane [72] [73] [74]. Les différents types de mécanismes de défense induits comprennent :

- la production de phytoalexines [75]
- la production de protéines reliées à la pathogénèse telles que les chitinases, les chitosanases et les acides beta-1,3 glucanases [73]
- la production d'éthylène [76]

Par ailleurs, le chitosane stimulerait la plante pour la synthèse d'agents protecteurs, et se comporterait comme un engrais en accélérant la germination et la croissance des plantes (Sandford, 1989) [77]. Il peut aussi augmenter le pourcentage des récoltes à 50 %. [68]

II.9.6 Applications environnementales et contrôle de la pollution :

Les bioadsorbants naturels et abondants tels que la chitine et le chitosane sont appliqués avec un grand succès pour l'élimination des traces de métaux lourds, teintures, nitrates et déchets radioactifs à travers un mécanisme d'échange d'ions. Le chitosane issu des carapaces de crabe a aussi été efficace pour le traitement des effluents des industries métalliques et pour le chrome hexa valent où l'adsorption est de 90 % [78]. 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. [25]

Le chitosane est largement utilisé comme agent flocculant dans le traitement des eaux de rejets. Environ 85% du chitosane produit au Japon est utilisé pour le traitement des eaux de rejet de l'industrie agroalimentaire. [79]

La « richesse » du chitosane, notamment son degré de désacétylation à l'origine de son potentiel, additionnée aux propriétés biologiques auparavant mentionnées, en font un polymère particulièrement intéressant pour une multitude d'applications.

CHAPITRE III

TRAITEMENT DES EAUX PAR LE CHITOSANE

Les propriétés polyélectrolytes et chélatantes du chitosane en font un bon candidat pour des applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux usées [80] [81] [82] [83]. Cette application est basée sur le caractère polycationique du biopolymère et sa solubilité en milieu acide. Ce comportement de polyélectrolyte ouvre la porte, en traitement des eaux, à de nombreuses applications dans le domaine de la coagulation/floculation, de l'adsorption ou de l'ultrafiltration assistée par complexation. Pour ce type d'application, la caractérisation de chaque lot de chitosane est très importante car ses propriétés et son comportement sont intimement liés aux valeurs de DD et de masse moléculaire. En effet, ces paramètres jouent un rôle important sur la solubilité et la conformation des chaînes macromoléculaires, et par Technique de coagulation/floculation par du chitosane

III.1 Coagulation/ floculation

III.1.1 Principe de la coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est un procédé couramment employé en épuration primaire (traitement physico-chimique) et/ou secondaire (traitement biologique) des eaux usées industrielles. C'est une technique de séparation solide/liquide qui permet l'élimination des particules colloïdales et des matières en suspension (MES) qui ne peuvent décanter par elles-mêmes. [3]

L'opération de coagulation-floculation a pour but la croissance des particules (qui sont essentiellement colloïdales) par déstabilisation, puis formation de flocs par adsorption et agrégation [84]. Les flocs ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite

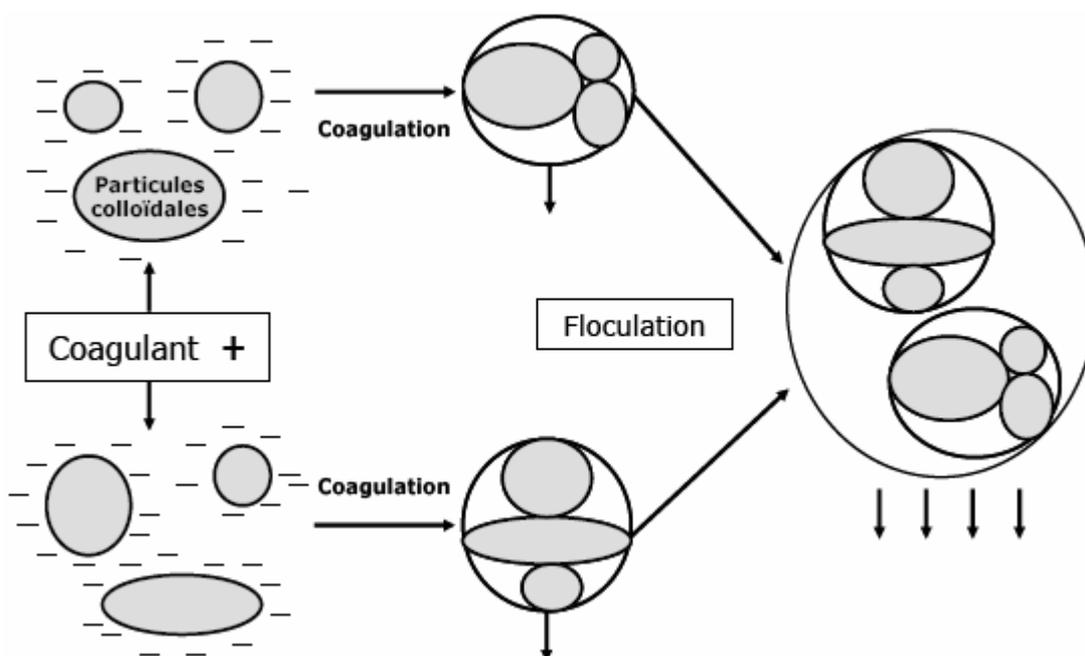


Figure III.1 : Coagulation-floculation

- *Coagulation* : Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer ». [85]

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

Les principaux coagulants employés sont des sels d'aluminium comme le sulfate d'aluminium (ou alun, $Al_2(SO_4)_3$) ou le PAC (polychlorure d'aluminium), des sels de fer (sulfates ferrique ou chlorure ferrique), et des polymères organiques cationiques (polyacrylamides). Les performances de l'alun et du PAC ont été maintes fois prouvées, de même que d'autres avantages comme leur faible coût, leur facilité à être manipulés et leur disponibilité. [86]

Cependant, leur utilisation est une source de préoccupation et de débats quant à leur toxicité : Ils produisent des quantités considérables de boues chimiques dont la gestion (déshydratation...) est difficile, La présence d'aluminium résiduel peut entraîner des problèmes importants pour la santé comme l'Alzheimer et autres pathologies de ce genre. Il est donc toxique pour les écosystèmes. Le fer aussi est toxique pour la faune. Cette toxicité génère plusieurs inquiétudes au niveau du grand public.

Les polymères organiques ont un prix plus élevé mais présentent plusieurs avantages : Ils sont moins toxiques (peu ou pas corrosifs), faciles à manipuler, plus efficaces à de bien plus faibles concentrations que les sels de métaux ; de faibles concentrations de polymères réduisent le volume de boues produites ; ils ne produisent pas des métaux résiduels pouvant causer des problèmes de contamination ; ils sont utilisables à pH alcalin (pas ou peu d'apport de salinité supplémentaire à l'eau traitée).

- *Floculation* : c'est le phénomène de formation de flocs de taille plus importante. (agglomération des colloïdes déchargés dans un réseau tridimensionnel). On utilise, pour ce faire, des flocculants ou adjuvants de floculation. Contrairement à l'étape de coagulation, la floculation nécessite une agitation lente. [87]

La floculation a donc pour objectif de favoriser les contacts entre les molécules déstabilisées à l'aide d'un flocculant, en général, des polyélectrolytes d'origine synthétique (polyacrylamides, polyéthylèneimines, polyvinylsulfonates) ou naturelle (dérivés amylicés). Les particules s'agglutinent pour former un flocc qu'on peut facilement éliminer par des procédés de séparation comme une simple filtration ou une décantation. [3]

Intérêts d'utiliser du chitosane :

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

Le biopolymère chitosane peut être également utilisé à la place des sels de métaux et des polymères organiques synthétiques dans les procédés de coagulation/ floculation des eaux usées [82] [86] [88].

Le procédé de coagulation-floculation par ajout de chitosane est actuellement utilisé dans la moitié des cas de traitement d'eaux usées au Japon, et selon une proportion variable dans certains autres pays asiatiques. [89]

Actuellement, de nombreuses études sont menées sur les biofloculants obtenus à partir de chitosane car ces procédés de traitement sont très intéressants d'un point de vue de la toxicité (produit non toxique et biodégradable qui ne produit pas de métaux résiduels pouvant causer des problèmes de contamination), de l'efficacité (matériau bien connu pour ses propriétés coagulantes et floculantes vis-à-vis des matières organiques, des minéraux et des micro-organismes) et des coûts d'opérations (produit efficace à de plus faibles concentrations que les sels de métaux). En plus des caractéristiques énumérées jusqu'ici, ce polymère organique possède d'autres propriétés intéressantes [86], à savoir que :

- c'est un produit relativement bon marché, dérivé de la chitine, une ressource abondante et renouvelable, extraite de la carapace de crustacés ;
- c'est un produit efficace même en eau froide et l'efficacité dépend moins du pH en comparaison que celle des sels de métaux ;
- le floc produit à partir de chitosane est de taille plus importante (plus dense et volumineux) et ne précipite pas, mais flotte à la surface, ce qui permet d'utiliser des décanteurs à plus forte vitesse ;
- le produit ne colmate pas les filtres à sables, mais participe plutôt à l'amélioration de la filtration (il agit comme une couche filtrante supplémentaire) ;
- des faibles concentrations de polymères réduisent le volume de boues produites ; l'utilisation de chitosane augmente considérablement la densité des boues et améliore le procédé de déshydratation des boues en comparaison avec les sels ferreux ou l'alun ;
- les boues produites sont beaucoup plus biodégradables que les boues métalliques ; elles sont plus facilement digérées par les micro-organismes et peuvent être utilisées pour stimuler la croissance des plantes ;
- le chitosane apporte peu de salinité supplémentaire à l'eau traitée ;

Chapitre III | Traitement des eaux par le chitosane

- le chitosane peut aussi être appliqué à l'étape de conditionnement et de déshydratation de boues afin de diminuer leur teneur d'eau ;
- c'est un matériau qui peut être régénéré par désorption.

Les traitements utilisant du chitosane permettent d'abattre significativement la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO5) et la teneur en carbone organique total (COT), ou encore d'éliminer la turbidité de l'eau. La dispersion instantanée du chitosane déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de microflocs.

Le pontage de ces microflocs en fait des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de séparation/flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés.

Plusieurs produits de traitement des eaux de piscine et des eaux potables peuvent se trouver dans le commerce. Le chitosane agit également sur les eaux usées industrielles (filères papetière et textile par exemple).

Outre son effet sur la turbidité, l'ajout de coagulant naturel permet aussi de réduire la concentration en polluants dissous (métaux, matière organique) par précipitation et/ou la couleur. Le chitosane s'avère supérieur à l'alun, spécialement où l'eau est contaminée par des MES et des bactéries. Il a tous les avantages des résines synthétiques artificielles, mais sans leurs désavantages [86].

L'emploi du chitosane comme agent coagulant et/ou flocculant a conduit à la remise en cause des formulations à dominante métallique et organique. Ceci a permis de diminuer les teneurs en métaux, en azote, et de réduire également la toxicité des rejets. Cependant, il y a également plusieurs inconvénients à signaler. Il faut, en effet, avoir une bonne maîtrise du procédé, car celui-ci dépend de nombreux facteurs.

Les principaux facteurs qui influencent la coagulation/floculation avec le chitosane sont les caractéristiques de la solution à épurer (pH, alcalinité, concentration des particules colloïdales, couleur, présence de sels dissous ou d'éléments trace) et leurs propriétés physico-chimiques (types de particules, polarité, hydrophobicité), le type et la concentration de coagulant/flocculant ajoutés, les conditions des mélanges (régime, temps, vitesse de rotation), l'ordre d'ajout des produits chimiques, le potentiel zêta (demande électrostatique) et la température. L'effet de la concentration des particules colloïdales dans l'eau est, par exemple, important car celles-ci servent de noyaux à la coagulation. Si la concentration des colloïdes est faible, il y a trop peu de particules pour assurer une bonne floculation, même si elles sont neutralisées.

C'est pourquoi il est avantageux de faire augmenter la turbidité par ajout d'une argile. Les eaux les plus difficiles à traiter par coagulation sont celles dont la concentration de colloïdes est faible et qui sont peu alcalines.

Les problèmes suivants peuvent être également évoqués : une surdose en chitosane aura un effet négatif sur les performances de la coagulation ; lorsqu'un sel de métal est utilisé comme coagulant primaire, son efficacité est toujours croissante jusqu'à l'obtention d'un plateau ; par ailleurs, la concentration optimale est la concentration la plus faible qui permettra d'atteindre le but désiré ; alors qu'avec l'utilisation d'un polymère cationique, il existe une petite gamme où celui-ci sera efficace ; enfin l'emploi de chitosane conduit à la production de boues hydrophiles, qui doivent être déshydratées y avant leurs mises en décharge.

III.2 Adsorption :

III.2.1 Procédé d'adsorption :

L'adsorption liquide/solide est un processus de séparation au cours duquel des substances (ions, molécules, polymères, micro-organismes) présentes dans un liquide (appelées « adsorbats ») viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé « adsorbant » [90] [91].

Les principales caractéristiques de l'adsorbant à considérer sont sa structure poreuse et sa chimie de surface. Cependant, la capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend également de la concentration du polluant en solution, des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment du temps de contact) et de l'affinité de la surface de l'adsorbant pour le polluant. Cette affinité dépend elle-même de nombreux facteurs dont le pH et la température. Les matériaux adsorbants les plus utilisés industriellement sont les charbons actifs (CA), car ils sont très efficaces d'un point de vue décontamination [86]. Cependant, même si le fort pouvoir adsorbant des CA n'est plus à démontrer, ils posent non seulement des problèmes d'élimination après usage, mais aussi, et surtout, de saturation rapide. Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées afin de remplacer les CA par d'autres matériaux adsorbants moins onéreux. Il existe, dans la littérature.

Une grande variété de matériaux à bas coût (low-cost adsorbents) pouvant être utilisés comme systèmes adsorbants : on peut citer les argiles, les sous-produits agricoles et industriels, les résidus forestiers, la tourbe, les biomasses ou encore les alginates et les cyclodextrines [92] [93].

III.2.2 Chitosane : un matériau adsorbant :

Le chitosane présente d'autres avantages que ceux cités précédemment, qui peuvent être mis à profit lors de son utilisation comme adsorbant dans des procédés de décontamination d'eaux usées (voir tableau III-1). Il faut noter, en particulier, que les performances de fixation d'un matériau à base de chitosane dépend à la fois des propriétés intrinsèques du polymère (mode de préparation du chitosane, MM, DD), des caractéristiques du polluant (type, chimie dans l'eau, polarité), de l'état de la solution à épurer (pH, force ionique) et de la méthode d'adsorption utilisée (méthodes statique ou dynamique) [94]. De plus, l'essentiel des travaux menés sur l'adsorption des polluants comme les ions métalliques et les colorants a été réalisé sur des chitosanes extraits des carapaces de crevettes. Enfin, le principal adsorbant utilisé est

Chapitre III | Traitement des eaux par le chitosane

un chitosane réticulé par du glutaraldéhyde, matériau bien connu et très efficace vis-à-vis de nombreux polluants environnementaux. L'étape de réticulation répond à trois principaux objectifs [83] :

- renforcement de la stabilité du polymère pour supprimer sa solubilité en milieu acide ;
- modification de la structure physique du polymère afin de créer une structure poreuse et augmenter sa surface spécifique ;
- et/ou accélérer les cinétiques d'échanges et de transfert pour minimiser la résistance aux mécanismes de transfert.

Outre la réticulation, d'autres études [83] [86] proposent de greffer des ligands sur les chaînes macromoléculaires du chitosane afin d'aboutir à d'autres avantages comme la modification de la plage du pH optimale ou des propriétés hydrophiles/hydrophobes, l'augmentation des performances de fixation ou encore l'amélioration de la sélectivité de fixation (en apportant des ligands capables éventuellement de changer le mécanisme de fixation).

Tableau III.1 : Principaux avantages et inconvénients du chitosane comme matériau adsorbant

| Avantages | Inconvénients |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Substance disponible dans de nombreux pays- Substance écologique acceptée par le public- Matériau polyfonctionnel et versatile- Remarquables capacités de fixation/rétention de polluants avec des cinétiques rapides- Importante sélectivité à décontaminer des effluents très dilués ou concentrés | <ul style="list-style-type: none">- Variabilité dans les caractéristiques du polymère- Matériau non-poreux ayant une faible surface spécifique- Nécessité à recourir à des modifications physiques et chimiques- Capacités d'adsorption dépendant d'un nombre important de facteurs- Influence du pH- Limitations hydrodynamiques (problèmes de colmatage de colonnes de réacteurs) |

➤ Fixation et récupération d'ions métalliques

De nombreuses études [95] [80] [83] [86] ont montré la forte capacité du chitosane à complexer et à capter par adsorption, par exemple, le zinc, le cadmium, le palladium, le molybdène ou encore l'argent de façon hautement efficace et sélective.

En général, la majorité des métaux de transition peut être complexée par le chitosane avec toutefois des performances qui varient significativement [83]. Seuls les métaux alcalins et alcalino-terreux n'ont pas d'affinité pour le chitosane (non modifié). Les deux métaux qui se fixent facilement sur le chitosane sont le cuivre (Cu^{2+}) et le mercure (Hg^{2+}) avec une capacité de fixation pouvant atteindre 2 mmol métal/g. Elle est de 0,5 à 1 mmol métal/g pour les ions plomb (Pb^{2+}), cadmium (Cd^{2+}) et zinc (Zn^{2+}) et inférieure à 0,5 mmol métal/g pour les cations nickel (Ni^{2+}) et cobalt (Co^{2+}). Dans le cas des anions métalliques (vanadate, molybdate), les performances de rétention sont plus élevées jusqu'à 7-8 mmol métal/g.

Ces différences dans les capacités de fixation permettent d'entrevoir qu'en mélanges complexes certains ions seront préférentiellement retenus [83].

Le chitosane possède, en effet, une grande capacité à séparer des métaux ou à les récupérer sélectivement à partir de milieux complexes. Cette propriété est particulièrement intéressante pour une application industrielle en décontamination sur des mélanges hétérogènes.

La sélectivité peut être également liée aux mécanismes de fixation.

Des résultats montrent que l'adsorbant à base de chitosane est tout aussi efficace pour traiter les métaux lourds contenus dans des bains complexes par rapport aux résines organiques commerciales classiquement utilisées par la filière.

➤ **Décoloration des eaux**

Le chitosane et ses dérivés notamment le chitosane sulfoné, sont également efficaces pour décolorer des solutions aqueuses.

Une de leurs applications importantes est, en effet, basée sur leur capacité à se lier fortement par adsorption à une large gamme de molécules de colorant de type anionique (colorants les plus étudiés), non ionique et cationique.

Les performances peuvent varier significativement mais restent supérieures à celles obtenues par les charbons actifs. Le chitosane dans la diversité de ses formes ouvre de nombreuses perspectives à moyen terme pour traiter, par exemple, les effluents provenant des industries textiles et papetières [94] [86].

➤ **Complexation d'autres polluants**

Le chitosane est connu pour ses propriétés d'adsorption non seulement vis-à-vis des métaux lourds et des colorants anioniques, mais aussi des polymères et dérivés (protéines, carboxyméthylcellulose, sulfonates de lignine, tannins naturels), des saccharides, des médicaments, des huiles, des graisses, des suspensions bactériennes, des phosphates et des polluants organiques (dérivés phénoliques) [80] [82] [83].

III.3 Mécanismes d'interactions polluants-chitosane :

Les propriétés physico-chimiques originales de l'aminopolysaccharide chitosane sont essentiellement liées aux groupements aminés des chaînes macromoléculaires [96] [83] [94].

Les fonctions aminées permettent la complexation des cations métalliques en milieu neutre, mais sa protonation en milieu acide confère au chitosane des propriétés cationiques uniques par rapport aux autres biopolymères.

Ce caractère cationique en milieu acide est également à l'origine de la fixation des colorants anioniques et des anions métalliques. C'est en général, la polycationicité du chitosane qui est

souvent mise en avant pour expliquer les mécanismes d'interactions polluants-chitosane. Les caractéristiques acido-basiques dépendront, toutefois, du DD, de la MM, et de la répartition entre les unités N-acétyl-Dglucosamine et D-glucosamine le long des chaînes macromoléculaires.

Le processus de coagulation/floculation qui implique du chitosane est complexe puisqu'il s'accompagne de phénomènes comme la précipitation chimique, la complexation, l'adsorption à la surface des floccs, le piégeage ainsi que le balayage. En simplifiant, on peut dire que le chitosane, utilisé en tant que coagulant, a comme rôle d'exercer simultanément une coagulation et un pontage. Son mode d'action consiste à neutraliser les charges électriques des particules dans l'eau. Puis, il assure grâce à sa structure chimique macromoléculaire, un pontage entre les particules ou les floccs. Le polycationique chitosane peut adsorber des colloïdes ou des floccs chargés négativement.

L'addition du biopolymère permet d'abaisser le potentiel zêta à zéro. Les forces d'attractions de masse deviennent effectives et le polyélectrolyte agit alors par pontage mécanique. Plus la chaîne organique est longue, meilleure est le pontage. Les avantages des polyélectrolytes naturels sont de permettre d'atteindre le point iso-électrique sans modification de pH et d'être 10 à 15 fois plus efficaces que le sulfate d'aluminium. Il est à noter que l'une des plus grandes différences entre les sels de métaux et les polymères cationiques se trouve au niveau de leur réaction hydrolytique. Les sels de métaux (alun, chlorure ferrique) s'hydrolysent immédiatement une fois ajoutés dans l'eau, d'où des réactions d'adsorption très rapides. Dans le cas du chitosane, les réactions hydrolytiques ne se déroulent pas et le taux d'adsorption colloïdale est beaucoup plus lent.

Lors de l'adsorption, la fixation des ions métalliques par le chitosane peut faire intervenir les trois mécanismes suivants, à savoir la complexation des cations métalliques par les fonctions amines due à la présence de doublets d'électrons libres sur les atomes d'azote (souvent en milieu neutre), la fixation par échange d'ions due à l'attraction électrostatique d'anions sur le chitosane protoné en milieu acide, et la formation de complexes ternaires [85].

En ce qui concerne l'adsorption des molécules de colorants sur des particules de chitosane, deux types de mécanismes ont été mis en évidence, à savoir l'adsorption/diffusion et la chimisorption (interactions électrostatiques), bien qu'il faut tenir également compte de la présence d'autres interactions comme les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes susceptibles de se former à l'interface chitosane/colorant ou encore les phénomènes de microprécipitation suite aux phénomènes d'agrégation des colorants [94].

III.4 Principaux problèmes et perspectives

Nous avons vu que le chitosane est un bon candidat pour être utilisé dans le traitement des eaux usées.

C'est, en effet, une substance naturelle, écologiquement intéressante et relativement bon marché. C'est également un polyélectrolyte linéaire à structure chimique flexible et très réactive à fort potentiel de fixation dû à sa polycationicité et à sa forte densité de charges. Ce biopolymère a fait l'objet de nombreux dépôts de brevets et continue à donner lieu à de nombreuses recherches académiques [83] [94] [86].

Bien qu'utilisé commercialement dans le traitement des eaux potables (dessalement) et de piscines, et malgré les nombreux adsorbants à base de chitosane préparés et décrits dans la littérature et son utilisation reconnue comme agent coagulant ou polyélectrolyte dans les procédés UFAC, le chitosane peine, néanmoins, à trouver des applications dans le traitement des eaux usées à l'échelle industrielle.

Plusieurs raisons peuvent être évoquées :

- il y a un besoin de standardiser les procédures de production du chitosane ;
- les propriétés (chélation, adsorption) dépendent des différentes sources de chitine (la qualité de la chitine commerciale n'est pas constante) ;
- les chaînes macromoléculaires de chitosane sont difficilement contrôlables en termes de DA et de MM ;
- les performances de rétention des polluants dépendent de nombreux paramètres liés à la structure du chitosane (DA, MM, pureté, cristallinité, type de particule...) et aux conditions de la solution (qu'il faut maîtriser en termes de viscosité, pH...);
- le chitosane est un matériau non poreux ayant une faible surface spécifique (paramètre important dans les procédés d'adsorption), qu'il faut donc modifier
- pour être optimal, le chitosane nécessite des modifications physiques et chimiques (par exemple, pour élargir sa plage de pH, il faut le modifier) ;
- la multitude de brevets déposés restreint le champ d'application et la libre exploitation des procédés.

Néanmoins, il existe actuellement une opportunité d'utiliser le chitosane comme le montre les nombreuses études menées à travers le monde

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1 Matériels et méthodes :

IV.1.1 Préparation de la solution du chitosane :

Le chitosane a été dissous dans l'acide acétique sous agitation à la température ambiante.

Les proportions adoptées sont les suivantes : 100 mg de chitosane/1 ml d'acide acétique 80 % masse/masse et 99 ml d'eau déminéralisée.

Nous avons utilisé des chitosanes commerciaux :

- Chitosane : Sigma (crabs shells), référence : C3646-25G (haut poids moléculaire)
- Chitosane : Aldrich, référence : 448869-50G (faible poids moléculaire)

IV.1.2 Test de coagulation-floculation (JAR TEST)

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

Les différents essais ont été effectués à température du laboratoire (21 °C). Pour cela, nous avons :

- utilisé, lors des essais un Jar test (floculateur) ayant six rampes, de type wise stir ® Jar tester
- versé 500 mL d'échantillon dans chacun des six béchers circulaires,
- placé les Béchers sous les rampes du floculateur capables de générer une même vitesse,
- réglé les temps de contact des différentes étapes de traitement (coagulation-injection-floculation-décantation), débuté l'agitation rapide à une vitesse de rotation de 200 rpm maintenue pendant 3 minutes ; permettant d'assurer une très bonne diffusion des floculants et une bonne déstabilisation,
 - ajouté immédiatement et simultanément les différentes doses du coagulant floculant aux béchers
 - démarré le programme d'agitation lente qui est de 40 rpm maintenue pendant 20 minutes ; l'agitation lente favorise la mise en contact des particules contiguës et de briser les floes formés,
 - laissé décanter pendant 30 minutes, et finalement,
 - prélevé des quantités du surnageant à des fins d'analyses pour apprécier analytiquement l'efficacité du traitement à travers la mesure de la concentration des phosphates résiduelle

IV.1.3 Mesure de la concentration des phosphates :

Cette mesure est le paramètre déterminant de l'efficacité du traitement. Les analyses sont faites par une méthode de dosage colorimétrique selon la norme ISO N° 6878. Le spectrophotomètre utilisé SP-2000 spectrum Vis spectrophotometer

IV.1.4 Mesure du pH :

La mesure de ce paramètre est réalisée à l'aide d'un pH-mètre (type Hanna pH-211 microprocessor) en plongeant l'électrode dans la solution étudiée parfaitement homogénéisée à température ambiante

IV.1.5 Test d'adsorption des phosphates sur le chitosane :

Les essais sont réalisés avec le jar-test par mise en contact de 500 mL d'échantillon. Les solutions synthétiques de phosphates sont agitées avec une vitesse de 200 rpm durant une heure et demie. Les prélèvements au cours du temps ainsi que le dosage des ions PO_4^{3-} résiduels permettent de suivre les cinétiques d'adsorption des phosphates sur le chitosane. Les échantillons prélevés sont filtrés. On effectue ensuite la mesure de la teneur résiduelle de l'élément. Le suivi de la cinétique d'adsorption des phosphates a été réalisé pour des différentes concentrations de chitosane

IV.2 Résultats et discussions

IV.2.1 Test de coagulation-floculation :

Des essais expérimentaux ont été menés pour évaluer la faisabilité et l'efficacité de l'utilisation de chitosane pour la dephosphatation d'une solution synthétique de phosphates dissous dans l'eau du robinet

L'effet de la dose du chitosane, de la valeur du pH de la solution, la concentration de bentonite, le mélange alun-chitosane et des essais d'adsorption ont été étudiés

➤ Influence du pH :

La concentration des phosphates est fixée initialement à 10 mg/L, la solution a été examinée en variant le pH de la solution de 4 à 9 ($\pm 0,1$) par pas de 1, et cela en présence de 10-20 mg/L du chitosane de faible poids moléculaire et 10mg/L du chitosane de haut poids moléculaire.

Le pH de la solution a été ajusté par l'addition de 0,1 M de HCl ou 0,1 M de NaOH, avant l'addition du chitosane. Ces essais ont été effectués à température ambiante de 20 ± 1 °C.

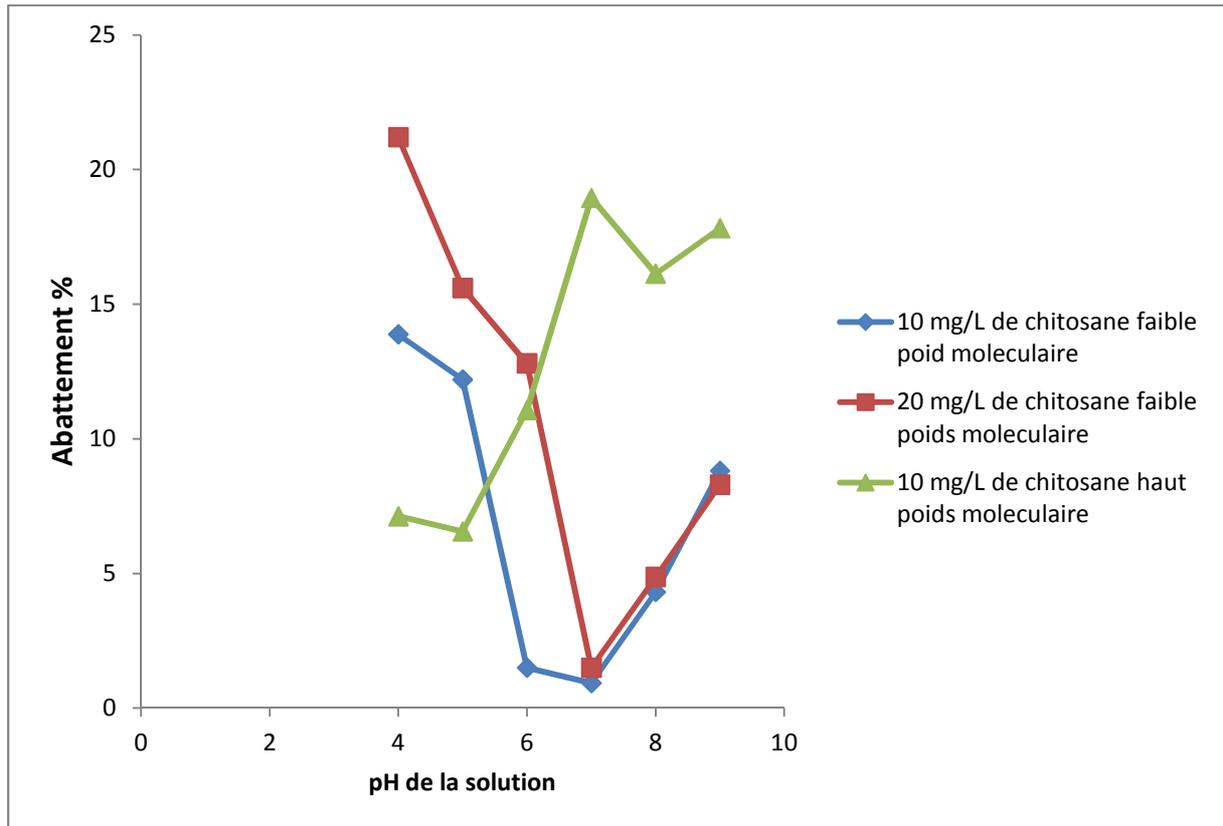


Figure IV.1 : abattement en fonction du pH de la solution

Avec l'augmentation du pH de 4 à 9, le degré de protonation de groupes fonctionnels adsorbants diminue progressivement, engendrant la diminution de l'abattement.

Au-dessus de la valeur du pKa, le chitosane commence à précipiter entraînant avec lui les phosphates adsorbé sur la chaîne du polymère. Dans ces conditions, les groupes fonctionnels adsorbants, initialement chargés positivement, seront chargés négativement, attribuant ainsi au chitosane un revêtement anionique. Ce qui engendre une répulsion électrostatique et donc une ré-stabilisation de la solution. [97]

Pour le chitosane à haut poids moléculaire la longueur des chaînes et leur conformation ont permis d'avoir un meilleur abattement que celui de faible poids moléculaire pour les solutions de pH neutre.

Vu son meilleur rendement dans les milieux de pH neutre qui est souvent celui des eaux usées et sa longueur de chaîne qui favorise un meilleur pontage entre les particules, le chitosane utilisé pour le reste des expériences est celui du poids moléculaire élevé pour

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

➤ Influence de la dose du coagulant

Dans le but d'étudier l'effet de la dose du chitosane sur le processus de coagulation-floculation, des séries d'essais ont été effectuées à plusieurs doses des coagulants et à différentes concentrations initiales de phosphates le tableau (IV.1) comporte les conditions expérimentales des essais effectués :

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales en absence de la bentonite

| | PO ₄ (mg/L) | Chitosane (mg/L) |
|-------------|--|---------------------------------------|
| Figure IV.2 | 5 – 10 – 20 – 30 – 50 – 60 et 100 mg/L | 10 mg/L |
| Figure IV.3 | 5 mg /L 10 mg/L | 1 – 2 - 4 - 6 - 8 et 10 mg/L |
| Figure IV.4 | 10 mg/L 50 mg/L | 0,1 – 1 – 10 – 55 et 100 mg/L |
| Figure IV.5 | 30 mg/L | 0,55 - 5,5 – 10 – 30 – 55 et 100 mg/L |
| Figure IV.6 | 10 – 20 – 30 – 60 et 100 mg/L | 10 – 20 – 30 – 60 et 100 mg/L |

Lors des expériences on a constaté que la formation des floes n'était pas visible à l'œil nu. Ainsi les rendements obtenus sont bien timides varient entre 20 à 30 % dans le meilleur des cas pour les différents essais effectués. Ainsi le comportement dephosphatant du chitosane est aléatoire et toute tentative de le modéliser suivant des plans d'expériences factoriels était sans résultats

Pour les différents tests réalisés, il s'avère inutile de travailler avec des concentrations élevées du chitosane.

On conclue ainsi que le chitosane utilisé ne possède pas une bonne affinité comme coagulant primaire pour les phosphates qui sont des éléments non-métalliques.

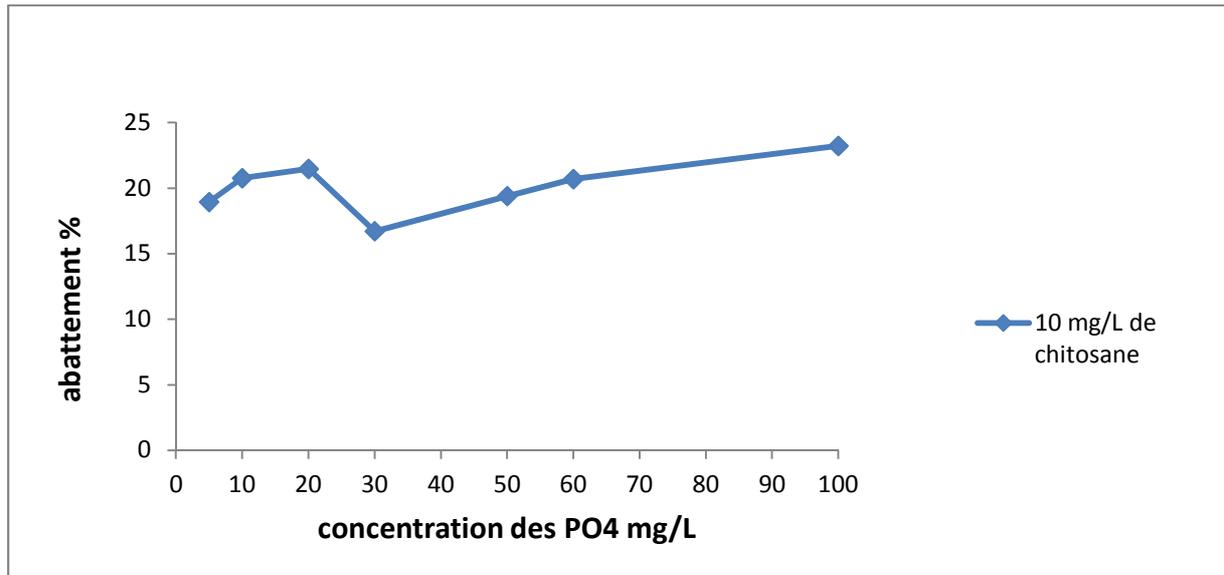


Figure IV.2 : abattement en fonction de la concentration des phosphates pour 10 mg/L de chitosane

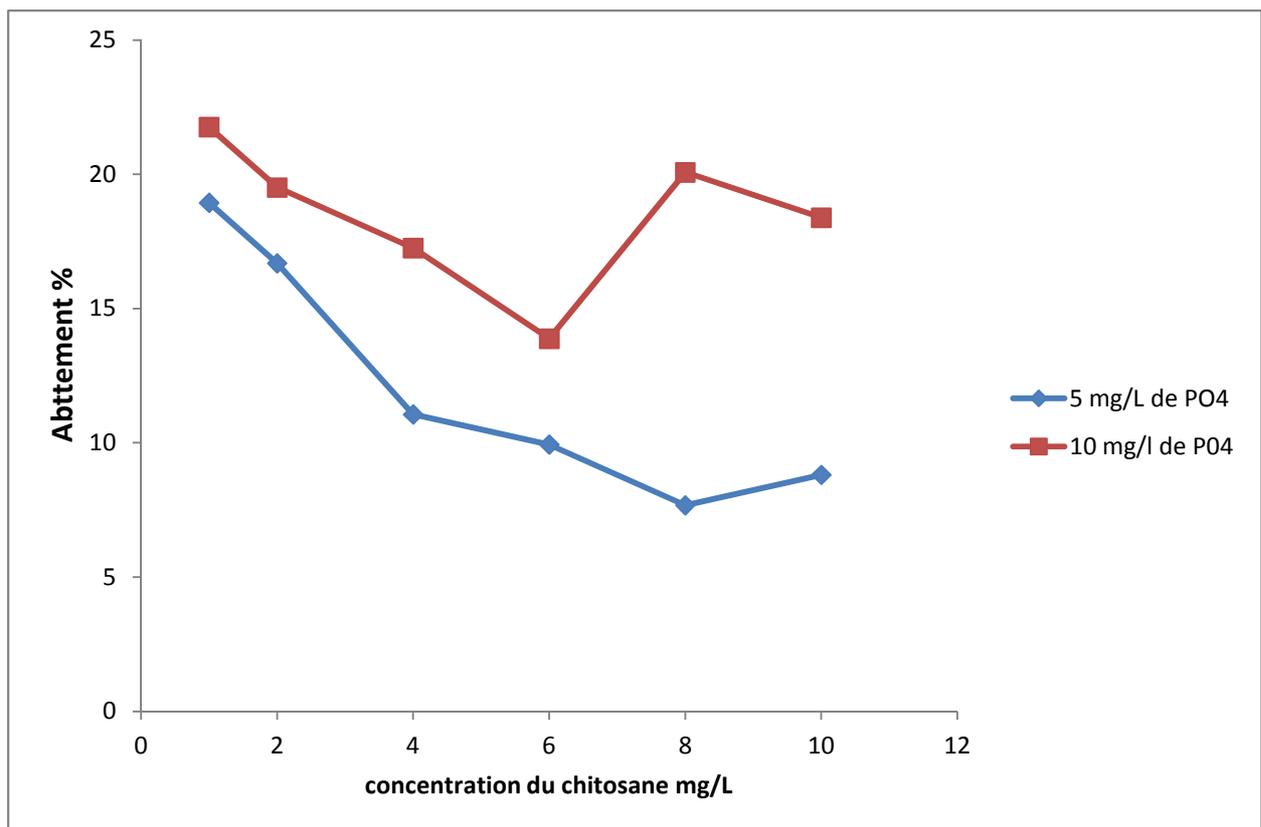


Figure VI.3 : abattement en fonction de la concentration du chitosane pour des concentrations de 5 et 10 mg/L de PO4

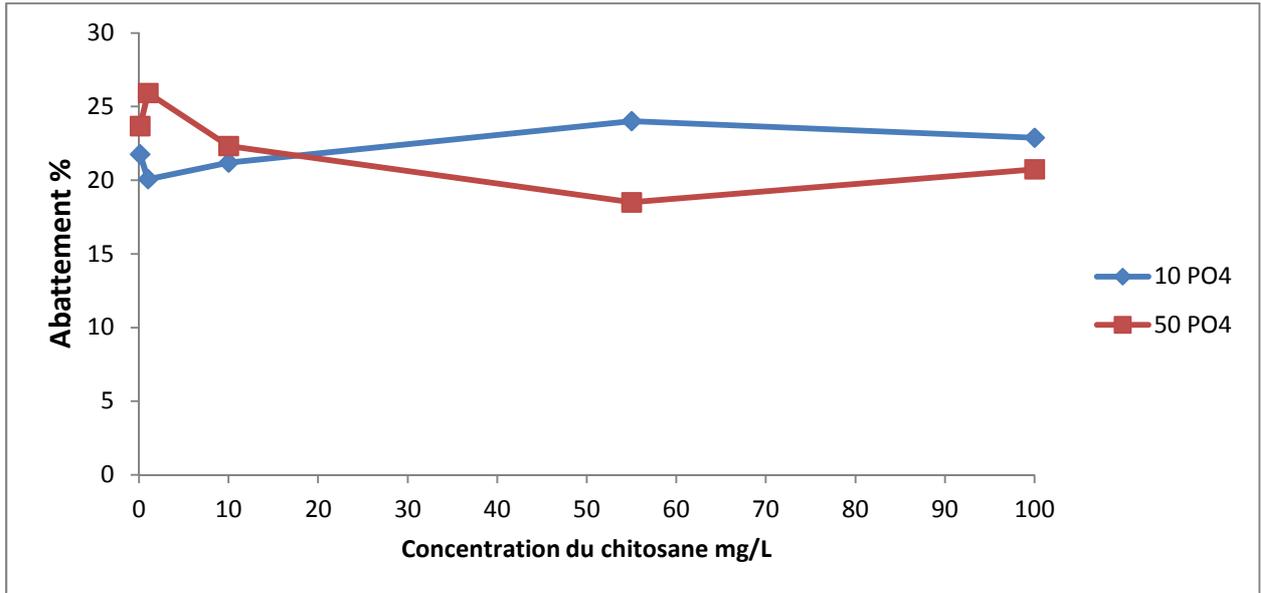


Figure IV.4 : abattement en fonction de la concentration du chitosane pour des concentrations de 10 et 50 mg/L PO4

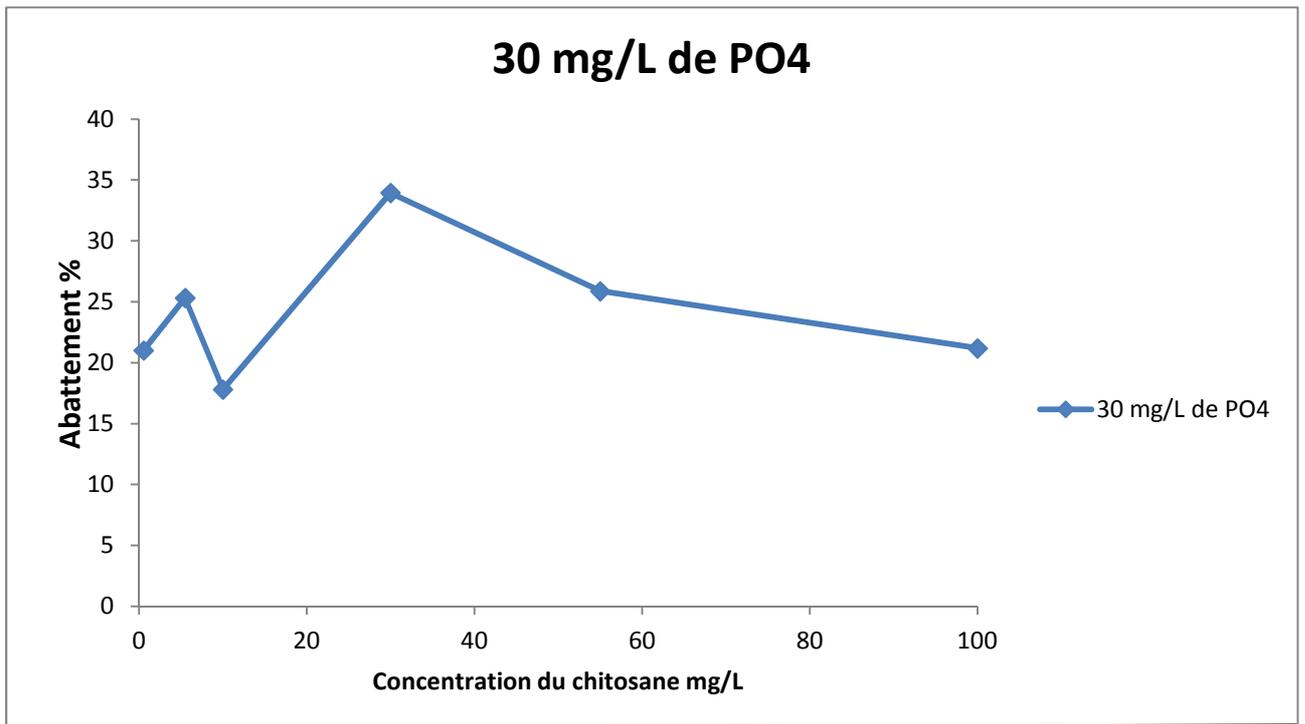


Figure IV.5 : abattement en fonction de la concentration du chitosane pour une charge de 30 mg/L de PO4

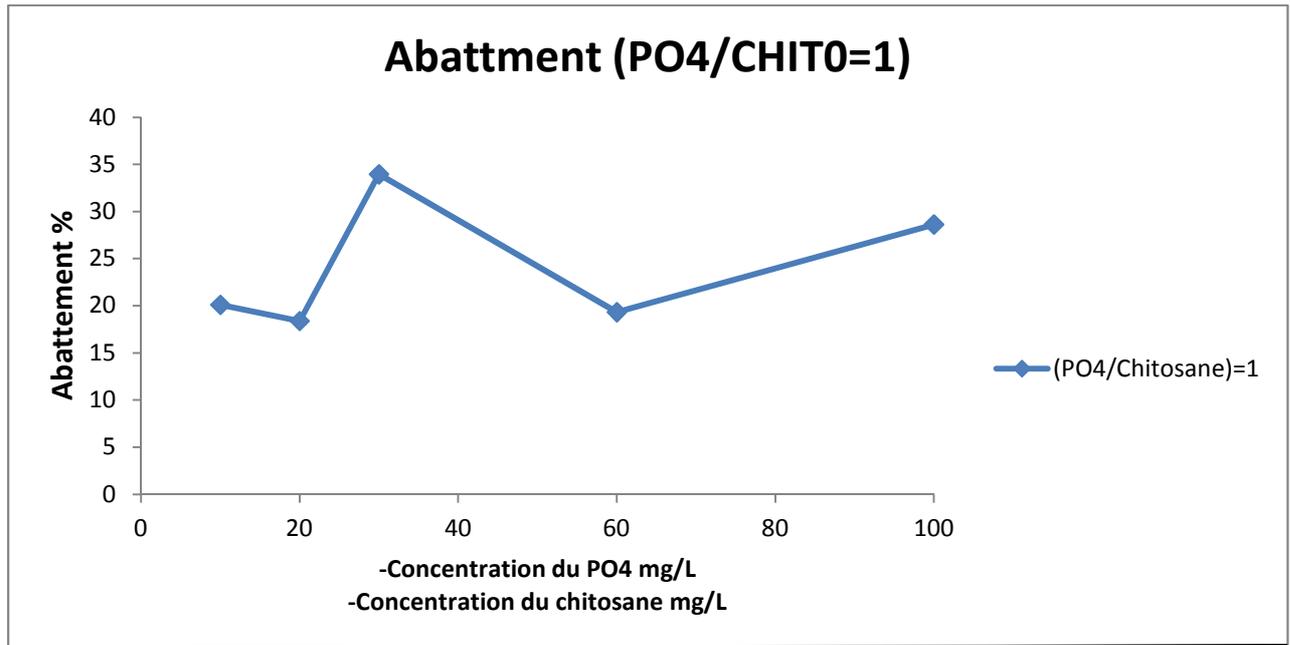


Figure IV.6 : abattement pour une concentration de pollution égale à la concentration du coagulant

➤ **Influence de la turbidité :**

Pour déterminer l'effet de la turbidité sur l'enlèvement des phosphates par le chitosane, nous avons effectué des séries d'essai en introduisant de la bentonite à notre eau synthétique à différentes concentrations de phosphates. Les doses du coagulant ajoutées (chitosane) et les conditions expérimentales sont illustrées dans le tableau (IV.2)

Tableau IV.2 : Conditions expérimentales en présence de la bentonite

| | Bentonite | PO4 | Chitosane |
|-------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------------|
| Figure IV.7 | 50 mg/L | 5 mg/L 10 mg/L | 1 – 2 – 4 – 6 – 8 et 10 mg/L |
| Figure IV.8 | 0 – 10 – 20 – 50- 100 et 200 mg/L | 30 mg/L | 10 mg/L |

Le fait de mélanger les fines particules de la bentonite à l'eau du robinet, induit un détachement de celles-ci suite à leur forte hydratation. La dispersion de la bentonite a libéré des particules colloïdales très fines.

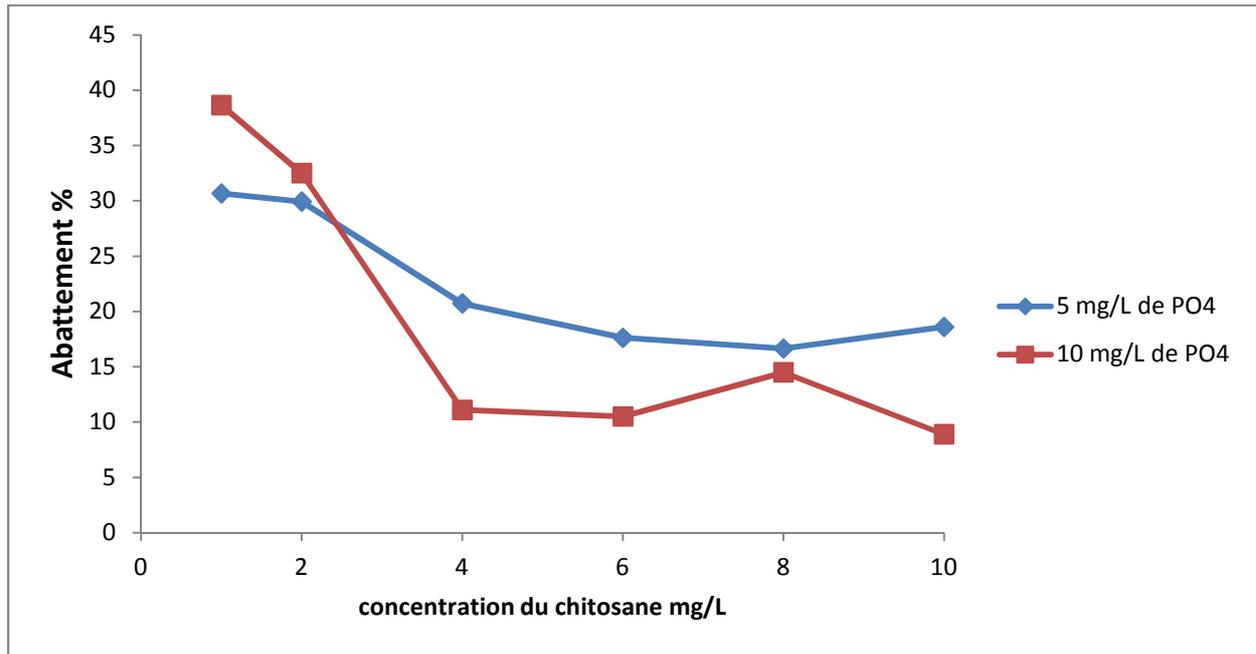


Figure IV.7: abatement en fonction de la concentration de chitosane pour 50 mg/L de bentonite

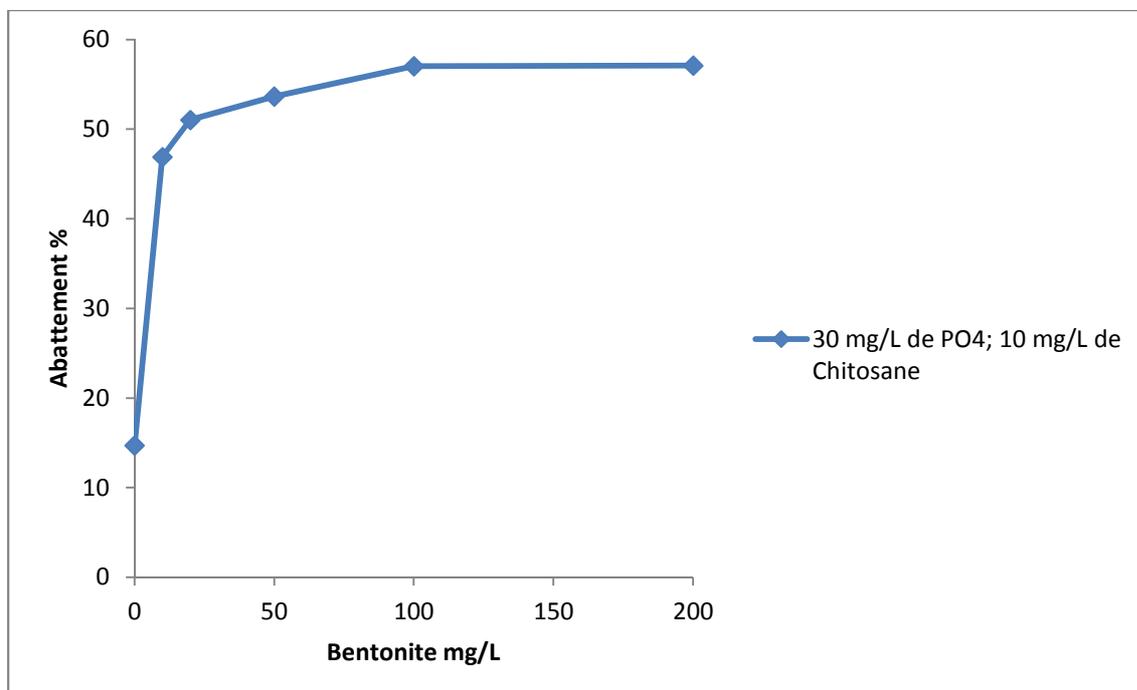


Figure IV.8: abatement en fonction de la concentration de la bentonite pour une concentration de 30 mg/L de PO4 et 10 mg/L du chitosane

La présence de la bentonite a permis la formation des floccs. Ces derniers sont fibreux formant des réseaux ressemblant aux toiles d'araignée. Ils apparaissent dès les premières minutes de l'agitation lente du processus de floculation

On remarque ainsi qu'il ya une accentuation de la dephosphatation en présence de la bentonite pour les faibles valeurs du chitosane, cette augmentation est due à la déstabilisation des colloïdes de la bentonite dispersés.

Si, la quantité de chitosane ajoutée à la solution est en excès, les groupes aminés protonés (charges cationiques) provoquent une nouvelle stabilisation de la suspension (les particules sont totalement isolées de la solution par le polymère) d'ou une diminution de l'efficacité de la dephosphatation

Cette augmentation est d'autant plus prononcée pour les solutions dont la turbidité est élevée, (Figure VI.6)

La présence de la bentonite a permis la formation des floccs distincts et plus denses ce qui a permis une meilleur précipitation des phosphates

➤ Le chitosane comme aide coagulant :

Du tant que le chitosane ne donne pas d'abattements intéressants comme coagulant des phosphates nous avons tenté de le coupler avec l'alun

-Coagulation-floculation avec l'alun seul :

L'objectif est de tester l'efficacité de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium pour l'élimination des phosphates pour des pollutions phosphatées de 10-20-30-40 et 50 mg/L et cela pour des doses de coagulant de 10-20-30-40 et 50 mg/L

Avec l'augmentation de la dose de l'alun, le rendement de la dephosphatation augmente d'une façon spectaculaire atteignant les 90% pour les différentes concentrations de phosphates. Mais cela génère des soucis environnementaux et problèmes de santé comme évoqué précédemment.

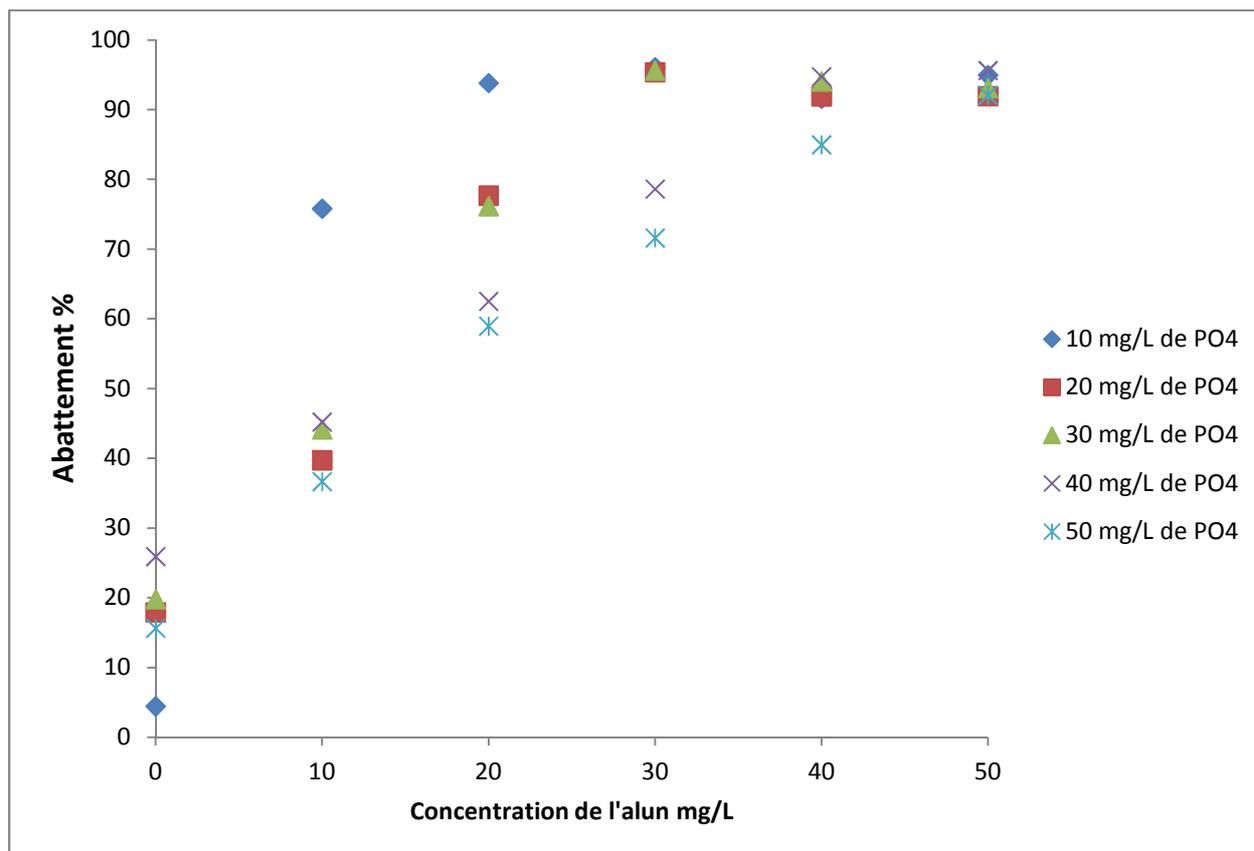


Figure IV.9: abattement en fonctions de la concentration de l'alun pour des différentes concentrations en PO4

- Mélange chitosane-alun :

Afin de minimiser la concentration du coagulant chimique utilisé, nous avons tenté de coupler le chitosane à la moitié et le tiers de la concentration optimale de sulfate d'aluminium pour l'enlèvement de 10 mg/L de phosphates.

Comme prouvé déjà 30 mg/L de l'alun est l'optimum pour l'enlèvement de 10 mg/L de phosphates (un rendement de 96%). Les essais sont donc effectués avec 10 mg/L et 15 mg/L de l'alun en ajoutant 0.1-0.2-0.4- 0.8- 1.6 et 2 mg/L de chitosane

Pour 15mg/L de l'alun seul l'abattement est compris entre 76 et 94%, alors que pour le mélange d'alun et de chitosane le rendement est inférieur à 46% dans le meilleur cas

Pour 10 mg/L de l'alun seul l'abattement est de 75 % tandis qu'avec le chitosane on constate une diminution importante de la dephosphatation, soit un rendement de 35% dans le meilleur des cas.

Donc on peut dire qu'une compétitivité s'est produite, l'alun a réagit avec le chitosane au lieu de complexer les phosphates.

De ce fait on conclue que le chitosane inhibe l'effet de l'alun sur la dephosphatation, par conséquent son ajout à l'alun comme aide coagulant ne présente pas une piste intéressante dans les conditions expérimentales testées.

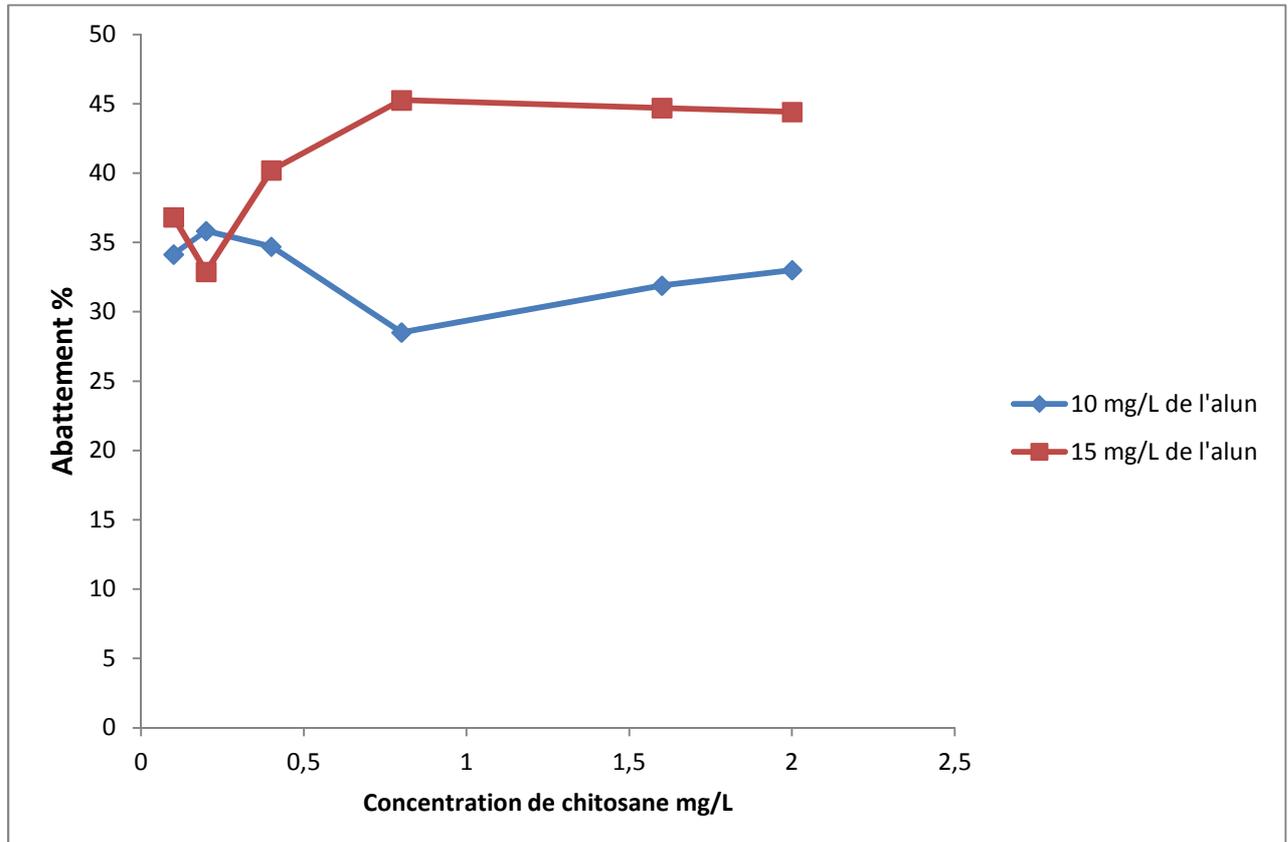


Figure IV.10: abattement en fonctions de la concentration de chitosane comme aide coagulant

IV.2.2 TEST D'ADSORPTION :

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption (de cinq minutes à une heure et demi) pour une teneur initiale en phosphates (10mg/l) et pour des concentrations de 0.5 – 2 – 10 et 20 mg/L de chitosane. Sur la figure (IV.10) apparaît l'évolution du rendement d'élimination des phosphates en fonction du temps d'agitation.

Nous pouvons constater que les rendements d'élimination des phosphates varient avec le temps de contact d'une façon légère ce qui confère une lenteur au procédé.

Pour toutes les doses du chitosane testées pendant une heure et demie d'agitation, l'abattement reste toujours modéré.

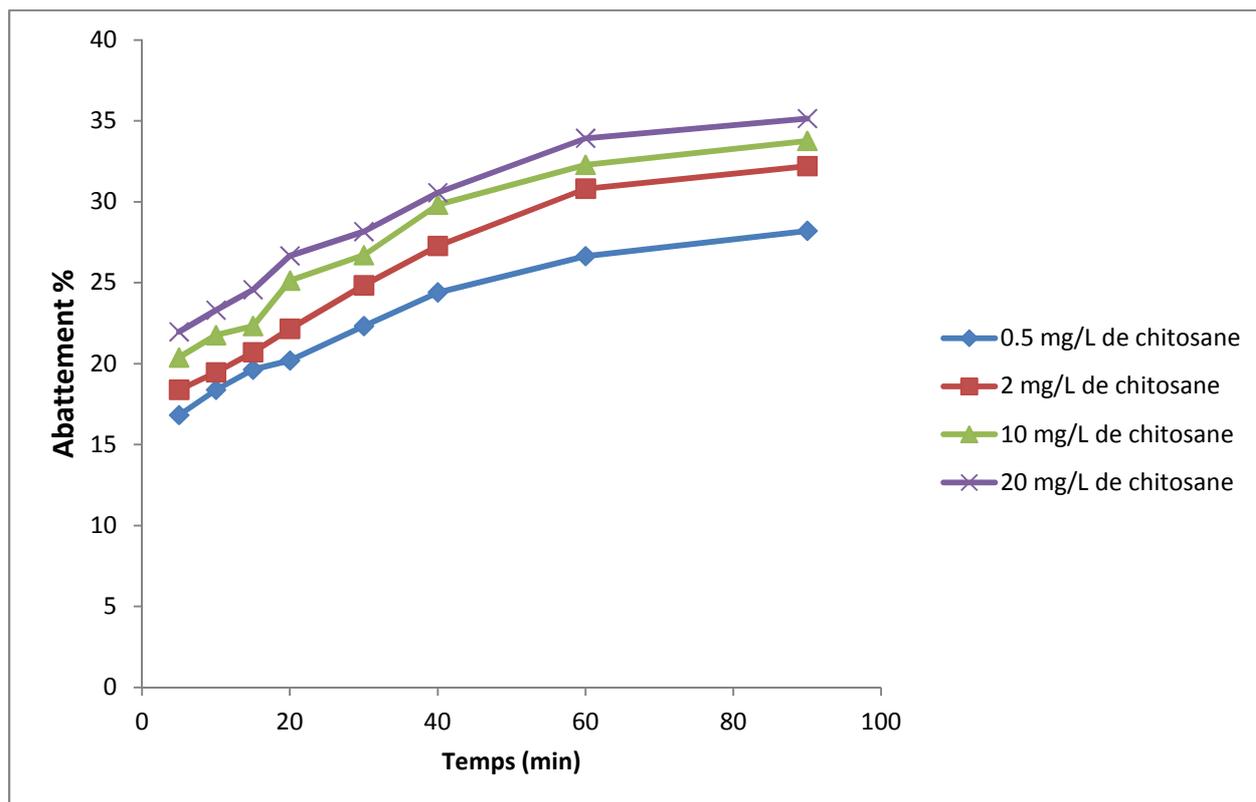


Figure IV.10: abattement en fonctions de temps de contact

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion

Nous nous sommes proposés d'étudier la déphosphatation par un biopolymère à savoir le chitosane commerciale par des procédés physico-chimiques. Le pH de la solution, la dose du coagulant, l'influence de la turbidité du milieu et la combinaison de l'alun au chitosane, sont les paramètres étudiés. Les résultats obtenus, pour les gammes de concentrations et pH testés, sont en deçà de nos attentes, nous pouvons, à ce stade de nos recherches, penser que les raisons peuvent être dûes :

- Aux procédés de production du chitosane qui est étroitement lié aux différentes sources de chitine (la qualité de la chitine n'est pas constante) ;
- Les performances de rétention des polluants dépendent de nombreux paramètres liés à la structure du chitosane (DA, MM, pureté, cristallinité, type de particule...) et aux conditions de la solution (qu'il faut maîtriser en termes de viscosité, pH...) ;
- le chitosane est un matériau, pour lequel nous n'avons pas pu avoir des informations sur sa porosité, pour justifier les résultats d'adsorption très moyens obtenus.

Pour être optimal, le chitosane nécessite des modifications physiques et chimiques (par exemple, pour élargir sa plage de pH, de ce fait, nous recommandons de le réticuler afin d'augmenter son affinité vers les phosphates qui sont non métalliques.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

[1]. **MARTIN G.** (1979) : Le problème de l'azote dans les eaux. Technique et Documentation.

[2]. **McLachlan D. R. C.** (1995) : Aluminium and the risk for Alzheimer's disease. *Environmetrics* 6,233-275.

[3]. **P-M.BADOT, N. MORIN-CRINI, G.CRINI** (2009) : Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives

[4]. **R.Dubrisay, P. Pascal** (1956) : Nouveau traité de chimie minérale, tome X, éditeurs : Masson et C^{ie}, pages 715-716-717

[5]. **N.Bornnard, M-T.Brondeau, M.Falcy, D.Jargot, O.Schneider, P.Serre** (2007) : Fiche toxicologique FT 100, institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents de travail et des maladie professionnelles

[6]. **Vincent PORRES** : Fédération nationale de l'industrie des engrais.

[7]. **Lenntech** Purification et traitement de l'eau Holding B.V : (1998,2009), "Phosphore_P Propriétés chimiques - Impact du phosphore sur la santé - Impact du phosphore sur l'environnement." Site internet consulté en ligne en 2011 à l'adresse:
<http://www.lenntech.com/fran%C3%A7ais/data-perio/P.htm>

[8]. **G. Deronzier, J.-M. Choubert** (2004) : Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. Antony: Cemagref Editions, p 30-40.

[9]. **Blandine Lemercier** (2003) : La pollution par les matières phosphorées en Bretagne : sources, transfert et moyens de lutte, rapport de la direction régionale de l'environnement, p 7-8-9

[10]. **P. Castillon Arvalis** (2005) : Le phosphore : sources, flux et rôles pour la production végétale et l'eutrophisation, institut du végétal, *INRA Productions Animales*, page 154

[11]. **Frédéric Cabanes** (2006) : Déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, thèse de doctorat l'institut national polytechnique de Toulouse, p 25-30-31

[12]. **Anne-Emmanuelle Stricker, Alain Héduit** (2010) : Phosphore des eaux usées Etat des lieux et perspectives, rapport final de l'ONEMA, page 16

[13]. **Claude Aubert** (2007) : Le phosphore : élément essentiel à la vie mais avec un impact sur l'environnement lié aux activités humaines, Tema n° 1, p 9

[14]. **Julien NEMERY, Josette GARNIER, Gilles BILLEN** : apports diffus et ponctuels de phosphore dans un bassin versant domine par les activités agricoles : LA MARNE, page 177

[15]. **Vanden Bossche H** (1999) : DEVENIR DU PHOSPHORE APORTE SUR LES SOLS ET RISQUES DE CONTAMINATION DES EAUX DE SURFACE. CAS DES BOUES DE STATIONS D.EPURATION. THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE RENNES

[16]. **A. E Durrant., M. D. Scrimshaw, I. Stratful, J. N. Lester** (1999) : Review of the feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for use as a raw material by the Phosphate Industry, *Journal of Environmental Technology*, 20, p749-758

[17]. **Marie-Line Daumer** (2007) : Analyse des transformations du phosphore lors du traitement biologique et physico-chimique des lisiers de porc en vue d'un recyclage, thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, p 2-22-25.

[18]. **DUCHEMIN J., DUFIS J., PARIS M.** (1988) : Nitrates et eaux d'alimentation, *TSM*, N°4, page181-191

[19]. **M. Maurer, M. Boller** (1998): Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plant with enhanced biological phosphorus removal. 4th Kollekolle seminar on activated sludge modelling, Denmark, p 16-18.

[20]. **Vaitea Pambrun** (2005) : Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquencée, thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, p 50-55.

[21]. **Armel Guivarch** (2001) : Valeur fertilisante à court terme du phosphore des boues de stations d'épuration urbaines, thèse de doctorat d'institut national de la recherche agronomique de Bordeaux, p 29-30.

[22]. **Tanja Baljic- Zelovic, Roland Leduc** (2002) : L'enlèvement biologique du phosphore dans les technologies à biofilm : une synthèse de la problématique, *Water Quality Research Journal of Canada*, Volume 37, No. 2, 327–351.

[23]. **Peter M.G** (1995): Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. *J.M.S.-Pure.Appl.Chem.* A32, 629-640.

[24]. **Roberts G.A.F** (1992) : Preparation of chitin and chitosan. In: *Chitin Chemistry*, edited by G.A.F.

[25]. **Felt O** (1999) : Evaluation d'un polysaccharide cationique comme véhicule pour la voie ophtalmique, Thèse n° 3122 Section de pharmacie Laboratoire de pharmacie galénique et de biopharmacie. Université de Lausanne, Université de Genève, Suisse.

[26]. **William J. Hennen** (1996) : **Chitosan natural fat blocker (Woodland Health Series)**, Éditeur : Woodland Publishing

[27]. Martin Poirier (2000) : FRACTIONNEMENT ET CARACTÉRISATION DE LA CHITINE DANS LE SYSTÈME N,N-DIMETHYLACÉTAMIDE 1 CHLORURE DE LITHIUM, université Laval

[28]. Suyatma N. E (2006) : Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la comptabilisation. Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale : Sciences Exactes et Biologie, Discipline : Chimie des Matériaux, Université de Reims -Champagne Ardenne.

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

[30]. Jinjiang L (1996): The colloidal and liquid crystal properties of surface modified chitin Crystallites, These de doctorat. Mc Gill University. Montréal, Quebec, Canada.

[31]. Fernandez-Kim S. O (2004) : Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols. Master thesis of the Louisiana State University in department of food science

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

[33]. Tan, E. W. Y.; Lee, V. R (2002) : Enzymatic hydrolysis of prawn Shell waste for the purification of chitin. Final year research & development project, doctorate thesis Department of chemical engineering Loughboroug University.

[34]. No, H.K. and Meyers, S.P (1995) : Preparation and characterization of chitin and chitosan--a review. *J. Aquatic Food Prod. Tech.*, 4, 27-52.

[35]. Synowiecki, J. and Al-Khateeb N. A (2003) : Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 43, 145-171.

[36]. Shahidi, F. and Synowiecki, J. (1991) : Isolation and characterization of nutrients and

value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1527-1532.

[37]. **No, H. K.; Meyers, S. P.; Lee, K. S** (1989) : Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(3): 575-579.

[38]. **Fox D.L** (1973) : Chitin-bound keto-carotenoids in a crustacean carapace. *Comp. Biochem. Physio.* 44B. p. 953.

[39]. **Gagné Nellie** (1993) : Production of chitin and chitosan from crustacean waste and their use as a food processing aid. Master of sciences. Mc Gill University, Montréal, Canada.

[40]. **Yang J-K., Shih I-L., Tzeng Y-M. And Wang S.L** (2000) : Production and purification of protease from a bacillus subtiles that can deproteinize crustacean wastes . *Enzyme and microbial technology*, 26, 406-413.

[41]. **Rao M. S.; Munoz J. and Stevens W. F** (2000) : Critical factors in chitin production by fermentation of shrimp biowaste. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 54, 808-813.

[42]. **Arbia W** (2007) : Production de la chitine par voie fermentaire à partir d'une biomasse marine. Mémoire de magister. Ecole nationale polytechnique d'Alger ; Algérie.

[43]. **Benhabiles M. S** (1992) : Hydrolyse enzymatique des rejets solides de poissonneries. Thèse de Magister. Ecole nationale polytechnique, Alger, Algérie.

[44]. **Synowiecki J. and Nadia Ali Abdul Quawi Al-Khateeb** (2000) : The recovery of protein hydrolysate during enzymatic isolation of chitin from shrimp *Crangon crangon* processing discards. *Food Chemistry*, 68: 147-152

[45]. **Austin P. R., Brine C. J., Castle J. E., Zikakis J.P** (1981) : Chitin: New facets of research. *Science.*, 212: 749.

[46]. **Vincendon M** (1986) : Chitin in Nature and Technology. Éd. : Muzzarelli R.A.A., Jeuniaux C. et Gooday G. W. Plenum Press, 343. New-York, USA.

[47]. **Babak V, Lukina I, Vikhoreva. G, Desbrières J., Rinaudo M.** (1999). Interfacial properties of dynamic association between chitin derivatives and surfactants. *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 147: 139-148.

- [48]. **Zhang Y., Xue C., Xue Y., Gao R., Zhang X.** (2005). Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydrate Research*, 340 :1914-1917.
- [49]. **Chatelet C., Damour O., Domard A.** (2001). Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. *Biomater.*, 22: 261-268.
- [50]. **Brugnerotto J., Desbrières J., Roberts G., Rinaudo M** (2001) : Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography, *Polymers*, 42: 9921-9927.
- [51]. **Brugnerotto J., Lizardi J, Goycoolea F. M., Argüelles-Monal W., Desbrières. J., Rinaudo, M** (2001) : An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymers*, 42:3569-3580.
- [52]. **Lavertu, M., Xia, Z., Serreqi, A. N., Berrada, M., Rodrigues, A., Wang, D., et al** (2003) : A validated ^1H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32, 1149–1158.
- [53]. **Berth G., Dautzenberg H.,** (2002). The degree of acetylation of chitosans and its effect on the chain conformation in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 47: 39-51.
- [54]. **Kasaai M. R., Arul J., Chin S. L., Charlet G.** (1999) : The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 120: 201-205.
- [55]. **Muzzarelli R. A. A. Rocchetti R.** (1985) : The determination of the degree of acetylation of chitosans by spectrophotometr. In: *Chitin in nature and technology*, edited by R.A.A.
- [56]. **Rinodo M., Milas M. Dung P. L.** (1999) : Charactenzation of chitosan. Influence of ionir: strength and degree of acetylation on chain expansion. *Int. J. Biol. Macromol.*, 15: 28 1-285.
- [57]. **Yomota C., Miyazaki T., Okada S.** (1993) : Determination of the viscometric constants for chitosan and the application of universal calibration procedure in its gel permeation chromatography. *Colloid Polym. Sci.*, 271: 76-82.
- [58]. **Felt O., Baeyens V., Zignani M., Buri P., Gurny R.** (1999) : in *The Encyclopedia of controlled drug delivery* E. Mathiowitz ed., Wiley and Sons, Inc., 605-626, New York, USA.
- [59]. **Kurita K,** (2001). Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Progress in Polymer Science* 26: 1921-1971.

[60]. Peter M.G. (1995) : Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. J.M.S.-Pure Appl.Chem. A32, 629-640.

[61]. Hejazi R., Amiji M., (2003). Chitosan-based gastrointestinal delivery systems. J. of Controlled release 89: 151-165.

[62]. Chung, Y. C., Su, Y. P., Chen, C. C., Jia, G., Wang, H. I., Wu, J. C. G. & Lin, J. G. (2004). Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall. *Acta Pharmacol Sin* **25**, 932-936.

[63]. Shahidi F., Abuzaytoun R. (2005). Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.* , 49: 93-135.

[64]. Ko J. A., Park H. J., Hwang S. J., Park J. B., Lee J. S. (2002) : Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery. *International J. of Pharmaceutics*, 249: 165-174.

[65]. Lang, G. and Clausen, T. (1989) : In: Chitin and Chitosan. Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications (Sk)ak-B'l'iek, G. *eta/.*, eds), Elsevier Applied Science, NeyYork,pp. 139-148.

[66]. Pinotti A., Bevilacqua A., Zaritsky N. (1997) : Optimization of the flocculation stage in a model system of food emulsion waste using chitosan as polyelectrolyte. *J. Food Eng.* 32 (1), 69-81

[67]. Savant V.D., Torres J.A. (2000). Chitosan-based coagulating agents for treatment of cheddar cheese whey. *Biotechnol. Prog.* 16 (6), 1091-1097.

[68]. Andrade V. S., De Barros Neto. B., Fukushima. K., De Campos-Takaki G. M. (2003) : Effect of medium components and time of cultivation on chitin production by *Mucor circinelloides* (*Mucor javanicus* IFO 4570) -A factorial study. *Rev Iberoam Micol* 20: 149-153.

[69]. Fernandez Cerveraa M., Heinamakib J., Rasanenc M., Maunuc S. L., Karjalainenb M., Nieto Acostaa O. M., Iraizoz Colartea A., Yliruusi J. (2004) : Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers* 58: 401-408.

[70]. Liu N., Chen X. G., Park H. J., Liu C. G., Liu C. S., Meng X. H., Yu V. (2006) : Effect of MW and concentration of chitosan on antibacterial activity of Escherichia coli. Carbohydrate Polymers 64: 60-65.

[71]. J. Hallmann , R. Rodríguez-Kábana, J.W. Kloepper (1999) : Chitin-mediated changes in bacterial communities of the soil, rhizosphere and within roots of cotton in relation to nematode control

[72]. Benhamou, N., Lafontaine, P.J. and Nicole, M. (1994) : Seed treatment with chitosan induces systemic resistance to Fusarium crown and root rot in tomato plants. Phytopathology 84, 1432–1444.

[73]. Li Q., Dunn E. T., Grandmaison E. W., Goosen M. F. A. (1992) : Applications and properties of chitosan. J. Bioact,Compat,Polym., 7: 370-397.

[74]. Lafontaine, P.J. and Benhamou, N. (1996) : Chitosan treatment: an emerging strategy for enhancing resistance of greenhouse tomato plants to infection by Fusarium oxysporum f.sp. radicles-lycopersici. Biocontrol Sci Technol 6, 111–124

[75]. Kuchitsu K, Yazaki Y, Sakano K, Shibuya N (1997) : Transient cytoplasmic pH change and ion fluxes through the plasma membrane in suspension-cultured rice cells triggered by N-acetylchitooligosaccharide elicitor. Plant Cell Physiol 38: 1012–1028

[76]. Popp M. P., Lesney M. S., DAVIS L. M. (1996) : Defense response elicited in pine ce11 suspension cultures. Plant Cell Tissue Organ Cult. 47(3): 199-205.

[77]. Sandford P. A. (1989) : *Chitosan: commercial uses and potential applications*. In: Skjak-Braek G., Anthosen T., Standford P. (Eds.) Chitin and Chitosan. Sources, Chemistry, Biochemistry. Physical Properties and Applications". Elsevier Applied Science, London and New York,. 51-69.

[78]. Divakaran. R, Sivasankara Pillai V. N. (2002) : Flocculation of river silt using chitosan. Water Research 36: 2414-2418.

[79]. Oshima T., (1998). :Recovery and use of nutraceutical products from marine resources. Food Technology, 52; p. 51.

[80]. NO (H.K.) et MEYERS (S.P.) (2000) : Application of chitosan for treatment of wastewaters. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 163, 1-28 (2000).

- [81]. PETER M.G.** (1995) : applications and environmental aspects of chitin and chitosan. *Journal of Macromolecular Chemistry Pure and Applied Chemistry*, 32, 629-640 (1995).
- [82]. CRINI G.** (2005) : Recents developments in polysaccharide- based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30, 38-70
- [83]. GUIBAL E. (2004)** : Interactions of metal ions with chitosan-based adsorbents : a review. *Separation and Purification Technology*, 38, 43-74
- [84]. VALENTIN N.** (2000) : Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable. Thèse de doctorat, UTC/Lyonnaise des Eaux/CNRS.
- [85]. MASSCHELEIN W.J.** (novembre 5, 1999) : Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Editeur : Cebedoc.
- [86]. CRINI G. et BADOT P.M.** (2007) : Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Universitaires de Franche-Comte´ (2007).
- [87]. Hernández De León H. R.** (2006). Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.
- [88]. SKJAK-BRAEK G, ANTHONSEN T et SANDFORD P.** (1989) : Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Elsevier London and New York
- [89]. Jourdin, Philippe** (2001) Les crustacés contre les eaux usées. La Science au Québec.
- [90]. BOEGLIN J.C** (2002) : Traitements physicochimiques de la pollution soluble. [G 1 271]. Base documentaire Environnement.
- [91]. SUN L.M et MEUNIER F** (2003) : Adsorption, Aspects théoriques. [J 2 730]. Base documentaire Opérations unitaires Génie de la réaction chimique (2003).
- [92]. CRINI G, MORIN-CRINI N et BADOT P.M.** (2003) : Adsorption de dérivés aromatiques toxiques sur des gels de polysaccharides. *Hydrosciences*, 133, 58-6
- [93]. CRINI G** (2006) : Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : a review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085
- [94]. CRINI G et BADOT P.M** (2008) : Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447
- [95]. RAVI KUMAR M.N.V** (2000) : A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymer*, 46, 1-27.

[96]. KURITA K. (2006) : Chitin and chitosan : functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*, 8, 203-22

[97]. ZEMMOURI.H (2008) : utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux, thèse de magister, enp

ANNEXES

Détermination des phosphates (PO_4^{3-})

(ISO N° 6878)

Principe : Formation en milieu acide d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium. Réduction par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption l'une vers 700 nm, l'autre plus importante à 880 nm.

Appareil

Spectrophotomètre UV- Visible

Réactifs

1. Réactif Mixte

Heptamolybdate d'ammonium 13 g.

Eau distillée 100 ml.

Tartrate d'antimoine 0.35 g.

Eau distillée 100 ml.

Acide sulfurique pur 150 ml

Eau distillée 150 ml.

Mélanger les trois solutions, conserver le réactif dans un flacon brun.

2. Acide ascorbique à 10 %

Acide ascorbique.....10g.

Eau distillée100ml.

Mode opératoire

-Prendre 40 ml d'eau à analyser.

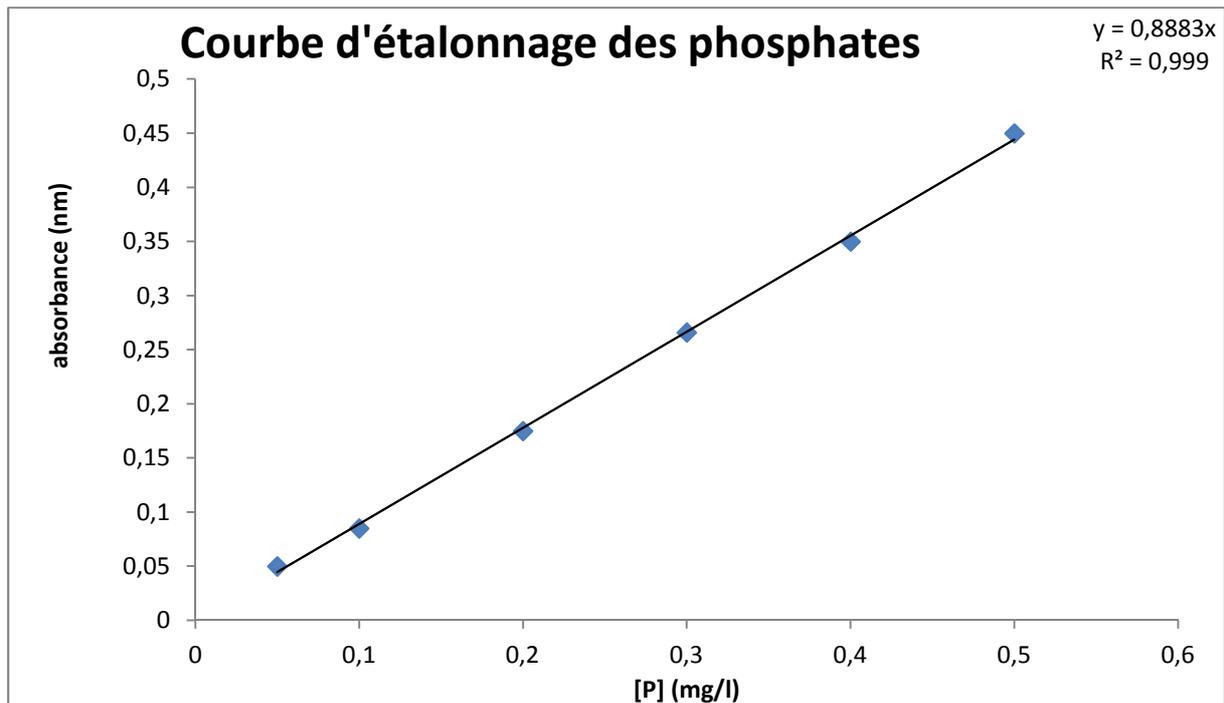
-Ajouter 1 ml acide ascorbique

-Ajouter 2 ml du réactif mixte.

-Attendre 10 mn le développement de la couleur bleue.

-Effectuer la lecture à une longueur d'onde de 880 nm.

-La teneur en phosphates est déduite du graphe d'étalonnage



Courbe d'étalonnage des phosphates

