

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR  
D'ETAT EN GENIE ENVIRONNEMENT

Présenté par: Mlle FELLAH Louisa

## Thème

*Prétraitement de l'eau de mer par coagulation floculation  
utilisant le chitosane en vue de son dessalement*

*Soutenu le : 24/06/2012, devant le jury composé de :*

|                     |                  |                                    |
|---------------------|------------------|------------------------------------|
| <b>Président:</b>   | Mr. MAMERI N.    | Professeur, ENP.                   |
| <b>Examineur:</b>   | Mr. LOUNICI H.   | Professeur, C.U. de Bouira/BioGeP. |
| <b>Promotrices:</b> | Mme. ABDI N.     | Professeur, ENP.                   |
|                     | Mme. ZEMMOURI H. | Docteur, CDER.                     |

Promotion 2011

# **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des procédés de l'Ecole Nationale Polytechnique (BIOGEP /ENP).*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers mes promotrices, Professeur ABDI Nadia et Docteur Zemmouri Hassiba. Je les remercie de leur disponibilité, leur écoute et leurs conseils, qui m'ont été toujours précieux, leur confiance, leur investissement scientifique et humain qui ont été essentiels à la réalisation de ce travail.*

*Que Monsieur MAMERI Nabil, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant la présidence du jury.*

*J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur LOUNICI Hakim, Professeur au Centre Universitaire de Bouira et Membre du Laboratoire BioGeP/ENP qui a bien voulu juger mon travail et m'honorer de sa participation dans le Jury.*

*Mes vifs remerciements et mes sincères reconnaissances vont aux personnels, notamment aux responsables, de la station de dessalement de Ain-Benian, de m'avoir accueilli et procuré tous les moyens nécessaires au bon déroulement de mes travaux expérimentaux.*

*Je remercie d'une façon très particulière mes parents pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ainsi que mes amis(e).*

# **DÉDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à mon père, ma mère, ainsi qu'à mes frères qui m'ont tant soutenu et aidé tout au long de mon parcours et sans qui je n'en serais pas là.*

*A tous les membres de ma famille.*

*A mes amis(e) qui m'ont tant supporté, spécialement Hamadache, Ouriache, Krizou et Ghachi.*

*A tous mes camarades avec qui j'ai passé de bons moments et appris beaucoup de choses.*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mon travail.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# Sommaire

# SOMMAIRE

---

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| <b>Introduction générale</b> ..... | 1 |
|------------------------------------|---|

## **Chapitre I L'eau de mer**

|   |    |
|---|----|
| I.1 Introduction.....   | 3  |
| I.2 Généralité sur l'eau de mer.....  | 4  |
| I.2.1 Composition de l'eau de mer.....  | 4  |
| I. 2.1.1 Matières inorganiques.....   | 4  |
| I.2.1.2 Matières organiques.....  | 5  |
| I.2.2 caractéristiques d'eau de mer.....  | 6  |
| I.2.2.1 Salinité.....   | 6  |
| I.2.2.2 Conductivité.....   | 7  |
| I.3 Le dessalement de l'eau de mer.....   | 7  |
| I.4 Prétraitement de l'eau de mer.....  | 9  |
| I.4.1 Objectif.....   | 9  |
| I.4.2 choix du prétraitement.....   | 9  |
| I.4.3 Les différentes étapes de prétraitement.....                              | 10 |
| I.4.4 filtration grossière.....   | 10 |
| I.4.5 chloration.....   | 10 |
| I.4.6 Ajustement du pH.....   | 11 |
| I.4.7 Coagulation floculation.....  | 11 |
| I.4.8 Filtration sur sable mono-ou bicouche.....                                | 11 |
| I.4.9 Déchloration et antitartre.....   | 11 |
| I.4.10 Filtration à cartouche.....  | 12 |
| I.5 Les impacts et les risques environnementaux d'un projet de dessalement..... | 12 |
| I.6 Conclusion.....   | 14 |

## **Chapitre II Coagulation floculation**

|  |    |
|--|----|
| II.1 Introduction.....   | 15 |
| II.2 Nature des particules présentes dans l'eau.....                                   | 15 |
| II.3 Description des systèmes colloïdaux.....  | 16 |
| II.3.1 Suspensions colloïdales.....  | 16 |
| II.3.2 Théorie de la double couche.....  | 17 |
| II.3.3 Potentiel Zêta.....   | 19 |
| II.4 Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation..... | 19 |
| II.5 Principes de la coagulation-Floculation.....                                      | 20 |
| II.6 Mécanisme de la coagulation-Floculation.....                                      | 22 |
| II.6.1 Compression de la double couche.....  | 22 |
| II.6.2 Adsorption et neutralisation des charges.....                                   | 22 |
| II.6.3 Emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité.....                | 22 |

# SOMMAIRE

---

|   |    |
|---|----|
| II.6.4 Adsorption et pontage entre les particules.....                | 23 |
| II.7 Coagulants, Floculants et Adjuvants.....                         | 24 |
| II.7.1 Coagulants.....  | 24 |
| II.7.2 Floculants.....  | 24 |
| II.7.3 Aides coagulants (Adjuvants de floculation).....               | 25 |
| II.8 Conclusion.....  | 25 |
| <br><b>Chapitre III Le chitosane</b>                                  |    |
| III.1 Introduction.....   | 26 |
| III.2 Historique.....   | 26 |
| III.3 Chitosane : source et structure.....                            | 27 |
| III.4 Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane..... | 28 |
| III.4.1 Extraction de la chitine à partir des exosquelettes.....      | 28 |
| III.4.2 Préparation du chitosane à partir de la chitine.....          | 29 |
| III.5 Caractérisation physico-chimique du chitosane .....             | 30 |
| III.5.1 Degré d'acétylation.....                                      | 30 |
| III.5.2 Degré de désacétylation .....                                 | 31 |
| III.5.3 Viscosité .....   | 31 |
| III.6 Principales propriétés du chitosane.....                        | 32 |
| III.6.1 solubilité.....   | 32 |
| III.6.2 Polyélectrolyte en milieu acide.....                          | 32 |
| III.7 Les principales applications du chitosane.....                  | 33 |
| III.8 Conclusion.....   | 35 |
| <br><b>Chapitre IV Matériel et Méthodes</b>                           |    |
| IV.1 Introduction.....  | 36 |
| IV.2 Matériel et Méthodes.....  | 36 |
| IV.2.1 Matériel.....  | 36 |
| IV.2.2 Méthodes.....  | 37 |
| IV.2.2.1 Préparation des solutions.....                               | 37 |
| IV.2.2.2 Tests de coagulation-floculation (jar test) .....            | 38 |
| IV.2.3 Techniques d'analyses utilisées.....                           | 39 |
| IV.3 Conclusion.....  | 41 |
| <br><b>Chapitre V Résultats et discussions</b>                        |    |
| V.1 Introduction.....   | 42 |
| V.2 Caractéristiques de l'eau de mer.....                             | 42 |
| V.3 Test de Coagulation-Floculation.....                              | 43 |
| V.3.1 Eau de synthèse saline.....                                     | 43 |
| V.3.1.1 Influence de la concentration de bentonite.....               | 43 |

# SOMMAIRE

---

|   |           |
|---|-----------|
| V.3.1.2 Influence de la dose du coagulant.....                                | 44        |
| V.3.2.3 Influence du pH : (en absence ensuite en présence du chitosane) ..... | 45        |
| V.3.2 Eau de synthèse saumâtre.....   | 47        |
| V.3.2.1 Influence de la dose du coagulant.....                                | 47        |
| V.3.3 Eau de mer.....   | 48        |
| V.3.3.1 Influence du pH.....  | 48        |
| V.3.3.2 Influence de la dose de chitosane.....                                | 49        |
| V.3.3.3 Influence du temps de décantation.....                                | 50        |
| V.3.3.4 Effet du traitement sur l'UV <sub>254</sub> .....                     | 51        |
| V.3.3.5 Effet du traitement sur la concentration des MES.....                 | 52        |
| V.4 Conclusion.....   | 53        |
| <b>Conclusion générale.....</b>   | <b>54</b> |

# *Liste des symboles et abréviations*

| <b>Symbole</b>   | <b>Désignation</b>           |
|------------------|------------------------------|
| a :              | Constante de Mark-Houwink    |
| C :              | Conductivité                 |
| C <sub>n</sub> : | Concentration de l'ion n     |
| DA :             | Degré d'acétylation          |
| DCO :            | Demande chimique en oxygène  |
| DD :             | Degré de désacétylation      |
| DO :             | Densité Optique              |
| E :              | Energie totale d'interaction |
| E <sub>A</sub> : | Energie attractive           |
| E <sub>R</sub> : | Energie répulsive            |
| FA :             | Force d'attraction           |
| FR :             | Force de répulsion           |
| HCl :            | Acide chloridrique           |
| IR :             | Infra rouge                  |
| K :              | Constante de Mark-Houwink    |
| M :              | Masse molaire                |
| MES :            | Matière en suspension        |
| min :            | Minute                       |
| MON :            | Matière organique naturelle  |
| NTU :            | Nephelometric Turbidity Unit |
| OI :             | Osmose inverse               |



|                     |                            |
|---------------------|----------------------------|
| pH :                | Potentiel d'Hydrogène      |
| pKa :               | Constante d'acidité        |
| PM :                | Poids moléculaire          |
| ppm :               | Partie par million (mg/l)  |
| pZ :                | Potentiel zêta             |
| S :                 | Salinité                   |
| t :                 | Temps de contact (min)     |
| TDS :               | Total Dissolved Solids     |
| tpm :               | tour (Rotation) par minute |
| UV :                | Ultraviolet                |
| UV <sub>254</sub> : | Ultraviolet à 254 n.m.     |
| V :                 | Volume                     |
| η :                 | Viscosité intrinsèque      |
| μ :                 | Force ionique              |
| Zn :                | Valence de l'ion n         |

## *Liste des tableaux*

|   |    |
|---|----|
| Tableau I.1 : Concentration des principales espèces présentes dans une eau de mer.....      | 7  |
| Tableau II.1 : Temps de décantation de différentes particules d'après la loi de STOKES..... | 17 |
| Tableau V.1 : Les propriétés physico-chimiques de l'eau mer.....                            | 51 |

## *Liste des figures*

|   |    |
|---|----|
| Figure I.1 : Procédé de dessalement industriel.....   | 10 |
| Figure I.2 : Prétraitement conventionnel typique.....   | 11 |
| Figure II.1 : Potentiel électrique de particules colloïdales.....                             | 18 |
| Figure II.2 : Energie d'interaction entre deux particules en fonction de la Distance.....     | 20 |
| Figure II.3 : Coagulation-floculation.....  | 21 |
| Figure II.4 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation.....       | 23 |
| Figure II.5 : Adsorption et pontage à l'aide de polymères.....                                | 23 |
| Figure II.6 : Coagulation des particules.....   | 24 |
| Figure II.7 : Floculation de particules coagulées.....  | 25 |
| Figure III.1 : La structure chimique du chitosane.....  | 31 |
| Figure III.2 : Le processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces de crustacées...  | 34 |
| Figure IV.1 : Flocculateur (Jar test) .....   | 47 |
| Figure V.1: Taux d'abattement de la turbidité en fonction de la concentration de bentonite... | 52 |
| Figure V.2: Taux d'abattement de la turbidité en fonction de la dose de chitosane .....       | 53 |
| Figure V.3: Taux d'abattement de la turbidité en fonction du pH de la solution .....          | 55 |
| Figure V.4 : Taux d'abattement de la turbidité en fonction de dose de chitosane.....          | 56 |
| Figure V.5 : Effet du temps de décantation sur le taux d'abattement de la turbidité.....      | 58 |
| Figure V.6 : Influence de la dose de chitosane sur le taux d'abattement de la turbidité.....  | 59 |
| Figure V.7: Taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps de décantation.....        | 60 |
| Figure V.8 : Variation de l'UV <sub>254</sub> en fonction de la dose du chitosane.....        | 61 |
| Figure V.9 : Effet du traitement par le chitosane sur la concentration des MES.....           | 6  |

## **Résumé :**

La faisabilité d'application du chitosane dans le prétraitement par coagulation floculation d'une eau de mer (prélevée de la station de Ain-Benian) en vue de son dessalement a été examinée lors de cette étude. Une série de Jar Test a été effectuée utilisant un chitosane extrait de la chitine de crabe d'un degré de désacétylation > 75%. La performance de la coagulation-floculation a été évaluée par la mesure de la turbidité résiduelle de surnageant du mélange pour divers paramètres (le temps de décantation, la dose du chitosane et le pH de la solution). Les MES et l'absorbance des UV<sub>254</sub> ont été également étudiés. Par ailleurs, une caractérisation physico-chimique de l'eau de mer sujette de notre étude a été effectuée. Les résultats obtenus mettent en évidence les qualités remarquables du chitosane en tant que coagulant floculant dans l'eau de mer ; Une valeur de 0,1 mg/l est apte à réduire la turbidité de 68% à pH égale à 6,5.

***Mots clés:** chitosane, coagulation, floculation, prétraitement des eaux de mer.*

## **Abstract:**

The feasibility of application of the chitosan in coagulation flocculation of the sea water pretreatment was examined at the term of this study. A series of batch flocculation tests with chitosan (extracts from the crab chitin of a degree of desacetylation > 75%) under different conditions was also conducted. The performance of coagulation-flocculation was evaluated by the measurement of the residual turbidity of survive of the mixture for various parameters (the time of decantation, the amount of the chitosan and pH of the solution).The suspended matter and the absorptance of the UV<sub>254</sub> were also studied. In addition, a physicochemical characterization of prone sea water of our study was carried out. The got results highlight remarkable qualities of the chitosan as a coagulant flocculant in sea water; A value 0.1 mg/l is ready to reduce the turbidity of 68% at a pH equalizes to 6.5.

***Key words:** chitin, chitosan, coagulation, flocculation, pretreatment of sea waters.*

## ملخص

يكمن بحثنا هذا في دراسة فعالية الكيتوزان كعامل تخثر تجمع في المعالجة المسبقة لمياه البحر الكيتوزان المستخدم لهذا تجاري (مقتطف من كيتين كراب، درجة نزع الأستيل التي تخصّصه <75%>). قدرت جودة التخثر التخمر من خلال قياس التكدر المتبقي للماء العائم وذلك من أجل عوامل عدة والمتمثلة في: وقت الترسب، تركيز الطين، جرعة الكيتوزان و كذا قوة هيدروجين الخليط. تظهر النتائج المتحصل عليها جرعة مثلى للكيتوزان بقيمة 0.1 ملغم / لتر قادرة على الحد من التعكر بنسبة 68% عند درجة حموضة تساوي 6.5

**الكلمات المفتاحية:** كيتين، كيتوزان، تخثر، تجمع، المعالجة المسبقة لمياه البحر

# **Introduction générale**

# Introduction générale

---

Actuellement la demande en eau, ressource vitale et altérable, est de plus en plus importante suite aux besoins liés aux activités domestiques, industrielles et agricoles, voire des aléas climatiques liés à la sécheresse. Bien qu'elles soient abondantes, les ressources en eau ne sont pas inépuisables et leur dégradation, sous l'effet des rejets divers, peut non seulement détériorer gravement l'environnement, mais aussi entraîner des risques de pénurie.

Les océans qui recouvrent plus des deux tiers de la surface du globe, représentent sans aucun doute la ressource en eau à exploiter. Pour rendre ces eaux salées consommables, on a recours à leur traitement qui consiste à leur faire subir des modifications physico-chimiques ou biologiques, dans une chaîne de traitement classique qui ne cesse de s'améliorer.

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

Le procédé de coagulation floculation est couramment employé en traitement primaire (physico-chimique) des eaux. Cette technique de séparation solide/liquide permet l'élimination des particules colloïdales et des matières en suspension (MES) responsables de la turbidité et la couleur des eaux. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques (les coagulants). Les principaux coagulants employés sont les sels d'aluminium, les sels de fer (sulfate ferrique ou chlorure ferrique), et les polymères organiques cationiques. Cependant, leur utilisation est une source de préoccupation et de débats quant à leur toxicité. Ils génèrent des sous-produits pouvant être nocifs et associés aux problèmes de santé humaine et d'environnement et produisent en plus des quantités considérables de boues chimiques dont la gestion (déshydratation...) est difficile.

Dans un contexte de qualité et de développement durable, l'utilisation de ressources renouvelables à la place des ressources fossiles, la recherche d'alternatives aux matériaux synthétiques d'origine pétrochimique, la conception de produits biodégradables ou encore l'amélioration des procédés industriels existants s'avère être d'une très grande importance.

# Introduction générale

---

Le marché mondial des produits de la mer, et en particulier celui des crustacés (crevettes, crabes, homards...), a atteint une production de plusieurs millions de tonnes par an, dont la moitié représente des déchets.

Les carapaces contiennent essentiellement du carbonate de calcium et un polymère nommé «chitine», lequel peut être dégradé pour former le chitosane.

Le chitosane est un polyélectrolyte de nature polysaccharidique. Ses propriétés physico-chimiques, sa biodégradabilité, sa biocompatibilité, sa propriété d'absorption, son aptitude à la floculation, et ses possibilités de régénération font qu'il soit apte à remédier aux insuffisances des coagulants traditionnels. Il est recommandé en tant que floculant adéquat dans de nombreuses applications.

Le but de notre travail consiste en l'étude de l'efficacité du biopolymère « chitosane » dans un processus de coagulation floculation dans le prétraitement des eaux de mer. Pour cela, notre étude se présente en deux parties principales :

- L'une bibliographique, qui regroupe les chapitres I, II et III. est consacrée à des rappels sur les eaux de mer, leur principales étapes de prétraitement, l'importance du procédé de coagulation floculation ainsi qu'une description détaillée du bio polymère utilisé (particulièrement ses sources, sa structure, les méthodes d'extractions appliquées, leurs propriétés physicochimiques, ainsi que ses différentes applications.
  
- L'autre expérimentale, comprenant le matériel et méthodes utilisées ainsi que la discussion des résultats obtenus est présentée dans les chapitres IV et V.

Enfin, une conclusion et des recommandations sont énoncées.

# **Chapitre I**

## **L'eau de mer**



## I.1 Introduction

L'eau est le composé le plus abondant sur la surface terrestre. Cet élément vital recouvre 70% de la superficie du globe. Cependant, 97 % de cette eau est salée, non potable et ne convient pas à l'irrigation. L'eau douce représente, seulement, 3% de l'eau totale de notre planète (Valentin N. 2000).

Actuellement, la préoccupation d'obtenir et de maintenir une provision adéquate d'eau est un des facteurs majeurs qui gouvernent le développement de sociétés humaines. Toutefois, dans de nombreuses régions du monde, les ressources en eau douce sont inexistantes ou insuffisantes vis-à-vis de la croissance démographique et/ou de la production industrielle (Frédéric L.,2005). Des solutions telles que la réutilisation d'eau et le dessalement d'eau salée deviennent, par conséquent, une des solutions clés, répondant en outre aux exigences du développement durable.

Le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres est en très forte croissance dans le monde. La capacité installée augmente chaque année en moyenne de plus de 10% (Boyé H., 2008) .Cela s'explique en partie par l'abaissement significatif des coûts qui le rend de plus en plus compétitif.

Aujourd'hui, plus de 15 000 unités de dessalement dans 120 pays produisent environ 40 millions de m<sup>3</sup>/j, dont les trois quarts issus de l'eau de mer et un quart des eaux saumâtres. Sur ces 40 millions, 75% sont destinés à la consommation humaine, 25% à un usage industriel ou agricole. Rappelons que la capacité mondiale de production en eau potable est de l'ordre de 500 millions de m<sup>3</sup>/j (Lewino F., 2005).

L'Algérie à l'instar d'autres pays est confrontée à la problématique de l'eau. Beaucoup d'efforts ont été consentis pour juguler cet épineux problème, parmi lesquels un programme lancé dès 2001 prévoyait l'installation de plus de 43 stations de dessalement à l'horizon de 2019 et sur l'ensemble de la côte algérienne. Deux unités sont déjà mises en services ; il s'agit d'El Hamma (*présentée comme la plus grande d'Afrique*) d'une capacité de 200 000, m<sup>3</sup>/j et d'Arzew, d'une capacité de 88 800 m<sup>3</sup>/j.(la tribune,2009)

## I.2 Généralités sur l'eau de mer

À la surface des océans, l'eau s'évapore sous l'action du soleil, puis se condense et précipite sur des lieux privilégiés : c'est le cycle naturel de l'eau. La production mondiale d'eau douce à partir d'eaux saumâtres ou salées dépasse  $25 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{j}$ . Les principaux pays producteurs sont par ordre d'importance décroissante : l'Arabie Saoudite (25%), les États-Unis (15%), les Émirats Arabes Unis (10%) et le Koweït (5 %). (Aminot A. ; Kérouel R., 2004).

### I.2.1 Composition d'eau de mer

Le terme « eau de mer » regroupe l'eau salée des mers et des océans à la surface de la terre. La composition de l'eau de mer est un ensemble complexe d'espèces inorganiques et organiques. Cependant, la grande particularité de l'eau de mer est que cette composition est toujours la même ; les proportions relatives de ses constituants sont sensiblement constantes. Seule la quantité des sels dissous varie en fonction du relief, de l'environnement ou du climat ; cette propriété a été établie par le chimiste écossais William Dittmar (Rodier J.;Legube B., 2009)

**I.2.1.1 Matière organique :** L'océan est le réservoir principal du carbone organique sur terre, qui contient environ  $10^8 \text{ g}$  de carbone (Benner R. ; Biddanda B. ; Black B., 1997) . La plupart du carbone organique dans l'océan est sous la forme de matière organique dissoute et principalement de molécules à faible poids moléculaire. La concentration des matières organiques dissoutes et particulaires dépend de la profondeur de l'océan : l'eau de mer surfacique a une concentration plus élevée que l'eau en profondeur (Benner R. ; Biddanda B. ; Black B., 1997)

**I.2.1.2 Matière inorganique** : La masse totale des sels dissous dans 1 kg d'eau de mer peut varier d'une eau de mer à une autre, En pratique, on retient comme constituants majeurs ceux qui sont présents en concentration supérieure à 1 mg/kg. Ils sont énumérés dans le tableau (I.1) ci-dessous. (Aminot A. ; Kérouel R., 2004)

**Tableau I.1** : Concentration des principales espèces présentes dans une eau de mer (Aminot A. ; Kérouel R., 2004)

| Espèces   | Concentrations (1)          |                               |
|---|-----------------------------|-------------------------------|
|   | (g.(kg-sln) <sup>-1</sup> ) | (mol.(kg-sln) <sup>-1</sup> ) |
| Ion sodium Na <sup>+</sup>  | 10,77                       | 0,4685                        |
| Ion magnésium Mg <sup>2+</sup>  | 1,290                       | 0,05308                       |
| Ion calcium Ca <sup>2+</sup>  | 0,4121                      | 0,01028                       |
| Ion potassium K <sup>+</sup>  | 0,399                       | 0,01021                       |
| Ion strontium Sr <sup>2+</sup>  | 0,0079                      | 0,00009                       |
| Bore total B(OH) <sub>3</sub> + B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | 0,0045                      | 0,00042                       |
| Ion chlorure Cl <sup>-</sup>  | 19,354                      | 0,54591                       |
| Ion sulfate SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 2,712                       | 0,02823                       |
| Hydrogénocarbonate HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + carbonate CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                              | 0,118 à 0,146               | 0,00194 à 0,00240             |
| Ion bromure Br <sup>-</sup>   | 0,0673                      | 0,000842                      |
| Ion fluorure F <sup>-</sup>   | 0,0013                      | 0,00007                       |
| (1) Les concentrations se rapportent au kg de solution (kg-sln), autrement dit au kg d'eau de mer (eau + sels dissous). |                             |                               |

### I.2.2 Caractéristiques d'eau de mer

L'existence des sels dans l'eau de mer modifie les caractéristiques de l'eau : par exemple la masse volumique moyenne de l'eau de mer est de  $1,03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Certaines caractéristiques physiques de l'eau de mer sont particulièrement importantes : turbidité, matières en suspension (MES), nombre de particules (de plus de 2 ou 5  $\mu\text{m}$  par ml ou 100 ml), indice de colmatage. Elles sont très variables selon la localisation (Andrea C., Giorgio M., 2009) :

- En pleine mer, les MES sont représentées essentiellement par le zooplancton et le phytoplancton, dont la valeur est de quelque mg/L ;
- Près des rivages, la teneur en sable peut être importante selon l'agitation (vent, marées) et la profondeur. De plus, à proximité des agglomérations, la pollution par des rejets urbains et industriels peut devenir prépondérante ; la teneur en MES peut varier de plusieurs dizaines de mg/L à une ou deux centaines.

**I.2.2.1 Salinité :** La salinité (S) mesure la concentration en sels dissous ; elle s'exprime en g/L. Du fait que les quantités de sels dissous sont souvent très inférieures au gramme, l'unité communément utilisée est le mg/L ou encore le p.p.m chez les Anglo-Saxons. On notera que cette dernière unité n'est pas strictement équivalente puisqu'elle exprime des mg/kg. (Aminot A. ; Kérouel R., 2004)

Les salinités les plus basses se rencontrent au voisinage des pôles. La quantité de sels dissous augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équateur. Elle peut dépasser 50 g/L dans certaines zones, telles que la côte Est de l'Arabie Saoudite où la chaleur et les hauts-fonds favorisent l'évaporation.

Quelques valeurs moyennes de la salinité de l'eau de mer. (Aminot A. ; Kérouel R., 2004) :

Océan Atlantique : 35 g/L ;

Mer Méditerranée : 38 g/L ;

Mer Rouge : 40 g/L et plus ;

Golfe Persique : 50 g/L et plus.

**I.2.2.2 Conductivité :** C'est l'inverse d'une résistivité. Elle est exprimée en S/m (siemens par mètre), ou en  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . En océanographie, l'étalon de conductivité est une solution contenant  $32,4356 \times 10^{-3}$  fraction en masse de KCl, à 15 °C et à la pression atmosphérique normale, ou bien l'eau de mer normale de salinité 35,000, dans les mêmes conditions de température et de pression. La conductivité selon Aminot A. ; Kérouel R., 2004 est :

$$C (1 \text{ atm}, 15^\circ\text{C}) = 4,2914 \text{ S/m}.$$

La conductivité électrique d'une solution électrolytique est d'autant plus forte que la concentration volumique des ions qu'elle contient est élevée et que leur vitesse de déplacement est rapide. Selon une théorie simple basée sur la loi de Stokes, la vitesse de déplacement des ions est inversement proportionnelle à la viscosité  $\eta$  du milieu (Aminot A. ; Kérouel R., 2004).

### **I.3 Le dessalement de l'eau de mer**

Le dessalement est une alternative capable de répondre aux besoins croissants en eau domestique et industrielle qui favorise la gestion raisonnée de la ressource.

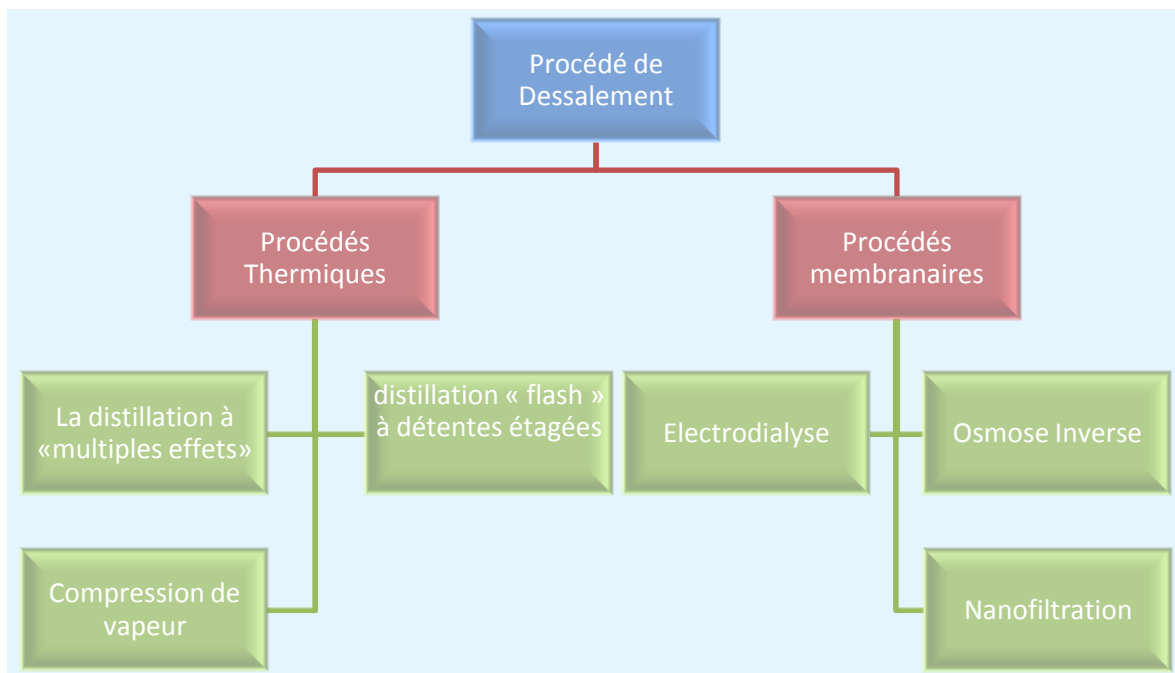
Une forte augmentation (+10% par an) du volume d'eau est produite par ce procédé. Il est actuellement autour de 45 millions  $\text{m}^3/\text{jour}$ . Les usines de dessalement se multiplient dans de nombreux pays (Libye, Australie, Grande Bretagne); surtout dans les pays en prise à des pénuries d'eau (Algérie, Libye, pays du golfe) mais aussi dans les pays d'Europe du sud (Espagne, Italie, Grèce) et aux États-Unis.

Le dessalement consiste en la séparation des sels dissous de l'eau ; cette dernière, une fois dessalée est récupérée pour la consommation, et les sels sont concentrés dans un courant d'eau formant ce que l'on appelle « le rejet saumure ». Pour réaliser la séparation sel-eau et obtenir de l'eau douce, le procédé de dessalement exige des quantités importantes d'énergie,

dont, la quantité et le type diffère selon la technique utilisée (Ortiguez, J.M., Exposito, E., Garcia, V., 2007).

Le dessalement de l'eau peut être accompli par différentes techniques qui peuvent être classifiées en deux grandes catégories (Mohsen M.S. ; A1-Jayyousi O.R., 1999):

- **Procédés thermiques:** nécessitent de l'énergie sous forme de chaleur et font intervenir un changement de phases. Ils peuvent être subdivisés en :
  - La distillation « flash » à détente étagées,
  - La distillation à « multiples effets »,
  - Compression de vapeur.
- **Procédés membranaires :** nécessitent de l'énergie sous forme d'électricité afin d'alimenter les pompes hautes pression. Parmi les procédés membranaires on cite :
  - Osmose d'inversion,
  - Électrodialyse,
  - La Nano filtration.



**Figure I.1:** Procédé de dessalement industriel (Maurel, A., 2006)

Avant son dessalement, l'eau doit être débarrassée de la plus grande quantité possible d'éléments dont la nature et la dimension constitueraient une gêne pour les traitements ultérieurs. Pour cela, un prétraitement est préconisé et ce, quelque soit la technique de dessalement adopté par la suite (CIDF, 2000).

## **I.4 Prétraitement de l'eau de mer**

### **I.4.1 Objectif**

L'objectif des divers moyens mis en œuvre dans le prétraitement de l'eau de mer est de retenir les particules en suspension. Le principe général consiste dans la formation artificielle d'un dépôt par sédimentation et décantation et/ou par la mise en place d'un système de filtration.

Le choix de la meilleure filière de prétraitement n'est jamais simple. Il dépend de l'origine et de la qualité de l'eau brute et demande parfois d'être conforté par des essais pilotes.

### **I.4.2 Choix du prétraitement**

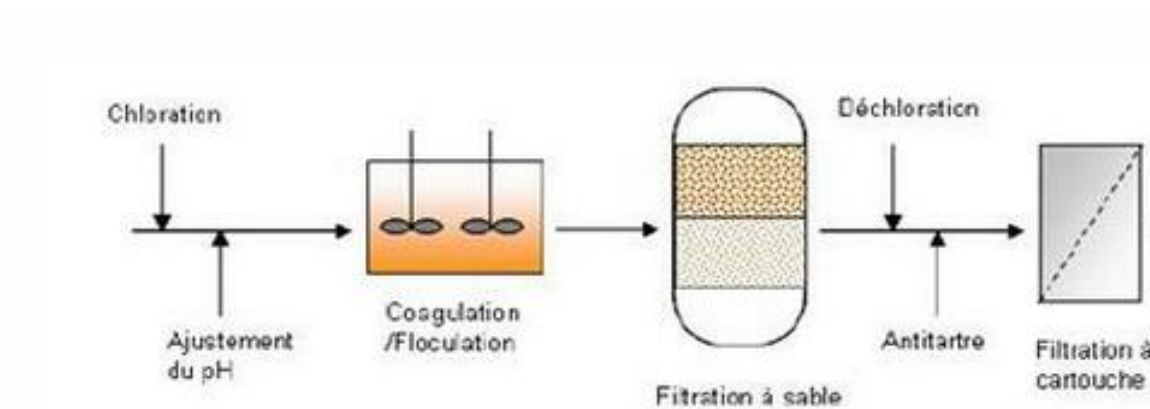
Le choix du prétraitement est fondamental dans une filière de traitement incluant des membranes haute pression (osmose inverse ou nano-filtration). Cela permet de protéger la membrane vis à vis du colmatage minéral, organique ou bactérien qui engendrerait rapidement un dysfonctionnement de l'étape membranaire, s'il s'avérait insuffisant (Ortiguez J.M., Exposito E., Montiel, V., Aldaz, A., (2007) .

Le prétraitement est destiné à:

- Réduire très fortement la turbidité de l'eau brute ainsi que les matières en suspension qui y sont associées ;
- Eliminer toute forme d'hydrocarbures présents dans l'eau brute ;
- Eliminer les algues lors de leur développement saisonnier ;
- Réduire très fortement le pouvoir colmatant de l'eau en traitant par adsorption, absorption ou précipitation toutes les substances minérales.

### I.4.3 Différentes étapes du prétraitement

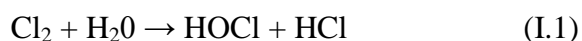
Les prétraitements mis en œuvre sont des techniques de clarification proches de celles employées pour la potabilisation des eaux douces. La filière de prétraitement dans une usine de dessalement de l'eau de mer comporte généralement les étapes suivantes (DANIS P., 2003) :



**Figure I.2 :** *Prétraitement conventionnel typique*

**I.4.4 Préfiltration grossière :** Le rôle principal de la préfiltration est d'éliminer les gros matériaux qui peuvent endommager les installations et réduire l'efficacité globale du procédé de traitement.

**I.4.5 Chloration :** La chloration est nécessaire pour désinfecter et éviter la croissance biologique qui cause le biocolmatage de la membrane. Le chlore est ajouté sous la forme d'hypochlorite de sodium (NaOCl) ou de gaz dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) qui est hydrolysé sous la forme d'acide hypochloreux (HOCl) :





Dans l'eau, l'acide hypochloreux se dissocie en ions hydrogène ( $H^+$ ) et hypochlorite ( $OCl^-$ ).



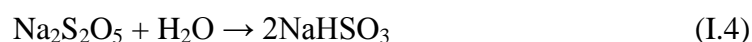
La somme du  $Cl_2$ ,  $NaOCl$ ,  $HOCl$  et  $OCl^-$  constitue le chlore résiduel libre. Une concentration en chlore résiduel libre de 0,5 à 1,0 mg/L doit être maintenue tout le long de la filière de prétraitement pour empêcher le colmatage de la membrane.

**I.4.6 Ajustement du pH :** L'addition d'acide comme l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est nécessaire pour empêcher l'entartrage par  $CaCO_3$ .

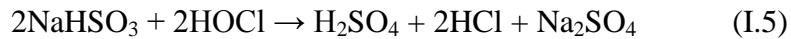
**I.4.7 Coagulation et floculation :** Les coagulants sont ajoutés pour que les particules colloïdales puissent s'agglomérer. Pour améliorer la procédure de floculation, des floculants comme les polymères cationiques ou anioniques sont également rajoutés. Les coagulants les plus utilisés sont le chlorure ferrique ( $FeCl_3$ ), le sulfate ferrique ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), le sulfate d'aluminium ( $Al_2(SO_4)_3$ ).

**I.4.8 Filtration sur sable mono- ou bicouche :** Cette étape est nécessaire pour éliminer les agglomérats produits lors de la coagulation.

**I.4.9 Déchloration et antitartre :** Ce traitement doit être effectuée pour éliminer le chlore résiduel car ce dernier peut détériorer les membranes d'osmose inverse. Des fournisseurs de membranes donnent une dégradation de la membrane après des temps de contact de 200 à 1 000 heures avec une concentration en chlore résiduel libre de 1 mg/L pour des membranes composites (DANIS P., 2003). La dégradation sera plus rapide dans le cas de solutions alcalines et de températures élevées. Pour son efficacité et son faible prix, le métabisulfite de sodium ( $Na_2S_2O_5$ ) est utilisé pour la déchloration. Dans l'eau, il produit du bisulfite de sodium (DANIS P., 2003):



Le bisulfite de sodium réduit l'acide hypochloreux :



Le métabisulfite de sodium est nécessaire théoriquement à 1,34 mg pour 1,0 mg de chlore résiduel. En pratique, pour enlever 1 mg de chlore résiduel libre, il faut typiquement 3,0 mg de métabisulfite de sodium (DANIS P., 2003) [18]. L'élimination du tartre formé ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) peut se faire par différents traitements chimiques (Maurel, 2006) [16] tel que la précipitation à la chaux (DANIS P., 2003) [18] ou la décarbonatation à l'acide.

**I.4.10 Filtration à cartouche :** La dernière étape du prétraitement conventionnel est la filtration sur cartouche avec une taille de maille de 5 à 10  $\mu\text{m}$  pour protéger les membranes d'osmose inverse. Une filtration sur sable bicouche est suffisante pour atteindre un SDI inférieur à 4 et effectivement éliminer des pigments algaux si le système est alimenté par une eau brute de bonne qualité (Leparc, 2007). Par contre, le prétraitement conventionnel complet peut être insuffisant en cas de mauvaise qualité de l'eau pendant des orages ou lors de blooms algaux. Le choix du prétraitement conventionnel doit donc être adapté selon la qualité de l'eau de mer brute pour assurer la meilleure qualité de l'eau possible en amont des membranes d'osmose inverse (Gaid et Treal, 2007).

## **I.5 Les impacts et les risques environnementaux d'un projet de dessalement**

L'impact environnemental d'un projet de dessalement concerne les phases de construction de l'ouvrage et son fonctionnement, avec les rejets et l'impact sur le milieu naturel. Pour la construction d'une station de dessalement, les impacts habituels des infrastructures sur le littoral (emprise au sol, bétonnage...) et sur les habitats sont rencontrés. Il faut aussi prendre en compte la vulnérabilité de ces infrastructures au changement climatique, à l'égard des événements extrêmes et à la montée possible du niveau de la mer.

Quel que soit le procédé utilisé, il n'est pas sans inconvénients. :

On cite :

- Les prises d'eau qui peuvent perturber le fond marin et interférer avec des routes maritimes
- Les rejets de la saumure:
  - **Salinité et température:** L'exposition continue à une plus forte salinité (1,5 à 2 fois celle du milieu) et à une température plus élevée (jusqu'à + 5°C) nuit à certaines espèces et en favorise d'autres. La forte teneur en sel des concentrés rejetés avec l'osmose inverse peut porter préjudice aux espèces endémiques. Par exemple, en Espagne, ces rejets ont durement touchés des bancs de plantes aquatiques Posidonia, classés habitat prioritaire par la directive européenne pour la conservation des habitats de la faune et de la flore. (Sánchez-Lizaso J.L., 2008).
  - **Métaux lourds :** Des alliages Cuivre-Nickel sont généralement utilisés comme matériaux pour les échangeurs thermiques. La contamination de la saumure avec du cuivre due à la corrosion peut être une source de pollution, le cuivre étant toxique à fortes doses. (Lattemann S., Höpner T., 2008)
  - **Anti-tartre:** Problèmes d'eutrophisation à cause des polyphosphates. (Lattemann S., Höpner T., 2008)
  - **Biocides:** Dans la plupart des usines de dessalement, du chlore est ajouté à l'eau pour réduire le bio colmatage, ce qui conduit à la formation d'hypochlorite et d'hypobromite dans l'eau de mer. Le dioxyde de chlore se développe actuellement dans une alternative au dosage de chlore. Le dioxyde de chlore est un oxydant fort, mais forme moins de trihalométhanes que le chlore. (Lattemann S., Höpner T., 2008)
  - **Coagulants (OI):** Le chlorure ferrique utilisé dans les stations d'osmose inverse augmente la turbidité de la saumure en sortie pouvant causer une gêne pour la faune et la flore. (Lattemann S., Höpner T., 2008)

Le principal inconvénient est donc l'impact des saumures sur l'environnement, surtout dans le cas de l'osmose inverse où les rejets sont plus concentrés. Si la station est située en bord de mer, on utilisera des diffuseurs pour diluer le concentrât le plus loin possibles des côtes.

## **I.6 Conclusion**

Aujourd'hui, dans de nombreuses régions du monde, les ressources en eau douce pour la production d'eau potable sont insuffisantes vis-à-vis de la croissance démographique ou de la production industrielle. Une des solutions pour pallier le manque d'eau potable est le recours au procédé de dessalement.

Le dessalement est à l'heure actuelle un procédé majeur pour la production d'eau potable. L'objectif principal de cette technique est l'élimination des sels, des matières organiques et des microorganismes présents dans l'eau de mer. Il permet de produire de l'eau potable à partir d'eaux salées ou d'eaux saumâtres grâce à des techniques particulières.

Quel que soit la technique utilisée, un prétraitement est préconisé afin de favoriser le bon déroulement des étapes ultérieures et aussi afin d'éviter tout risque de colmatage des membranes.

Malgré les nombreux atouts du dessalement, son impact environnemental demeure une préoccupation majeure. Ses avantages et inconvénients doivent être évalués en termes de coûts et bénéfices, sociétaux et environnementaux, et comparés aux autres procédés de production d'eau douce.

# **Chapitre 2**

## **Coagulation – flocculation**

### **II.1 Introduction**

La présence des particules fines, dans une eau à potabiliser est gênante car elle peut entraîner la formation de sous-produits, le développement de microorganismes dans le réseau, le colmatage de membranes, etc.... (Jiang, 2003). Ces particules sont également à l'origine de la turbidité de l'eau, et leur élimination nécessite le passage par le procédé de coagulation-floculation.

La coagulation et floculation sont à la base du traitement de clarification des eaux. Ces deux techniques, souvent associées, ont pour but de neutraliser, coaguler et flocculer des fines particules (appelés colloïdes) inférieures au micron, que l'on trouve en suspension dans l'eau. Cette technique implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un ou de plusieurs produits chimiques, qui déstabilisent les particules colloïdales et conduit à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces flocons en fait des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables (Lefebvre Yves, 2000).

### **II.2 Nature des particules présentes dans l'eau**

Les eaux non traitées, dites brutes, contiennent de nombreuses substances d'origine naturelle, ou provenant de l'activité humaine (Mayet, 1994). Ces substances ont comme origine principale le cycle de l'eau, car c'est au cours de ce dernier (évaporation, précipitations, infiltration et/ou ruissellement, écoulement par les rivières puis les fleuves, et retour à la mer) que leur charge augmente dans le milieu.

Ces impuretés que contiennent les eaux, en quantités et proportions variables suivant les lieux, ainsi que les produits de leurs dégradations ou transformations ultérieures dans le milieu s'y trouvent sous divers états physiques. Ils sont, soit en suspension, sous forme colloïdale, ou encore en solution. Les teneurs de ces paramètres dans le milieu naturel sont souvent incompatibles avec la réglementation sanitaire et la perception des consommateurs. Ces substances sont également à l'origine de la turbidité des eaux (Adamczyk, 2003).

### II.3 Description des systèmes colloïdaux

Les colloïdes sont des particules dont la taille est comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ , selon la définition de l'IUPAC (2001). L'origine de ces particules est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles.

Les particules colloïdales possèdent une charge électrique à leur surface, qui est généralement négative. Etant de même nature, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion électrostatique empêchant leur assemblage, elles demeurent donc stables et en suspension (Besra, et al., 2006)

La particularité des espèces colloïdales est aussi décrite en considérant le rapport surface sur volume (Hunter, 2001). Pour une particule colloïdale, ce rapport est grand, ce qui signifie que les forces liées au poids (telle la gravitation) sont comparables aux forces liées à la surface (telles que les forces électrostatiques et les forces de Van der Waals), les particules colloïdales sous certaines conditions s'avèrent difficilement décantable, voire impossible (Crini et Badot, 2007).

#### II.3.1 Suspensions colloïdales

Dans le tableau (I.1) sont répertoriés certains matériaux ou organismes avec leur dimension et l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour que, sous la seule influence de leur poids, ces particules parcourent un mètre d'eau à 20 °C (Buffle et Newman, 1992).

**Tableau II.1:** Temps de décantation de différentes particules d'après la loi de STOKES

| Diamètre de particules |                  | Type de particules   | Temps de décantation pour 1 m d'eau | Surface spécifique (m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> ) |                  |
|------------------------|------------------|----------------------|-------------------------------------|---|------------------|
| mm                     | µm               |                      |                                     |   |                  |
| 10                     | 10 <sup>4</sup>  | Gravier              | 1 seconde                           | 6.10 <sup>2</sup>                                     | <b>MES</b>       |
| 1                      | 10 <sup>3</sup>  | Sable                | 10 secondes                         | 6.10 <sup>3</sup>                                     |                  |
| 10 <sup>-1</sup>       | 10 <sup>2</sup>  | Sable fin            | 2 minutes                           | 6.10 <sup>4</sup>                                     |                  |
| 10 <sup>-2</sup>       | 10               | Limon                | 2 heures                            | 6.10 <sup>5</sup>                                     |                  |
| 10 <sup>-2</sup>       | 10               | Kyste de protozoaire | 20 heures                           | 6.10  | <b>Colloïdes</b> |
| 10 <sup>-3</sup>       | 1                | Argile               | 2 jours                             | 6.10 <sup>6</sup>                                     |                  |
| 10 <sup>-3</sup>       | 1                | Bactérie             | 8 jours                             | 6.10 <sup>6</sup>                                     |                  |
| 10 <sup>-4</sup>       | 10 <sup>-1</sup> | Colloïde             | 2 ans                               | 6.10 <sup>7</sup>                                     |                  |
| 10 <sup>-5</sup>       | 10 <sup>-2</sup> | Colloïde             | 20 ans                              | 6.10 <sup>8</sup>                                     |                  |

Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10 mm et une surface spécifique de 6.10<sup>2</sup> ηm à 20 ans pour du colloïde de 10<sup>-2</sup>µm ayant une surface spécifique de 6.10<sup>8</sup> ηm (Degrémont, 2005).

Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats.

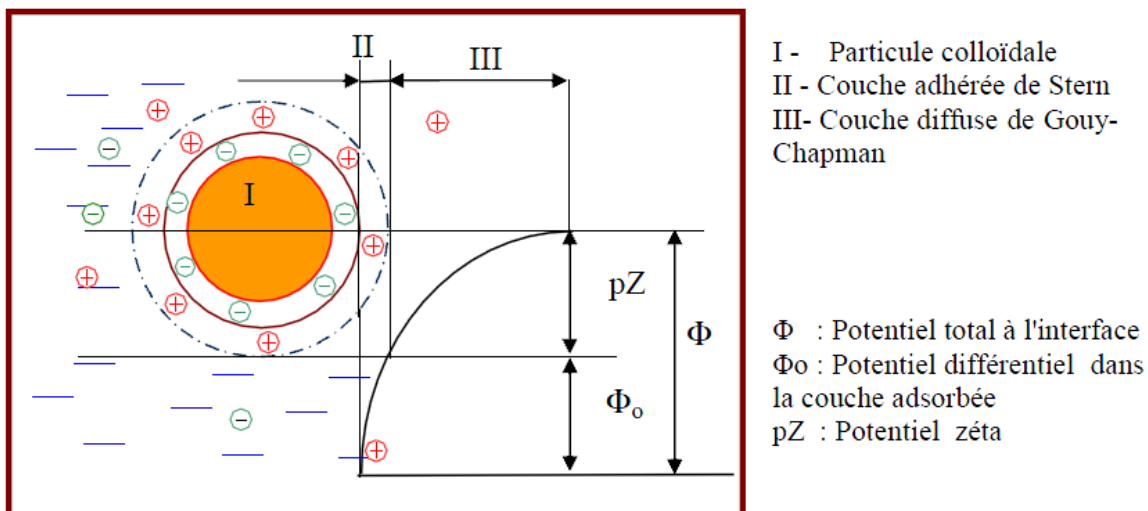
### II.3.2 Théorie de la double couche

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent ce phénomène (Bensadok, 2007)



- **Théorie de Helmholtz** : une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée) ;
- **Théorie de Gouy-Chapman** : la couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité est obtenue à une plus grande distance (couche diffuse) ;
- **Théorie de Stern** : qui combine les deux théories précédentes et considère la formation d'une double couche : la première formée d'ions du liquide mais adhérente au colloïde, la seconde diffuse dans le liquide environnant.

La figure (II.1) montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales.



**Figure II.1:** Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007)

Un colloïde se caractérise par deux potentiels (Haussonne, 2002) :

- Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
- Potentiel zéta ou potentiel électrocinétique.

**Le potentiel thermodynamique** : est présent à la surface même du colloïde mais il n'est malheureusement pas mesurable par des méthodes simples (Haussonne, 2002).

**Le potentiel zéta**: reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse (Haussonne, 2002).

### II.3.3 Potentiel Zêta

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

Le potentiel Zêta est important car il définit le comportement électrocinétique des particules et par voie de conséquence leur stabilité dans la solution.

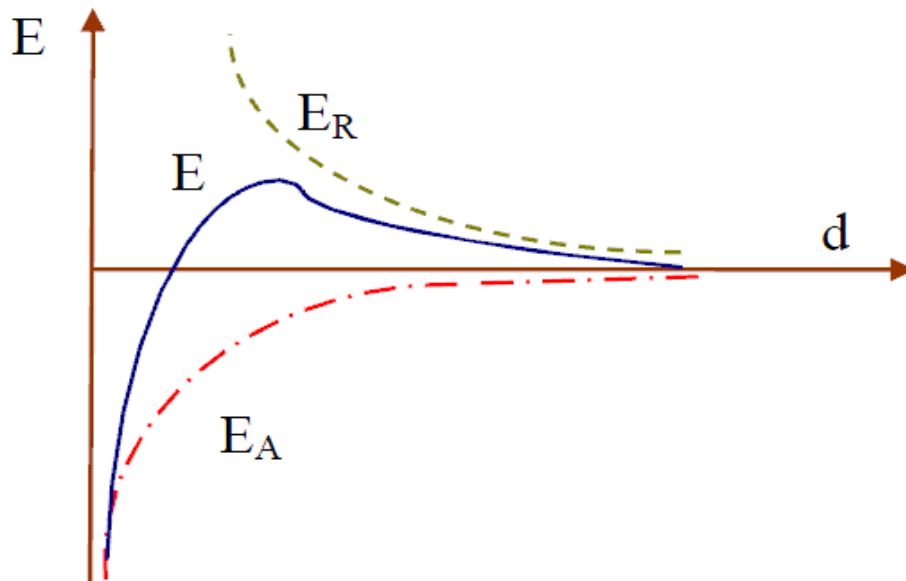
L'annulation du potentiel Zêta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leur agglomération.

### II.4 Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation

Les colloïdes sont, comme souligné précédemment, chargés négativement. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent. Elles sont soumises à deux types de force de directions opposées :

- ✓ Force d'attraction gravitationnelle de VAN DER VAALS « FA »), liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu. (Hernández De León, 2006)
  - ✓ Force de répulsion électrostatique « FR », liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta ( $pZ$ ) (Hernández De León, 2006).
- Si  $FA > FR$ , l'agrégation se produit.
  - Si  $FR > FA$ , il y a principalement la répulsion entre les particules colloïdales. (Hernández De León, 2006).

L'énergie totale d'interaction ( $E$ ) entre les particules colloïdales est la somme de l'énergie répulsive  $E_R$  due au potentiel électrique et l'énergie attractive  $E_A$  (Figure II.2).  $E$  et  $F$  sont des grandeurs proportionnelles (Hernández De León, 2006).



**Figure II.2 :** Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la Distance

### II.5 Principe de la coagulation-floculation

Les matières en suspension, souvent de trop petites dimensions, sédimentent difficilement, ce qui rend leur élimination impossible, l'ajout d'un agent coagulant permet alors un accroissement de leur taille et une décantation plus rapide c'est la coagulation-floculation.

**La coagulation :** Consiste en la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives. On utilise, pour ce faire, des réactifs chimiques nommés coagulants. Le procédé nécessite une agitation importante. Les coagulants sont des produits capables de neutraliser les charges des colloïdes présents dans l'eau. Le choix du coagulant pour le traitement de l'eau de consommation doit tenir compte de l'innocuité du produit, de son efficacité et de son coût. Le type de coagulant et la dose ont une influence sur :

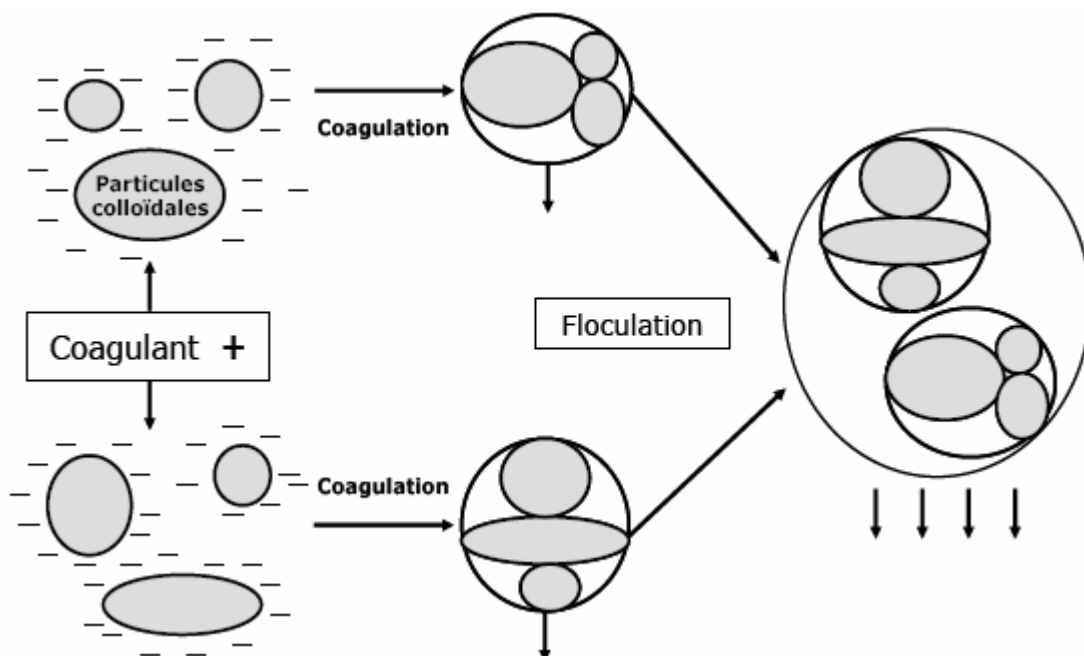
- la bonne ou la mauvaise qualité de l'eau clarifiée,
- le bon ou le mauvais fonctionnement de la floculation et de la filtration,
- le coût d'exploitation.

**La flocculation:** Après avoir été déstabilisées par le coagulant, les particules colloïdales s'agglomèrent lorsqu'elles entrent en contact. Le taux d'agglomération des particules dépend de la probabilité des contacts et de l'efficacité de ces derniers. La flocculation a donc pour but d'augmenter la probabilité de contact entre les particules et, est imputable :

- au mouvement brownien des particules (flocculation péricinétique).
- au déplacement d'une partie du fluide (flocculation ortho cinétique) (Crini et Badot , 2008).

Contrairement à l'étape de coagulation, la flocculation nécessite une agitation lente afin d'assurer le contact entre les floccs engendrés par la coagulation. En effet, si l'intensité du mélange dépasse une certaine limite, les floccs risquent de se briser.

La stratégie pour obtenir une bonne flocculation se résume donc en une augmentation des facteurs temps de contact, du volume de particules et du gradient de vitesse (Valentin, 2000). Les floccs formés suite à cette étape, peuvent décanter, flotter ou filtrer (coagulation sur filtre), suivant le procédé de rétention choisi.



**Figure II.3:** Coagulation-flocculation

## II.6 Mécanisme de la coagulation-floculation

### II.6.1 Compression de la double couche:

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

$$\mu = \frac{1}{2} \sum^n C_n Z_n^2$$

$\mu$  : force ionique ;

$C_n$  : concentration de l'ion  $n$  ;

$Z_n$  : valence de l'ion  $n$ .

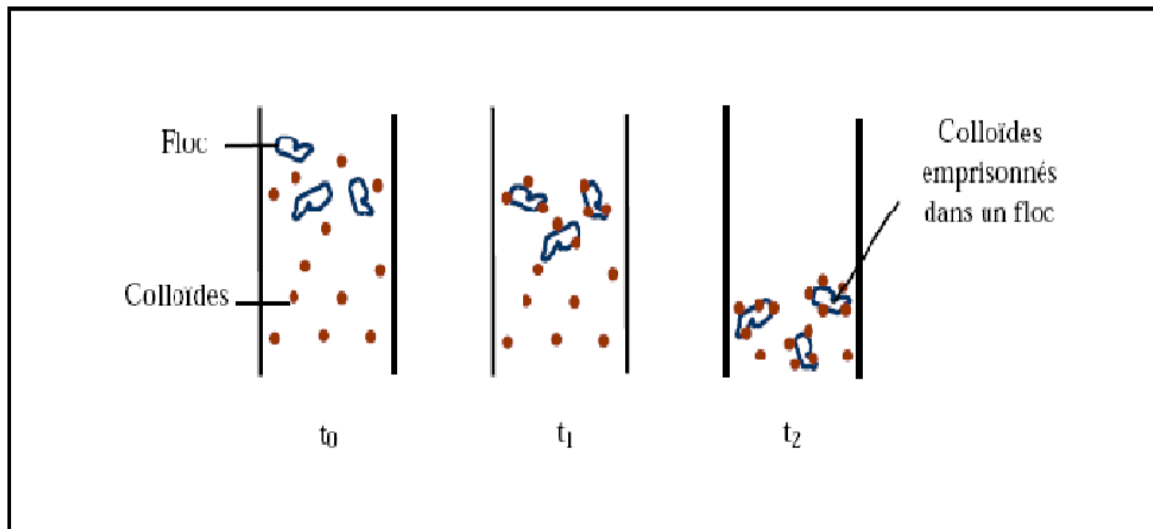
### II.6.2 Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations, afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi rentabilisées (Crini et Badot, 2008).

### II.6.3 Emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme le sulfate d'alumine  $Al_2(SO_4)_3$  ou le chlorure ferrique  $FeCl_3$  sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale (Crini et Badot, 2008).

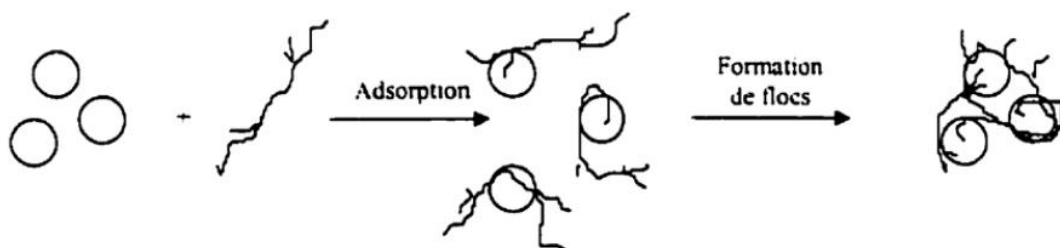
Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation (Figure II.4).



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

#### II.6.4 Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, non-anioniques ou anioniques, ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ces groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde (Crini et Badot, 2008). Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par pontage des polymères (Figure II.5). Par contre, une concentration de polymères trop élevée peut restabiliser les colloïdes.



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

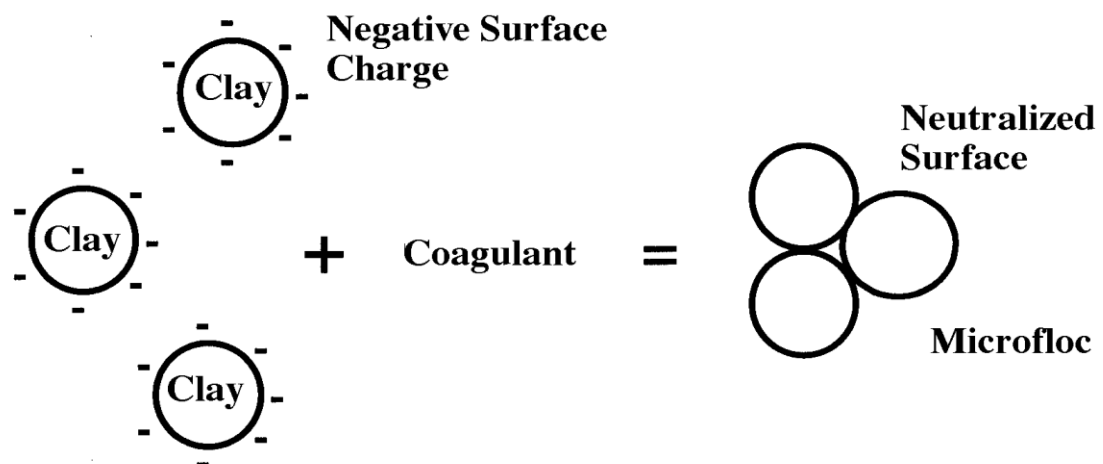
## II.6 Coagulants, floculants et adjuvants

Les coagulants et floculants sont des réactifs chimiques utilisés dans de multiples procédés industriels. Dans le traitement des eaux et plus précisément lors de l'étape de coagulation flocculation, leur utilisation est primordiale (Pillai, 2004).

### II.7.1 Coagulants

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

L'utilisation des coagulants a pour effet d'agréger les particules, ainsi des microflocs de plus grandes dimensions sont formés, comme illustré dans la figure ci-dessous (Pillai, 2004) :

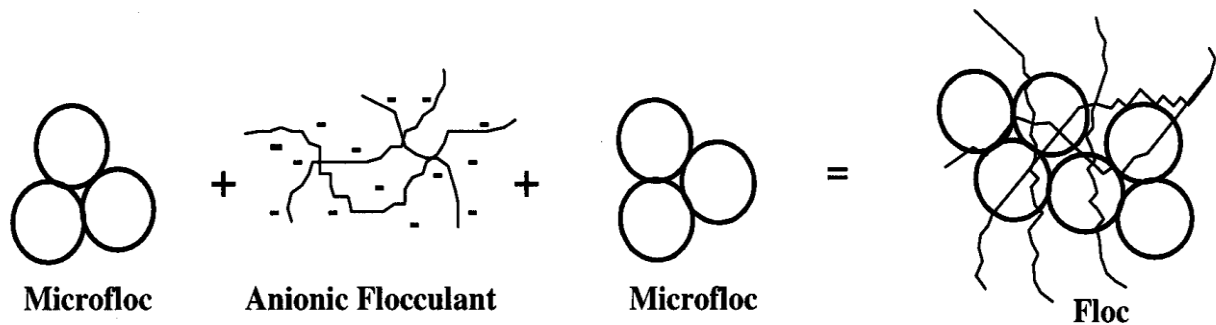


*Figure II.6: Coagulation des particules (Pilla, 2004)*

### II.7.2 Floculants

Il s'agit de produits susceptibles de former des ponts interparticulaires, conduisant à l'agglomération des microflocs et la capture des fines particules. Parmi les floculants utilisés on cite : la silice activée, les polymères organiques, les polyélectrolytes anioniques et cationiques.

Dans le traitement de l'eau destinée à l'alimentation, il est important de se référer à la législation, car l'emploi des flocculants organiques est réglementé (Onesippe, 2005). La formation des floccs suite à l'ajout du flocculant est illustrée dans La figure (II.7)



*Figure II.7 : Flocculation de particules coagulées (Pillai, 2004)*

### II.7.3 Aides coagulants (Adjuvants de flocculation)

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

## II.8 Conclusion

À l'origine de la turbidité et de la couleur d'une eau, se trouvent souvent des particules très fines, dites colloïdales. Ces particules, du fait de leur charges surfaciques de même signe et de leur grande stabilité, n'auront pas tendance à s'accrocher les unes aux autres, et par conséquent seront en suspension dans l'eau durant de très longues périodes.

Pour éliminer ces particules, on a recours aux procédés de coagulation et de flocculation. Ces deux étapes de séparation solide/liquide, souvent complémentaires, ont pour but principal la déstabilisation des particules en suspension pour ensuite favoriser leur contact et donc la formation de floc plus volumineux dont la décantation est plus rapide.

L'utilisation de coagulants et flocculants est nécessaire pour le bon fonctionnement de la coagulation-flocculation. Les doses de ces derniers sont d'une grande influence, c'est pourquoi des essais pilotes de "jar test" sont souvent réalisés afin de déterminer la dose optimale.



# **Chapitre III**

## **Le chitosane**

### III.1 Introduction

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable (JARROUX N., 2008).

Les biopolymères peuvent se classer en quatre grandes familles, parmi elle, figure celle des polysaccharides (amidon, cellulose, lignine, chitine...).

La chitine et son dérivé (chitosane) suscitent un intérêt de plus en plus grand en raison de leurs nombreuses propriétés intrinsèques, physico-chimiques et biologiques exploitées dans de nombreux domaines, aussi variés que la pharmacie, l'agriculture, l'agroalimentaire, l'industrie, le biomédical, la cosmétologie (Renault F., 2009).

### III.2 Historique

La découverte de la chitine et du chitosane date du 18ème siècle par le professeur Français spécialisé en Histoire de la nature, H.Braconnot (Li, Q et Kegley, L, 2005).

Les premiers brevets d'invention en Chitine furent obtenus en 1935 par Ricardo A. Muzzarelli sous le titre, « Chitine » (Li, Q et Kegley, L, 2005) Ce n'est que dans les années 1970 que ces polymères ont suscité un réel intérêt. En effet, les conserveries de crustacés engendraient de grandes quantités de déchets. Les gouvernements (américain et japonais) ont cherché à valoriser ces déchets et ont lancé les premiers programmes de recherches.

Durant les années 1970, l'intérêt de ces bio-macromolécules a été vivement renouvelé en découvrant ses propriétés absorbantes envers les métaux et en organisant la première conférence Chitine-Chitosane au Etats-Unis en 1977 (Mekahlia, S, 2007).

### III.3 Chitosane : source et structure

La chitine et son dérivé le chitosane sont deux polymères naturels très abondants au monde (kurita, 2006), après la cellulose.

Le chitosane est un polysaccharide de structure linéaire. C'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé (Shahidi F., Abuzaytoun R., 2005). Le terme chitosane, loin de répondre à une seule et unique structure chimique bien définie, s'adresse à toute une famille de copolymères linéaires à arrangement aléatoire d'unités N - acétyl - D - glucosamine et de D - glucosamine en proportions variables (Figure III.1) (Shahidi F., Abuzaytoun R.,2005), liées entre elles par des liaisons  $\beta$  (1- 4) qui confèrent au chitosane de bonnes caractéristiques filmogènes (Kim,2011) .Ce terme est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué.

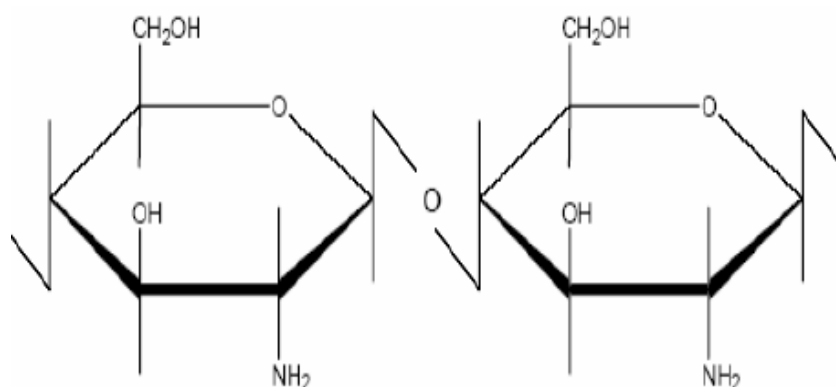


Figure III.1 La structure chimique du chitosane.

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

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

Ce biopolymère, naturel et non toxique, est actuellement largement produit commercialement à partir des déchets des carapaces de crabes et des crevettes (Chakraborty, 2010)

### **III.4 Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane**

Le chitosane se trouve rarement dans la nature : il n'est présent que dans les parois d'une classe particulière de champignons (les zygomycètes), la paroi de certaines algues vertes et, de façon temporaire, dans la carapace d'arthropodes lors de leur mue. Il n'y a donc pas de source primaire de chitosane exploitable, la production étant assurée par transformation des déchets issus de la pêche. La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane [Shahidi, Abuzaytoun, 2005]. Le chitosane commercialisé provient essentiellement de la désacétylation alcaline de la chitine.

#### **III.4.1 Extraction de la chitine à partir des exosquelettes**

La chitine est présente dans les coproduits sous forme de complexe chitine-protéine-minéraux (principalement du carbonate de calcium). Elle est extraite en trois étapes principales :

- **Déminéralisation (éliminer les minéraux) :** Cette étape consiste en un traitement de la carapace par un acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium. Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique, à des concentrations de 1 à 10 mol/L. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante (Nugraha

Edhi Suyatama, 2006).

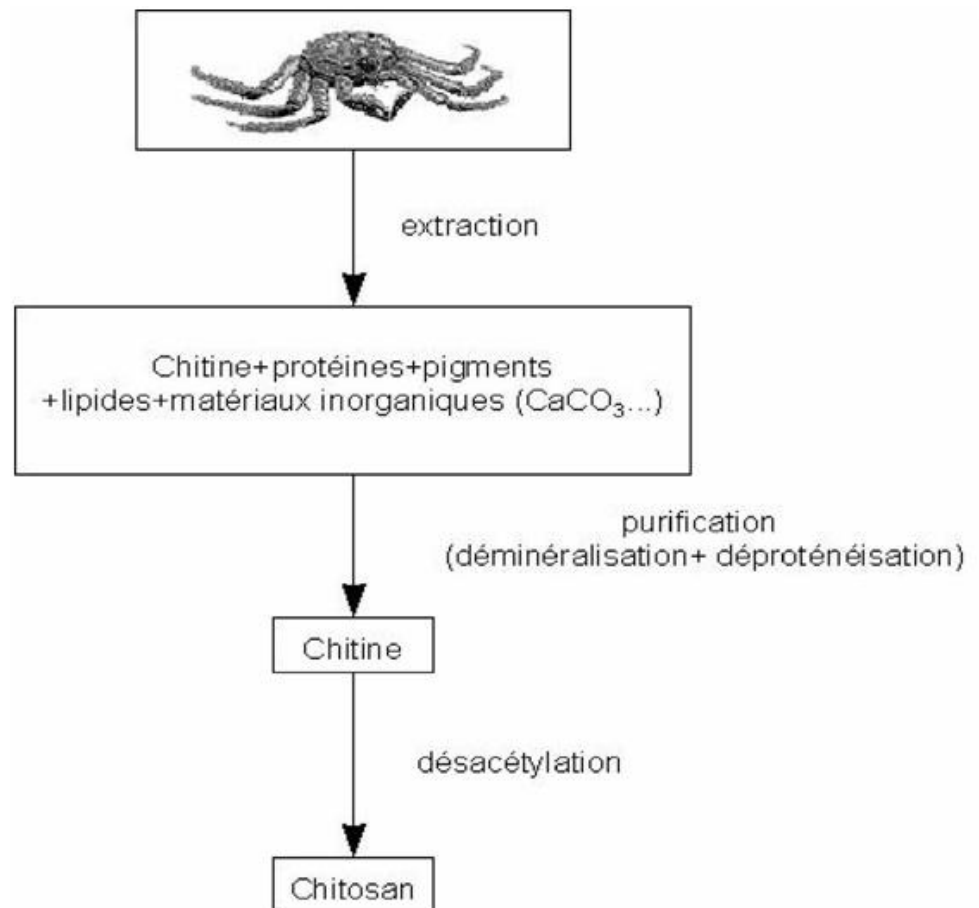
- **Déprotéinisation** : Les protéines associées à la chitine sont éliminées par un traitement basique en utilisant, des solutions à base de NaOH, NaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub>, ou Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-100°C) (Suyatama, 2006).
- **Décoloration (ou blanchiment)** : cette étape est facultative, elle a pour but l'élimination des pigments afin d'obtenir un produit blanc acceptable commercialement. Cette étape est souvent réalisée par un traitement avec des agents oxydants (KMnO<sub>4</sub>, NaOCl, SO<sub>2</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Suyatama, 2006). Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires.

### III.4.2 Préparation du chitosane à partir de la chitine

Le chitosane est préparé généralement à partir de la désacétylation (enlèvement de groupements acétyles) de la chitine. La désacétylation peut se faire soit par voie enzymatique (chitine désacétylase), ou bien par voie chimique (haute température et avec une base concentrée) (kim, 2011)

La désacétylation par voie chimique est généralement effectuée par un traitement basique avec l'hydroxyde de sodium ou de potassium concentré (40 - 50 %) à une température supérieure ou égale à 100 °C, pendant au moins 30 minutes afin d'enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine (No et Meyers, 1995). En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est donc possible d'obtenir différents types de chitosane à partir d'une même chitine.

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



*Figure III.2 : Le processus d'obtention du chitosane à partir des carapaces de crustacées*

### III.5 Caractérisation physico-chimique du chitosane

En dépit de leur désignation chimique spécifique, les noms chitine et chitosane correspondent actuellement à la même famille de polymères. Ils varient seulement sur le contenant en groupe acétyle qui est désigné par le degré d'acétylation(DA) (Kurita, 2006).

#### III.5.1 Degré d'acétylation (DA)

Il est défini comme étant la fraction molaire des unités acétylées (unité acétyl glucosamine), il est déterminé en utilisant la formule :

$$DA\% = (A_{1655} \text{ cm}^{-1} / A_{3450} \text{ cm}^{-1}) * 100/1,33 \quad (\text{III.1})$$

- $A_{1655}$  est l'absorbance à la longueur d'onde  $1655 \text{ cm}^{-1}$  de la bande amide-I donnant le groupement N-acétylé
- $A_{3450}$  est l'absorbance à la longueur d'onde  $3450 \text{ cm}^{-1}$  de la bande hydroxyle indiquant le standard interne pour la correction acétylé
- Le facteur 1.33 représente le rapport  $(A_{1655}/ A_{3450})$  pour un chitosane entièrement N-acétylé.

Ce paramètre est aussi lié au degré de désacétylation (DD) ;(Rinaudo, 2006), par l'équation :

$$DD = 100\% - DA \quad (III.2)$$

### III.5.2 Degré de désacétylation (DD)

Ce paramètre est l'un des éléments les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques, mais aussi sur la biodégradation et l'activité immunologique du chitosane. (Abdou, 2008).

Dans les 30 ans passés, beaucoup de méthodes ont été développées pour la détermination du DD, y compris la spectroscopie infrarouge (Keddou, 2008), la spectroscopie U-V la résonance magnétique nucléaire, la titration colloïdale et la titration potentiométrique. Cependant, la méthode la plus simple est celle de la spectroscopie IR proposée par Khan et al., (2000) .

### III.5.3 viscosité

La viscosité du chitosane dépend de son degré d'acétylation. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est visqueux. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée) (Kurita, 2001).

Pour déterminer la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus utilisée est « la

viscosimétrie ». Elle nécessite la connaissance des paramètres « k » et « a » de la relation de Mark-Houwink (Rinaudo et al., 1999) :

$$\eta = KM^a \quad (III.3)$$

$\eta$ : Viscosité intrinsèque ; M : La masse molaire ;

K et a : constantes qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

### III.6 Principales propriétés du chitosane

#### III.6.1 Solubilité

Contrairement à la chitine qui est insoluble dans les solvants aqueux, La solubilité du chitosane est l'un de ses avantages majeurs. Il est soluble dans plusieurs solvants organiques, aqueux et légèrement acides

L'étude bibliographique a montré que la solution aqueuse de l'acide acétique est le solvant le plus approprié pour solubiliser le chitosane. Cette solubilité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide (Kurita, 2006).

#### III.6.2 Polyélectrolyte en milieu acide

Le chitosane est considéré comme une polyamine. La présence de la fonction amine primaire, lui confère des propriétés physico-chimiques remarquables. Ces propriétés dépendent fortement du pH du milieu et de la présence ou non de sel (Zammouri, 2012).

Le pKa du chitosane est en moyenne voisin de 6.3-6.7, il se dissout dans un milieu acide par protonation des fonctions amines. et au-delà de cette valeur, il précipite. (Crini et Badot, 2009).

Le chitosane est l'un des rares polyelectrolytes cationiques, contrairement à la majorité des polysaccharides. Il possède l'avantage de pouvoir s'associer sélectivement avec des espèces anioniques et être ainsi un excellent agent de floculation (Crini et Badot, 2009).



### III.7 Les principales applications du chitosane

De par ses bonnes caractéristiques et propriétés biologiques uniques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, l'inertie physiologique et l'affinité remarquable aux protéines (Abdou E., 2008), le chitosane possède des applications étendues et très diverses comme dans les industries d'alimentation, de textile et de produits de beauté, en plus des applications environnementales et biomédicales (Kim, 2011).

Parmi ses applications, on cite :

#### ➤ Applications à l'agriculture

Le chitosane est un biopolymère d'intérêt dans le domaine agroalimentaire. En tant que biostimulateur, il favorise la germination et la croissance des plantes, en plus d'augmenter leur rendement. Il possède aussi des propriétés antifongiques qui le rendent fort attrayant pour lutter contre les phytopathogènes .Il a été employé comme matériel de revêtement pour des fruits, des graines ,et des légumes pour stimuler les systèmes immunitaires des plantes, leur croissance, leur production et aussi pour lutter contre l'attaque des micro-organismes. (Kim S. K., 2011). Le chitosane a également été employé comme éliciteur afin d'induire l'accumulation de phytoalexine dans le tissu végétal et déclencher ainsi les mécanismes de défense des plantes avec production de substances défensives (Kim S. K., 2011) .

D'un point de vue environnemental, l'utilisation de ce biopolymère est fort acceptable puisqu'il contribuerait à réduire l'utilisation de pesticides et de fertilisants chimiques (Kim, 2011).

#### ➤ Applications en Cosmétologie

L'innocuité du chitosane et son action sur la régénération cellulaire, font de lui un actif idéal pour des produits hydratants .Il souvent utilisé dans la préparation de Crèmes de soins, cicatrisantes, régénérantes (Kim S. K., 2011).

#### ➤ Applications en traitement des eaux

Les propriétés polyélectrolytiques et chélatantes du chitosane en font de lui un matériau de choix dans le domaine du traitement des eaux (Renault, 2009). Les applications de ce biopolymère sont basées sur son caractère polycationique et sa solubilité en milieu acide. Ces

deux propriétés étant intimement liés aux valeurs du DD et de la masse moléculaire, il est donc très important de caractériser le chitosane utilisé.

Le comportement de ce polyélectrolyte ouvre la porte, en traitement des eaux, à de nombreuses applications dans le domaine de la coagulation floculation, l'adsorption, et la complexation des polluants (Crini et al., 2009).

#### ➤ **Coagulation floculation par le chitosane**

L'utilisation de coagulants synthétiques pour des procédés de coagulation floculation, se retrouvent actuellement au centre de multiples débats quant à leur toxicité. Les résultats de nombreuses études menées sur les biofloculants obtenus à partir de chitosane ont été intéressants d'un point de vue de la toxicité (produit non toxique, biodégradable, ne produit pas de métaux résiduels), 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) (Brabty, 2007).

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

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

### III.8 Conclusion

Le chitosane est le produit de désacétylation de la chitine, il ne diffère de celle-ci que par les groupes amines sur la chaîne moléculaire. Les propriétés physico-chimiques et biologiques de ce biopolymère en font un matériau de choix pour son utilisation dans de nombreux domaines industriels comme les secteurs biomédical, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire et agricole.

La propriété principale du chitosane réside dans sa nature cationique dans les solutions d'acides dilués, ce qui lui offre des propriétés uniques par rapport aux autres polysaccharides qui sont habituellement neutres ou négativement chargés. De plus d'un point de vue environnemental, l'utilisation de ce biopolymère est fort acceptable puisqu'il est biodégradable et non toxique.

**CHAPITRE IV**  
**MATERIEL ET**  
**METHODES**

## IV.1 Introduction

Les techniques de traitement des eaux potables, souvent coûteuses, nécessitent des produits chimiques qui peuvent être néfastes pour la santé et l'environnement. De ce fait, de nouvelles techniques, plus durables et adaptées à des traitements à petite échelle doivent être développées.

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

Dans ce chapitre, nous exposons les différentes techniques adoptées ainsi que le matériel utilisé, permettant d'exploiter les propriétés remarquables du chitosane, dans le processus du prétraitement par coagulation-floculation des eaux de mer en vue de son dessalement.

## IV.2 Matériel et méthodes

### IV.2.1 Matériel

Outre du petit matériel (béchers, pipettes, burettes, tubes Nesle, thermomètre, filtres de porosité 0,45 micron, fiole à vide, et Entonnoir Büchner) et des produits chimiques (Acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), Eau distillée, Chitosane de Sigma ® (Chitosan from crab shells) référence : C3646-25G, Bentonite, Solutions de tampon de pH 4, 7 et 9), nous avons utilisé les appareils suivants :

- Turbidimètre : HANNA INSTRUMENTS : modèle LP 2000.
- Agitateurs Magnétiques de type Stuart SB162.
- pH - mètre HANNA INSTRUMENTS, modèle pH 211travaillant sous la norme : NFT 92-008 (2001)

- Balance analytique de marque DENVER INSTRUMENT.
- Floculateur (Jar test) de marque : Janke et Hunkel ; appareil à 6 agitateurs mécaniques à vitesse variable.
- Spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque SHIMADZU muni du logiciel «WinFirst».
- Etuve portée à 105 °C

## **IV.2.2 Méthodes**

### **IV.2.2.1 Préparation des solutions**

- **Préparation des échantillons d'eaux de mer**

Pour l'eau de mer utilisée, les échantillons ont été prélevés directement de la station de dessalement de Ain Benian. Le captage d'eau se fait à l'aide d'un canal muni à ses extrémités par une crépine d'aspiration disposée à 450 m au large et 7 m de profondeur permettant de filtrer les matières grossières empêchant leur introduction dans le système, et d'une pompe d'aspiration qui achemine l'eau vers la station.

- **Préparation de la solution de chitosane**

Le chitosane commercial a été dissous dans de l'acide acétique sous agitation lente à la température ambiante de 25°C. Les proportions adoptées sont les suivantes : 100 mg de chitosane/1 ml d'acide acétique (80 %) complété à 100 ml d'eau déminéralisée.

Chaque 1 ml de la solution correspond à 1 mg de chitosane.

- **Préparation de la suspension turbide à base de bentonite**

Un gramme de bentonite a été dissous dans 1 litre d'eau distillée, puis laissé pour 24 heures d'hydratation. Chaque 1 ml de la solution correspond à 1 mg de bentonite. La simulation de coagulation-floculation par un Jar test a été effectuée en utilisant des échantillons d'eau du robinet mélangés avec la bentonite à différentes concentrations à savoir 10 - 50 - 300 - 500 et 1000 mg par litre d'eau.

#### IV.2.2.2 Tests de coagulation-floculation (jar test)

Deux paramètres nécessitent une attention particulière lors du dimensionnement d'un traitement de coagulation-floculation, à savoir ; 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 au laboratoire est réalisée par le biais d'un Jar test (Figure IV.1)



**Figure IV.1:** *Floculateur (Jar test)*

Les différents essais ont été effectués à température du laboratoire (22 °C). Pour cela, nous avons :

- utilisé, un Jar test (floculateur) ayant six rampes,
- versé 1 litre 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),
- mesuré les valeurs initiales, pour assurer le contrôle du pH, de la turbidité et de la température.
- débuté l'agitation rapide à une vitesse de rotation de 200 tpm maintenue pendant 3 minutes ; permettant d'assurer une très bonne diffusion du floculant et une bonne déstabilisation,
- ajouté immédiatement et simultanément les différentes doses du floculant aux Béchers,
- démarré le programme d'agitation lente qui est de 40 tpm maintenue pendant 20 minutes ; l'agitation lente permet de favoriser la mise en contact des particules contiguës et de briser les floes formés,
- laissé décanter pendant 30 minutes, et finalement,
- prélevé, à des temps de décantation précis, des quantités du surnageant. La mesure de la turbidité permet de suivre l'efficacité du traitement.

### **IV.2.3 Techniques d'analyses utilisées**

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



Dans le cadre de cette étude nous avons adopté la mesure de la turbidité, les MES et l'absorbance à 254 nm.

**a) Mesure de la turbidité:** Les étapes sont les suivantes :

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

**b) Mesure électrométrique du pH avec l'électrode de verre:** Le pH de l'eau est mesuré par un pH-mètre préalablement étalonné avec des solutions tampon de pH donné. La détermination électrométrique du pH s'effectue par mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure (électrode de verre) et une électrode de référence à potentiel connu (électrode au calomel KCl saturé).

**c) Mesure de l'absorbance à 254nm:** La mesure de ce paramètre nous renseigne sur la présence de la matière organique dissoute dans l'eau avant et après le traitement. Elle est réalisée par un spectrophotomètre UV visible.

**d) Mesure des matières en suspension(MES):** Ces derniers représentent l'ensemble des matières solides non dissoutes. Elles sont mesurées par pesée après décantation, filtration, ou centrifugation. Dans notre étude, nous avons adopté la mesure des MES par filtration sous vide.

Pour cela, nous avons :

- Pesé à 0.1mg près du papier filtre préalablement séché à 105°C ;
- placé le papier filtre dans un entonnoir Büchner de filtration ;
- Filtré ensuite un volume d'eau à analyser ;
- Retiré le papier filtre et le placer dans une étuve à 105°C pendant 2 heures ;
- Pesé ensuite ce papier filtre à 0.1mg près.

$$\text{MES} = (M_2 - M_1) \times 1000 / V$$

### **IV.3 CONCLUSION :**

Pour l'évaluation du pouvoir du chitosane comme coagulant-floculant dans le traitement des eaux, nous avons utilisé le matériel et les techniques expérimentales de mesure exposés dans ce chapitre. Les résultats ainsi que les interprétations seront décrits dans le chapitre suivant.

# **Interprétation des résultats**

## V.1 Introduction

Des essais expérimentaux ont été menés pour évaluer la faisabilité et l'efficacité de l'utilisation de chitosane dans un procédé de coagulation floculation d'une eau de mer.

Pour cela, une solution de synthèse contenant de la bentonite ainsi qu'une dose de NaCl (37g/l), a été utilisé initialement afin de simuler les conditions optimales donnant une meilleure efficacité du chitosane. Des tests sur une eau de mer ont été menés par la suite.

L'effet de la dose du chitosane, de la valeur du pH des solutions, du temps de décantation et de la concentration de bentonite sur le procédé de la coagulation-floculation a été étudiée. Dans le présent chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus concernant l'eau de synthèse et l'eau de mer.

## V.2 Caractéristiques de l'eau de mer

L'eau de mer utilisée dans les différents essais est une eau provenant de l'usine de dessalement d'Ain Bénian. Le tableau 1 regroupe les caractéristiques physico-chimiques de cette eau.

*Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques de l'eau mer*

|                  |       | <i>Eau de mer</i> |       |         |       |
|------------------|-------|-------------------|-------|---------|-------|
| Paramètres       | Unité | Min               | Max   | Moy     | Min   |
| Température      | °C    | 14,7              | 15,9  | 15,3    | 14,7  |
| PH               |       | 8,21              | 8,26  | 8,24    | 7,9   |
| Conductivité     | µS/cm | 44100             | 44600 | 44350   | 44100 |
| Turbidité        | NTU   | 2,6               | 3,25  | 2,93    | 0,5   |
| Chlore rés.libre | mg/l  | 0,00              | 0,00  | 0,00    | 0,00  |
| Demande en O2    | mg/l  | 1                 | 1     | 1,00    |       |
| Fer              | mg/l  | <0,05             | <0,05 | #DIV/0! | <0,05 |
| Ammonium         | mg/l  | <0,02             | <0,02 | <0,02   | <0,02 |
| Nitrate          | mg/l  | 3                 | 5,1   | 4,05    | 2,98  |
| Nitrite          | mg/l  | <0,02             | <0,02 | <0,02   | <0,02 |
| Phosphate        | mg/l  | <0,09             | <0,09 | <0,09   | <0,09 |
| Sulfate          | mg/l  | 2145              | 2347  | 2246    | 1465  |

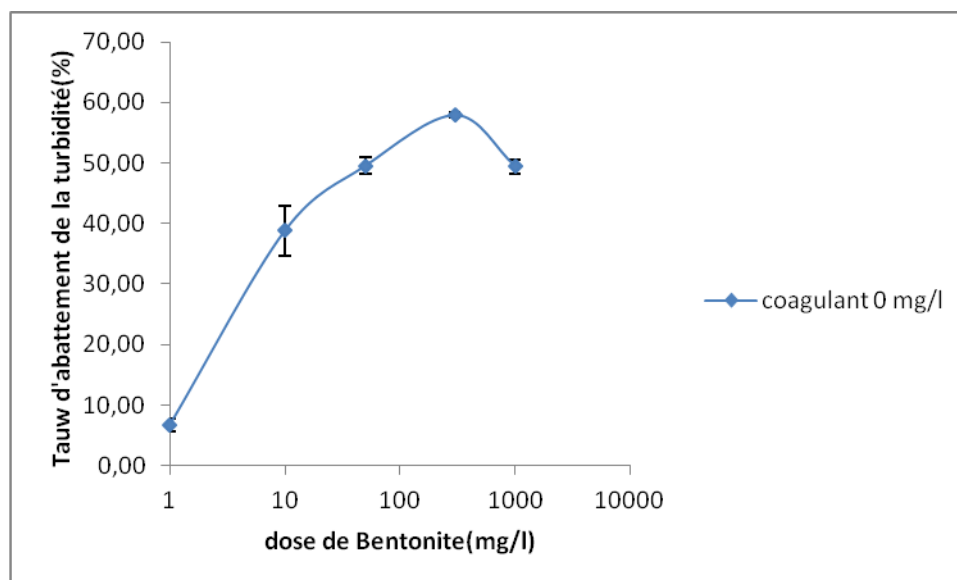
### V.3 Test de Coagulation-Floculation

Afin de trouver les conditions optimales de l'utilisation du chitosane comme coagulant dans le prétraitement de l'eau de mer en vue de son dessalement, nous avons suivi (pour l'ensemble des tests de coagulation floculation effectués) la variation du taux d'abattement de la turbidité, l'UV254 ainsi que celle des MES après traitement par le chitosane. La variation de différents paramètres (pH, temps de décantation, concentration de bentonite) a été également examinée lors de cette étude,

#### V.3.1 Eau de synthèse saline

##### V.3.1.1 Influence de la concentration de bentonite

L'abattement de la turbidité par une simple décantation de solution de synthèse (bentonite, NaCl) a été étudié. La figure (V.1) donne la variation du taux d'abattement de la turbidité en fonction de la concentration initiale de la bentonite. D'après la même figure, nous remarquons que le taux d'abattement augmente avec l'augmentation de la concentration de bentonite atteignant un palier constant pour les plus grandes charges. Le plus haut taux d'abattement qui est de 68 % est obtenu pour une concentration de 300 mg/l de bentonite.



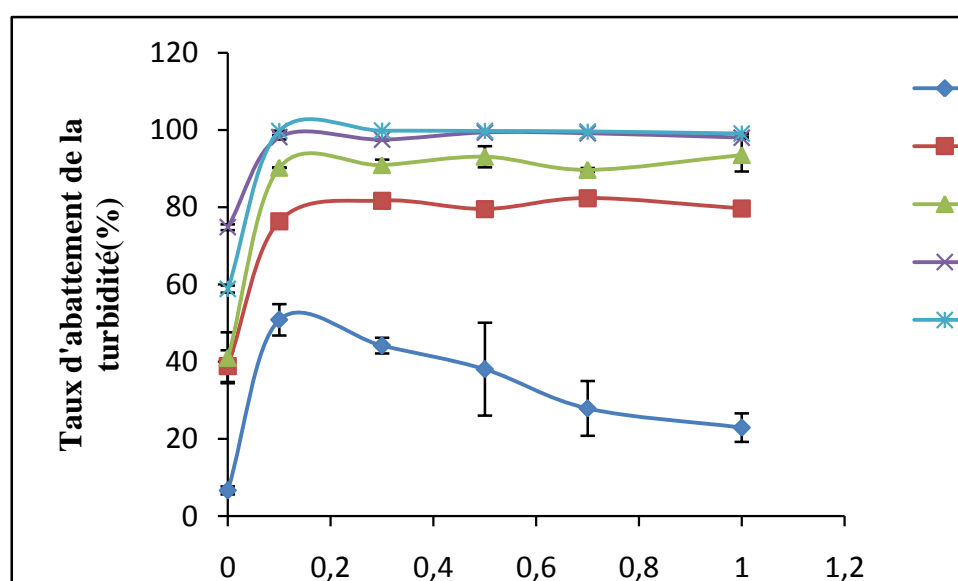
*Figure V.1: Taux d'abattement de la turbidité en fonction de la concentration de bentonite*

Nous suggérons que l'abatement de la turbidité peut être dû à la présence du sel. En effet, le NaCl est un électrolyte fort, sa dissolution dans l'eau entraîne la destruction de l'édifice cristallin (Picard, 1996).

### V.3.1.2 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 de ce dernier (0,05 - 0,1 - 0,15 - 0,2 - 0,25 - 0,5 - 1 - 1,5 et 2 mg/l) et à différentes concentrations initiales de la bentonite (0 - 10 - 50 - 300 et 1000 mg/l), pour l'eau de synthèse salée.

La figure (V.2) présentée ci-dessous donne la variation du taux d'abatement de la turbidité en fonction de la dose du chitosane pour différentes concentrations de bentonite.



**Figure V.2:** Taux d'abatement de la turbidité en fonction de la dose de chitosane

Avec l'augmentation de la dose du coagulant de 0,1 à 1 mg/l, le taux d'abatement de la turbidité augmente fortement et ce pour les différentes concentrations de bentonite. Ce taux atteint des valeurs frôlant le seuil de l'abatement total (soit 100%) pour les concentrations élevées de bentonite.

Dans l'intervalle [0,1 - 1 mg/l] du coagulant, une parfaite déstabilisation de la solution de bentonite a été obtenue. Cependant, la restabilisation de la solution en question (stabilisation du taux d'abatement) commence à avoir lieu à partir de 0,1 mg/l pour les concentrations 10, 50 mg/l de la bentonite. Pour ce qui est des séries de fortes charges, soit

300 et 1000mg /l le taux d'abattement maximum dans l'intervalle [0,1 - 0,3] mg/l. au dessus de cette valeur une légère baisse est enregistré.

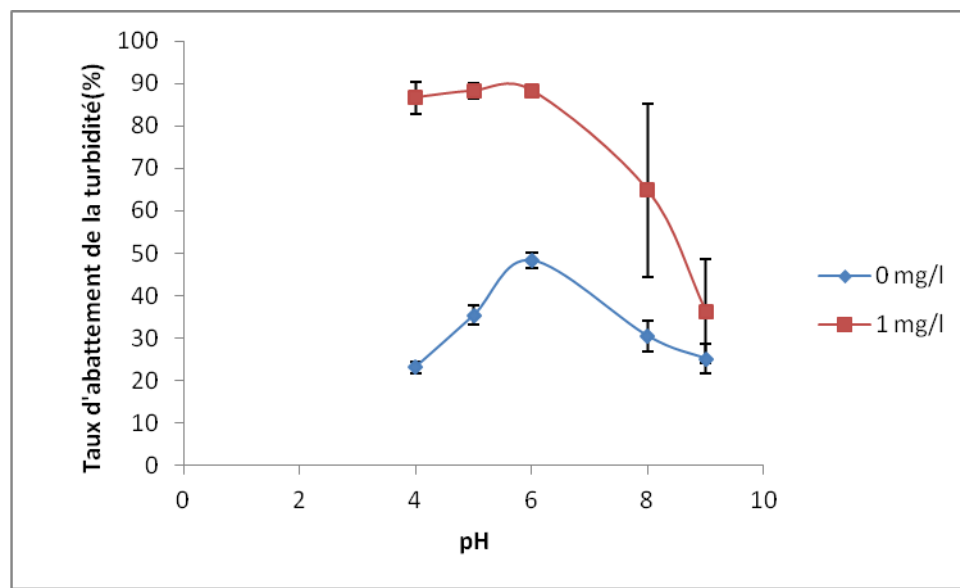
La dose optimale du chitosane correspondant au taux d'abattement de la turbidité le plus élevé (soit 99.81% dans ce cas) est comprise entre 0,1et 1 mg/l. Le résultat que nous avons obtenu pour la série réalisée en absence de la dose de bentonite peut être attribué à la faible turbidité et à la faible présence des colloïdes dans l'eau. En effet, la concentration des particules colloïdales dans l'eau est importante car elles servent de noyaux à la coagulation (Gidas, 1998). Si les concentrations des colloïdes dans l'eau est faible, il n'y aura pas assez de particules pour assurer une bonne floculation, même s'ils sont neutralisés.

Avec l'augmentation de la turbidité et pour les mêmes doses de coagulant, nous remarquons un meilleur abattement de la turbidité. Ceci est en accord avec les études précédentes. (Mehdinejad et al., 2009).

#### **V.3.2.3 Influence du pH : (en absence ensuite en présence du chitosane)**

La turbidité, initialement fixée à 22,7NTU (une charge de 50 mg/l de bentonite), a été examinée en variant le pH de la solution de 4 à 9 ( $\pm 0,1$ ) par pas de 1, et ce en absence et en présence du chitosane. 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  $22 \pm 1$  °C. Les valeurs du pH initial (dénommé naturel) de la solution de la bentonite sont comprises entre 7,9 et 8,1 ; soit  $8 \pm 0,1$ .

L'évolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du pH de la solution de la bentonite en présence et en absence du chitosane est illustrée sur la figure (V.3) ci dessous.



**Figure V.3:** Taux d'abattement de la turbidité en fonction du pH de la solution

En absence du chitosane, et d'après la figure (V.3), nous constatons que le taux d'abattement augmente dans un intervalle de pH compris entre 4 et 6. Cette augmentation commence à diminué a partir du pH 6.

La stabilisation entière de pH dépend de ses valeurs mêmes ; Cette stabilisation prend la pleine période d'hydratation de la bentonite à pH inférieur au pH naturel, et se produit plus rapidement pour un pH plus élevé.

En présence du chitosane, avec une dose de mg/l de chitosane, nous avons enregistré une diminution du taux d'abattement pour les pH alcalin (> à 7).

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 (Zemmouri, 2012). Selon Nomanbhay et Palanisamy (2005) le pKa des groupes aminés est entre 6,2 et 6,4, et peut atteindre 6,5. A partir du pKa, ces deux auteurs ont trouvé que l'ampleur de protonation du chitosane est de 9 - 50 - 91 et 99 % respectivement à un pH de 7,3 - 6,3 - 5,3 et 4,3. Cela signifie que pour les pH 4 inférieur ou égaux à 4, ou en dessous, plus de 90 % des groupes aminés sont protonés. Une interaction entre les groupes fonctionnels  $\text{NH}^{3+}$  et les particules minérales anioniques, est induite à cet effet. Au-dessus de la valeur du pKa, le chitosane commence à précipiter. Dans ces conditions, les groupes fonctionnels adsorbants,



initialement chargés positivement, seront chargés négativement, attribuant ainsi au chitosane un revêtement anionique, ce qui engendre une répulsion électrostatique et donc une réstabilisation de la solution.

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

### V.3.2 Eau de synthèse saumâtre

#### V.3.2.1 Influence de la dose du coagulant

Pour l'étude de l'influence de la dose du coagulant sur le taux d'abattement de la turbidité pour une eau de synthèse saumâtres, nos tests ont été réalisés sur des eaux de synthèse fortement chargée (1000 mg/l de bentonite) et faiblement chargées (50mg/l). Pour cela, nous avons adopté les doses de chitosane suivant : 0- 0,1- 0,3- 0,5- 0,7- 1mg/l

Le schéma donnant la variation du taux d'abattement de la turbidité en fonction de la dose du chitosane pour les deux concentrations de bentonite, est représenté sur la figure (V.4) ci-dessous :

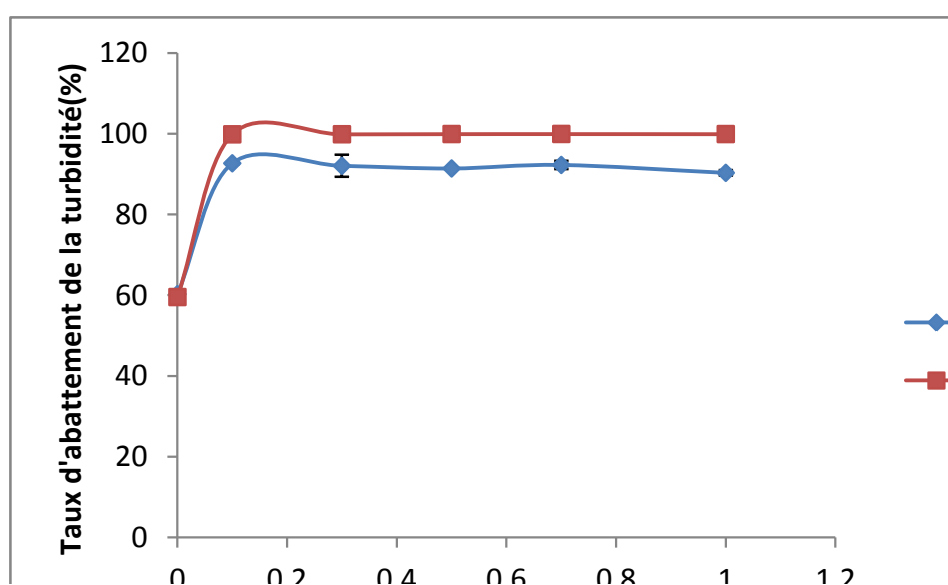


Figure V.4 : Taux d'abattement de la turbidité en fonction de dose de chitosane.

Cette figure nous montre que pour les deux séries (forte et faible charge), un taux d'abattement de la turbidité relativement important malgré l'absence du chitosane.

Avec l'injection 0.1mg/l de chitosane, nous assistons à une augmentation du taux d'abattement atteignant les 92% pour la faible charge, et 99% pour les fortes charges. Une diminution du taux d'abattement est constatée au-delà de cette dose. Cette diminution tend à être stable malgré l'augmentation des doses du chitosane.

### **V.3.3 Eau de mer**

#### **V.3.3.1 Influence du pH**

L'efficacité des flocculants dans le processus de la coagulation peut être influencer par différents paramètres, dont le pH (Rojas-Reyna et al., 2010).

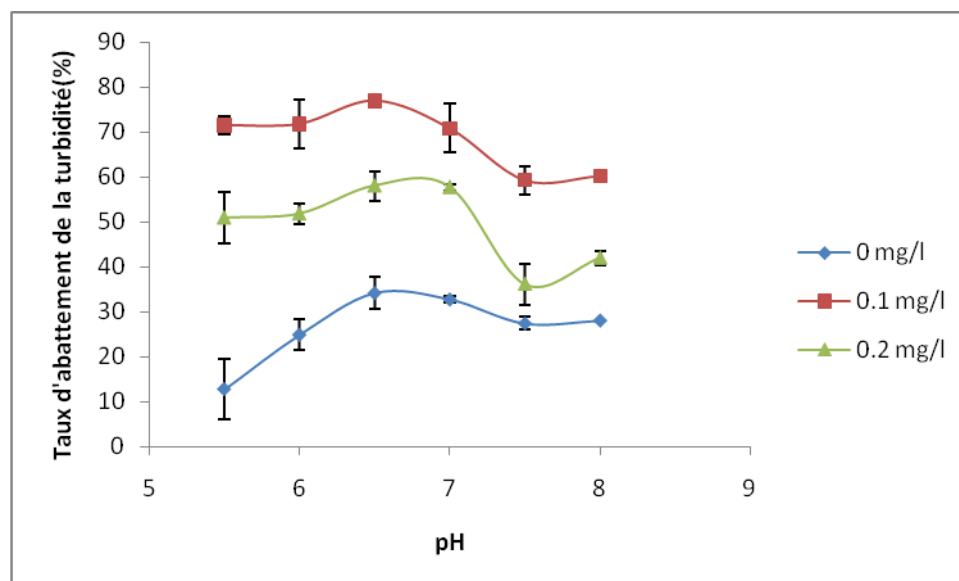
Le taux d'abattement de la turbidité a été examinée en variant le pH de la solution, et ce en absence et en présence du chitosane. Le pH de la solution a été ajusté par l'addition de 0,1 M de HCl ou 0,1 M de NaOH, avant l'addition du chitosane. Ces essais ont été effectués à température ambiante de  $22 \pm 1$  °C. Les valeurs du pH initial (dénommé naturel) de la solution d'eau de mer sont comprises entre 8 et 8,2; soit  $8,1 \pm 0,1$ .

La caractéristique représentative de l'évolution du taux d'abattement de la turbidité en fonction du pH de la solution d'eau de mer, en absence et en présence de différentes doses de chitosane, est illustrée sur la figure (V.5). Nous constatons que le taux d'abattement de la turbidité est croissant dans un intervalle de pH précis, et décroissant dans l'autre.

Par rapport à sa valeur initiale, la turbidité diminue pour les pH acides, et augmente pour les pH alcalins. Pour l'intervalle des valeurs de pH inférieures à 6,5, nous avons enregistré une augmentation du taux d'abattement (en absence et en présence du coagulant).

En absence du chitosane, nous enregistrons une augmentation du taux d'abattement pour les pH acides, la courbe est décroissante par la suite aux pH alcalin.

En présence du coagulant, le taux d'abattement relevé est plus important. Pour les deux doses utilisées (soit 0,1 et 0,2 mg/l) nous avons constaté que chitosane est plus efficace quant il est utilisé en petites quantités. Cela signifie que le chitosane est efficace pour une concentration bien déterminée, au-delà de cette dernière, les résultats obtenus seront moins bons.



**Figure (V.5) :** Effet du temps de décantation sur le taux d'abattement de la turbidité

Les résultats que nous avons obtenus suite aux essais effectués sur l'eau de mer confirment ceux obtenus avec l'eau de synthèse salée. L'efficacité du chitosane pour une dose optimale de 0,1mg/l a donné un abattement de plus de 70% et ce au pH de 6,5 (également valeur optimale relevée pour les essais sur l'eau de synthèse).

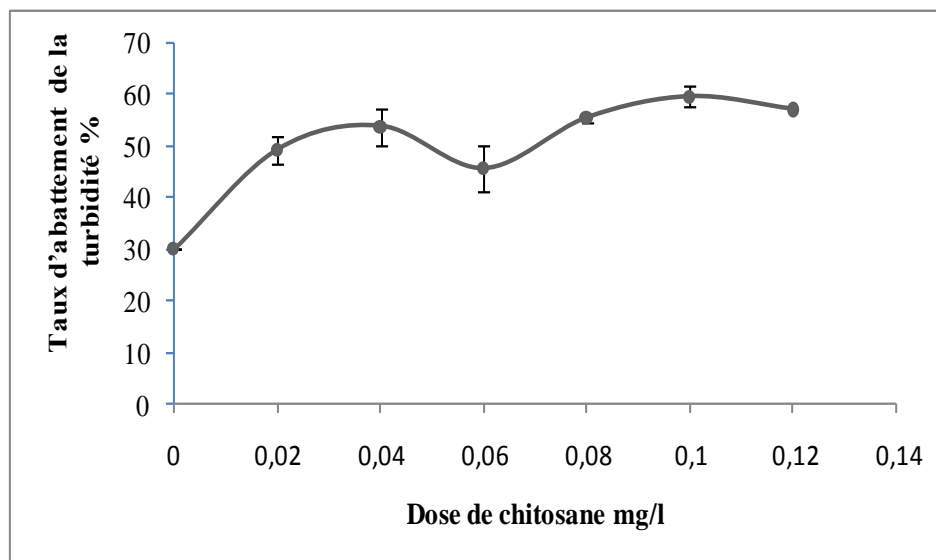
Les résultats montrent également qu'au-delà de la dose optimale, l'eau a tendance à se restabiliser. Ceci est dû aux phénomènes d'excès du polymère adsorbé sur la surface du colloïde et qui produit la restabilisation du colloïde. En effet, il y'a plusieurs sites valables sur la surface de la particule pour la formation des liens inter- particulaires. Les particules colloïdales restabilisées peuvent devenir positivement chargées et causent une répulsion électrostatique entre les particules en suspension (Mohd Ariffin, 2007).

### V.3.3.2 Influence de la dose de chitosane

Pour l'étude de l'influence de la dose du coagulant sur le taux d'abattement de la turbidité pour l'eau de mer, nos tests ont été effectués en utilisant différentes doses de chitosane à savoir : 0- 0,02- 0,04- 0,06- 0,08- 0,10 et 0,12) mg/l.

La variation du taux d'abattement de la turbidité en fonction de la dose du chitosane est représentée sur la figure (V.6).

Avec l'augmentation de la dose de 0 à 0,1 mg/l du chitosane, le taux d'abattement de la turbidité augmente progressivement atteignant les 60%, au-delà de cette dose une diminution du taux d'abattement est constatée.



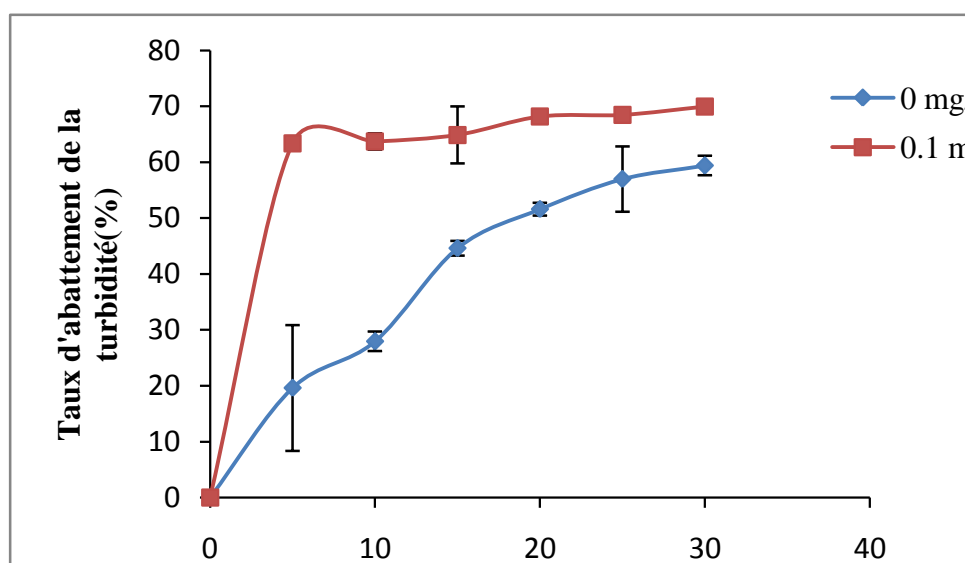
*Figure (V.6) : Influence de la dose de chitosane sur le taux d'abattement de la turbidité*

### V.3.3.3 Influence du temps de décantation

La figure (V.7) illustre l'effet du temps de décantation sur le taux d'abattement de la turbidité en présence et en absence de chitosane.

En absence du chitosane, nous remarquons une augmentation progressive du taux d'abattement de la turbidité au cours du temps, et ce dès les premières minutes de décantation.

En présence du chitosane, nous avons noté une élévation brutale et importante du taux d'abattement au cours des cinq premières minutes de décantation, cette augmentation continue de se produire aux temps 10-15 min. Ce taux d'abattement devient relativement constant à partir de 20- 25- 30 min de décantation.



**Figure V.7:** Taux d'abattement de la turbidité en fonction du temps de décantation

La décantation est favorisée par l'effet de la compression de la double couche des particules causées par l'existence des sels minéraux dissous dans l'eau (Rousey et al., 2005). Cela confirme la croissance du taux d'abattement de la turbidité pour les 2 essais effectués.

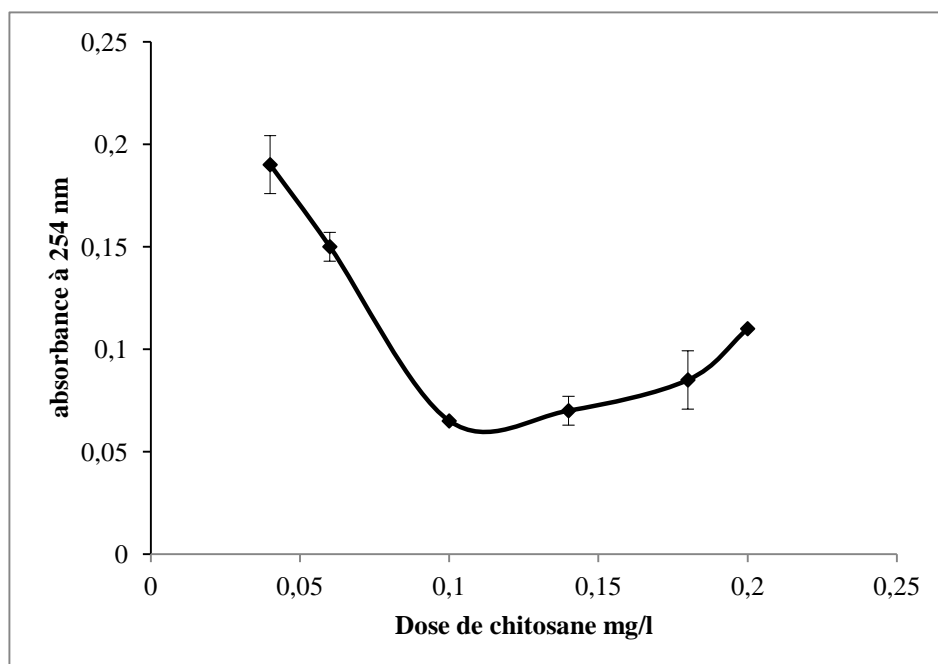
La décantation en présence du chitosane nous a donné un rendement meilleur, un abattement plus grand de la turbidité a été enregistré dès les premières minutes de coagulation.

#### V.3.3.4 Effet du traitement sur l' $UV_{254}$

La teneur en MO d'une eau peut être approchée en mesurant son absorbance UV ou densité optique (DO) à 254 nanomètres (nm) (Weishaar et al., 2003).

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

Pour étudier l'impact du chitosane sur l' $UV_{254}$ , une série de Jar test a été effectuée sur l'eau de mer. La figure (V.8) donne la variation de l' $UV_{254}$  en fonction de l'augmentation de la dose du chitosane. Cette figure nous indique qu'un accroissement du taux de l'abattement de la turbidité a été obtenu pour les doses dépassant le 0,1mg/l.



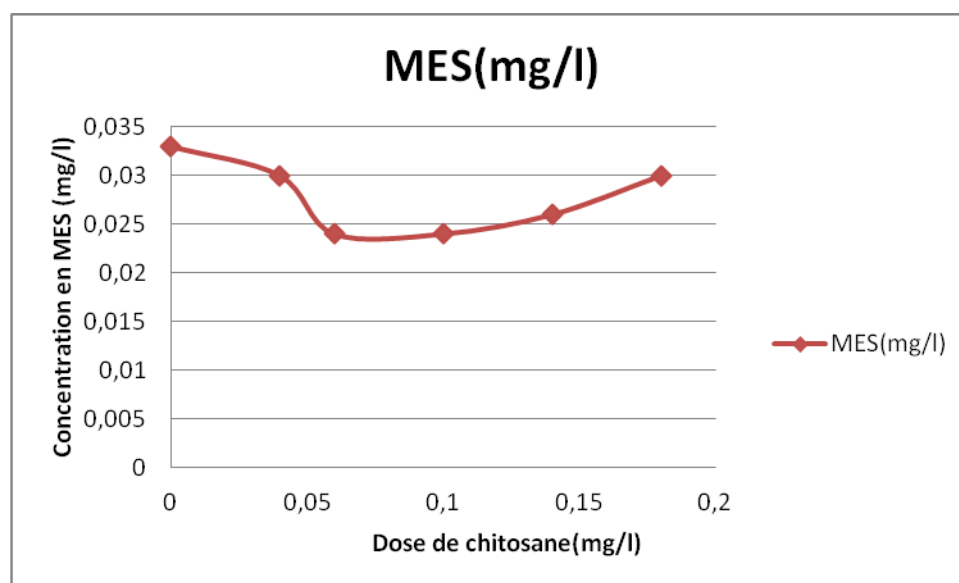
*Figure V.8 : Variation de l'UV<sub>254</sub> en fonction de la dose du chitosane*

Avec une absorbance UV<sub>254</sub> initiale de 0,19 nm, nous avons obtenu réduction de celle ci jusqu'à 0,06 nm pour une dose de 0,1 mg/l de chitosane. Le taux d'abattement correspondant est de 68,42%.

#### **V.3.3.5 Effet du traitement sur la concentration des MES**

Afin de voir l'effet du chitosane sur la réduction des MES, une série de test a été effectuée pour différentes concentrations du coagulant (0- 0,04 – 0,06 – 0,1 – 0,14 – 0,18) mg/l.

La figure (V.9) représente l'effet du traitement par le chitosane sur la concentration des MES. Les résultats obtenues nous permettent de distinguer l'efficacité du chitosane sur la concentration des MES par la diminution de celle ci. Au-delà d'une certaines dose du coagulant (0,1mg/l), une ré-augmentation de la concentration des MES est très vite remarqué.



*Figure (V.9) : Effet du traitement par le chitosane sur la concentration des MES.*

Les MES désignent l'ensemble des matières solides insolubles présentes dans un milieu aqueux, plus une eau en contient, plus elle est turbide.

La réduction des MES suite au traitement par le chitosane était d'un peu plus de 27 % pour la dose optimale du coagulant (0.1mg /l).

## V.5 CONCLUSION

Le chitosane est le produit de déacétylation de la chitine.

Suite aux multiples essais effectués au labo, les résultats obtenus pour le traitement par coagulation floculation en utilisant le chitosane, nous ont montré que ce biopolymère utilisé aussi bien dans les milieux alcalins que dans les milieux acides, peut être considéré comme étant une alternative aux coagulants classiques.

Les essais sur l'eau de mer ont appuyé les résultats obtenus par diverses recherches effectuées pour des eaux de surface. En effet, en milieu salin l'efficacité du chitosane est meilleure, ceci est dû au milieu contenant d'avantage de sels dissous (ions libres) pouvant s'associer aux charges du coagulant une fois dispersés. L'abattement de la turbidité, de la concentration en MES ainsi que de la Matière organique apporté par l'injection du chitosane est très important.

On retiendra enfin que l'utilisation du chitosane dans des applications tel que le traitement des eaux est recommandable, car c'est un produit naturel, non toxique et biodégradable.

# **Conclusion générale**



# Conclusion générale

---

L'objectif global de notre travail était d'étudier les performances du chitosane en coagulation floculation comme agent coagulant lors du prétraitement d'une eau de mer.

Initialement, un traitement sur eau de synthèse a été réalisé, après optimisation des conditions opératoires pour obtenir de meilleures performances de coagulation-floculation, des essais sur eau de mer ont été faits. Pour notre étude, l'eau utilisée a été prélevée de la station de dessalement d'Ain-Benian.

Les résultats obtenus en laboratoire, nous ont permis de tirer les principales conclusions (ci-dessous) quant à l'intérêt de la mise en œuvre à échelle pilote, puis industrielle, du biocoagulant « chitosane » en prétraitement d'eau de mer.

- ✓ le NaCl est un électrolyte fort, sa dissolution dans l'eau est totale et entraîne la destruction de l'édifice cristallin, donnant ainsi lieu à la présence d'ion (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) libres en solution.
- ✓ Vu sa biodégradabilité, le chitosane permet d'éviter d'éventuels problèmes liés à la santé humaine et l'environnement, causés par certains produits chimiques.
- ✓ La salinité d'un milieu aquatique peut favoriser l'élimination des particules colloïdales suite à l'augmentation de la force ionique. En effet, la présence d'ions pouvant s'adsorber sur les surfaces d'argiles influence fortement le procédé de coagulation floculation
- ✓ La faible présence des colloïdes dans l'eau empêcherait l'obtention d'un bon abattement de la turbidité, et ce même en présence de doses croissantes du coagulant.
- ✓ Le coagulant utilisé voit son efficacité dépendre considérablement du pH. En effet, l'utilisation du chitosane donne un rendement bien meilleur en milieu acide qu'en milieu alcalin

# Conclusion générale

---

- ✓ Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la dose du chitosane, montrent que l'ajout d'un excès du coagulant au-dessus de sa concentration optimale (0.1 mg/l), entraîne une augmentation de la turbidité dans la solution. Une des hypothèses à ce phénomène serait le renversement de charge et une ré-stabilisation des particules colloïdales qui ont été coagulées. Cette ré-stabilisation de charges est fonction du potentiel zêta de la solution (Grégoire et al, 2009).
  
- ✓ Les essais effectués afin d'étudier l'efficacité du chitosane nous ont permis de constater qu'avec une dose de coagulant de 0.1mg/l et à un pH de 6-6.5, l'abattement de la turbidité, des MES et de la matière organique est plus important comparé aux essais faits dans d'autres conditions.
  
- ✓ le procédé de coagulation floculation à l'aide du chitosane, et sous certaines conditions, nous permet de conclure quant à l'efficacité du biopolymère comme agent coagulant dans le traitement des eaux.

## **Références bibliographiques**

- Abdou E. S., Nagy K. S. A., Elsabee M. Z., Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresour Technol*; 99: 1359-1367, (2008).
- Adamczyk, Z. ,Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 267-347, (2003).
- Aminot A.;Kérouel R., « Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses. (2004)
- Bensadok k.,procéd de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile .Thèse de doctorat d'état,Université des science et de la technologies Houari Boumedienne(2007)
- Besra L., Sengupta K., Roy, S. K., and Ay P., Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants. *International Journal of Mineral Processing*, 66 (2002) 183-202.
- Bina B., Mehdinejad, M. H. Nikaeen M., Movahedian Attar H. ,Effectiveness of chitosan as natural coagulant aid in treating turbid waters, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng*; 6 : (4), 247-252. (2009).
- Bolto B., Dixon D., Eldridge R. Ion exchange for the removal of natural organic matter. *React Funct Polym*; 60: 171-82, (2004).
- Boyé Henri, Eau, énergie, dessalement et changement climatique en Méditerranée / Conseil général de l'Environnement et du Développement Durable(2008)
- Bratskaya S. Y., Avramenko V. A., Schwarz S., Philippova I., Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives. *Colloid Surf A Physicochem Eng Aspects*; 275: 168-76. (2006).
- Buffle, J. and Newman, M. The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles , colloids, and macromolecules. In Buffle J. and van Leuween, *Environmental particles* Lewis Publishers. (1992) 171-230
- Chakraborty S. Chakraborty Upasana Ghosh Raffi S. M.. Production of chitosan from marine trash crustaceans and its application in mercury removal from Seawater. *International Journal of Chemical and Analytical Science*; 1: (9), 195-201,(2010)
- Chung Y. C.,Improvement of aquaculture wastewater using chitosan of different degrees of deacetylation. *Environ Technol*; 27: 1199-208, (2006).
- CIDF Centre International De Formation. Principes généraux de traitement des eaux, Lyonnaise des Eaux, 2000.
- Crini.G., Badot P.M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées-procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, (2008).

Crini G., Badot P. M., Guibal E., Roberts G. A. F. (2009). Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application. Edition, Presses universitaires de Franche-Comté.

Crini G., Badot P.M., – Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Universitaires de Franche-Comté (2007).

DANIS P., " Dessalement de l'eau de mer " Juin 2003

Degrémont Suez, mémento technique de l'eau, dixième édition, tomp 1 et 2 (2005).

Gaid K. et Treal Y., Le dessalement des eaux par osmose inverse : l'expérience de Véolia Water, Desalination 203 (2007) 1-14

Guibal E., Roussy, J., Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer, Reactive and functional polymers; 67: 33-42, (2007).

Haussonne J.M., Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique (2002).

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

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

Hunter R.J., « Foundations of colloid science ». Oxford University Press, New York, 2001

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

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

Jarroux N., Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, 2008

Jean Rodier, Bernard Legube, L'analyse de l'eau 9ème Edition, DUNOD 2009

Jiang, J.-Q., Development of coagulation theory and new coagulants for water treatment: its past, current and future trend. 1st World Water Congress of the IWA, Paris, 132– 139, (2003)

Keddou M., Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane. Mémoire de Magister (2008).

Khan, T. A., Peh, K. K., Mechanical bioadhesive strength and biological evaluation of chitosan films for wound dressing. 3003–3371, 3(3), H. S. (2000)

Kim S. K., Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivative: Biological activities and applications; CRC Press, Taylor & Francis Group (2011).

Kurita K. (2006)., Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Mar Biotechnol*; 8: 203-226.

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

La tribune, quotidien national d'information, 2009

Lattemann S., Höpner T., Chemical impacts from seawater desalination plants a case study of the northern Red Sea. *Desalination* (2008)-152, 133e140.2

Lefebvre Yves, *Circuits eau de mer, Traitements et matériaux*. 978-2710806, (2000)

Leparc J., Rapenne S., Courties C., Lebaron P., Croué J.P., Jacquemet V. et Turner G., Water quality and performance evaluation at seawater reverse osmosis plants through the use of advanced analytical tools, *Desalination* 203 (2007) 243–255

Lewino Frédéric., *La mer à boire/ In : Le point.*-2005.- (25 Février 2005)

Maurel, A., *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce*, 2<sup>nd</sup> edition, Lavoisier (2006).

Mayet J., *La Pratique de l'Eau*, seconde édition, Editions Le Moniteur, 382 pp., (1994)

Mehdinejad M. H., Bina B., Nikaeen M., Movahedian Attar H. (2009). Effectiveness of chitosan as natural coagulant aid in removal of turbidity and bacteria from turbid waters. *Journal of Food, Agriculture & Environment* Vol.7 (3&4): 8 4 5 - 8 5 0.

Mekahlia S. , *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, (2007)

Mohd Ariffin A.H., Tan Pei L., Zainura Z. N., Coagulation and flocculation treatment of wastewater in textile industry using chitosane. *Journal of Chemical and Natural Resources Engineering*. Vol. 4 (1): 43-53, (2007).

Mohsen M.S. and Al-Jayyousi O.R. Brackish water desalination: an alternative for water supply enhancement in Jordan, *Desalination*, 124, 163-174, (1999).

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

No H. K., Nah, J. W., & Meyers. Effect of time/temperature treatment parameters on depolymerization of chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, S. P. (2003) 1890–1894

Nomanbhay S. M.; Palanisamy K. ,Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Environmental Biotechnology*; 8: ,(2005).

Onesippe C, Etude des systèmes polyélectrolytes/Tensioactif en phase aqueuse et l'interface liquide/gaz. Application à l'élaboration de micro – capsules. Thèse de doctorat, Ecole Doctorale : Science chimiques et physique, Université de Montpellier II, France(2005)

Ortiguez, J.M., Exposito, E., Montiel, V., Aldaz, A., (2007) Electrodialysis of brackish water powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behavior, *Desalination*, 208, 89-100

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

Picard C.,THERMODYNAMIQUE.1996

Pillai J., Ph.D., Flocculants and Coagulants:The Keys to Water and Waste Management in Aggregate Production(2004)

Qilin Li et Laura Kegley (2005), Assessing the effectiveness and environmental impacts of using natural flocculants to manage, Département de civile, construction et engineering environnemental. Oregon State University, Corvallis, OR 97331 Washington.

Renault F., Sancey B., Badot P. M., Crini G., Chitosan for coagulation/flocculation processes –an eco-friendly approach. *Eur. Polym, J*; 45: 1337-134,(2009)

Rinaudo M.,Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci*; 31: 603-632,(2006)

Roussy J., Van Vooren M., Guibal E.,Influence of chitosane characteristics on coagulation and flocculation of organic suspensions. *J Appl Polym Sci*; 98: 2070-(2005)

Rojas-Reyna R., Schwarz S., Heinrich G., Petzold G., Schutze S., Bohrisch J.,Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes, *Carbohydr. Polym*; 81: 317-322, (2010).

Srinivasa Rao, P., Vijaya Y., Boddu V.M., and Krishnaiah, A. (2009). Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresour. Technol*; 100: 194-199.

Sánchez-Lizaso J.L., Fernández Torquemada and J.L. Sánchez Lizaso, Effects of salinity on leaf growth and survival of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica* (L.) Delile, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 320 (2005) 57–63,(2008).

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

Siangsanun V.,Procédé hybride: hydrocyclone, coagulation, floculation et flottationpour le traitement de l'eau, Hybrid process : hydrocyclone, coagulation, floculation and flotation for

water treatment process. Thèse Doctorat. Université de Chulalongkorn - Bangkok - Thaïlande, INSA de Toulouse,(2010).

Strand P.S., Varum K.M., stgaard K., Interactions between chitosans and bacterial suspensions: adsorption and flocculation, Coll. Surf; B 27: 71-81 (2003).

Suyatama N.E., Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etude du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, juin 2006.

Valentin N. 2000. Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable. Thèse de Doctorat à l'Université de Technologie de Compiègne, France.

Vogelsang C., Andersen D. O., Hey A., Hakonsen T., Jantsch T. G., Müller E. D. Removal of humic substances by chitosan. Water Sci Technol Water Supply; 4: 121-9. (2004).

-[www.iupac.org/reports/2001/colloid\\_2001/manual\\_of\\_s\\_and\\_t/node33.html](http://www.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node33.html)

Weishaar J.L, G.R.Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fujii, K. Mopper ,Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. Environmental Science and Technology, 37: 4702-4708(2003)

ZEMMOURI H., utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux.Mémoire de Magister(2012)



**Annexe I**

**Définitions des termes  
utilisés**

**Alcalinité** : Capacité de l'eau à neutraliser des acides. Cette propriété dépend entre autres de la concentration en carbonate, bicarbonate et hydroxydes de l'eau. L'alcalinité se mesure en milligramme par litre équivalent carbonate de calcium (mg/l CaCO<sub>3</sub>).

**Clarification** : Processus d'élimination de la turbidité d'un milieu aqueux par décantation des solides en suspension. Il peut être accéléré par ajout de réactif provoquant une coagulation.

**Coagulant** : Produit chimique ou organique utilisé afin de favoriser la coagulation des colloïdes contenus dans l'eau à traiter. On peut citer comme coagulant : le sulfate d'alumine, l'aluminate de sodium, le chlorure ferrique.

**Coagulation** : Procédé de traitement de l'eau permettant, par ajout d'un coagulant, de réduire les charges négatives portées par les particules en suspension dans l'eau (colloïdes). Leur agglomération est alors rendu possible, suivi du phénomène de floculation puis de précipitation.

**Colloïdes** : On appelle colloïdes les particules de très petite dimension contenues dans l'eau, dont le diamètre fait entre 1 et 100 nanomètres responsables entre autre de la couleur et de la turbidité des eaux de surface. La coagulation-floculation a pour but de provoquer la précipitation de telles particules.

**Conductivité** : La conductivité d'une eau est sa capacité à conduire plus ou moins bien un courant électrique la traversant. La conductivité est proportionnelle à la concentration d'ions présents dans la solution.

**DCO et DBO** : La DCO, Demande Chimique en Oxygène, représente la quantité de dioxygène nécessaire à l'oxydation de l'ensemble des matières organiques et minérales contenues dans l'eau, par oxydoréduction. Cette donnée est représentative de la pollution organique et chimique.

La DBO, Demande Biochimique en Oxygène, représente le besoin en dioxygène d'une eau pour assurer la dégradation biochimique des matières organiques. Si la DBO est trop élevée, cela peut aboutir à une désoxygénation de l'eau.

**Décantation** : Procédé de séparation par gravité des matières solides sédimentables: élimination de solides en suspension de densité supérieure à celle de l'eau par l'action exclusive de la force de la gravité.

**Désinfection** : Opération dont l'objectif est de réduire la population microbienne de façon suffisante supprimer tout risque d'infection ou de contamination par des organismes pathogènes.

**Dessalement** : Processus qui permet d'obtenir de l'eau douce à partir d'une eau saumâtre ou salée (eau de mer notamment). En dépit du nom, il s'agit rarement de retirer les sels de l'eau, mais plutôt, à l'inverse, d'extraire de l'eau douce.

**Eau distillée** : La distillation de l'eau "imite" le processus naturel d'évaporation. L'eau à distiller est évaporée, et ainsi débarrassée de toutes les particules dissoutes et divers polluants. L'eau distillée est utilisée dans de nombreux processus industriels, en chimie, et peut également être consommée dans l'alimentation.

**Eau potable** : On dit qu'une eau est potable lorsque sa consommation n'a pas de dangers pour la santé humaine.

**Eau saumâtre** : Une eau saumâtre est une eau dont la teneur en sels est sensiblement inférieure à celle de l'eau de mer. La concentration totale de sels dissous y est généralement comprise entre 1 et 10 g/l alors qu'elle est (en moyenne) de 35 g/l pour l'eau de mer

**Floculant** : Substance qui a la propriété de flocculer, ou d'agréger sous la forme de flocons, des particules de colloïdes en suspension dans un solvant.

**Floculation** : La formation d'un floc est amorcée par la coagulation. Afin d'assurer une bonne précipitation, il est nécessaire d'accroître la taille de celui-ci et sa cohésion. La floculation est en fait la phase d'agglomération et de précipitation des colloïdes coagulés. Elle est facilitée par l'ajout de floculants (ou adjuvants de floculation), pouvant être d'origine minérale ou organique, synthétiques ou naturels. On peut citer comme floculants : la silice activée, la bentonite, certaines argiles.

**Filtration** : La filtration est un procédé physique permettant de séparer les substances solides en présentes solution dans un liquide. La filtration se fait à travers des substances poreuses, calibrée pour ne retenir que les particules d'une certaine taille.

**Microfiltration** : La microfiltration est un procédé membranaire basse pression, utilisé pour la filtration des colloïdes ayant une taille comprise entre 0.05 et 10 microns. Il est notamment utilisé pour le traitement des eaux issues de processus de fermentation.

**Nanofiltration** : La nanofiltration est un procédé de filtrage utilisé lorsque l'osmose inverse et l'ultrafiltration sont inefficaces. Le procédé est utilisé pour la déminéralisation, le traitement de la couleur de l'eau et le dessalement de l'eau de mer.

**NTU (Nephelometric Turbidity Unit)** : Unité standard de mesure de la turbidité. 1 NTU = 1 FNU (Formazin Nephelometric Unit)

- NTU < 5 : eau claire
- 5 < NTU < 30 : eau légèrement trouble
- NTU > 50 : eau trouble

**pH** : Le pH (potentiel hydrogène) est une des caractéristiques fondamentales de l'eau. Celui-ci est représentatif de la concentration en ions H<sup>+</sup> (hydrogène) dans l'eau. La valeur du pH est à prendre en considération lors de la majorité des opérations de traitement de l'eau, surtout lorsque celle-ci font appel à une réaction chimique.

**Polyélectrolyte** : Macromolécule à longue chaîne augmentant considérablement les performances de la floculation.

**Polymère** : Grosse molécule formée par addition ou condensation de molécules relativement simples ou monomères (la polymérisation du styrène donne le polystyrène).

**Précipitation** : Passage à l'état solide de composés dissous dans une solution.

**Salinité** : La salinité désigne la quantité de sels dissous dans un liquide, elle n'est pas à confondre avec la dureté de l'eau qui est relative à son dosage en calcium et magnésium

**Sédimentation** : Technique de séparation par gravité, des particules de densité plus faible que celle de l'eau.

**Traitement biologique** : Procédé de transformation contrôlée de matières fermentescibles produisant un résidu organique plus stable susceptible d'être utilisé en tant qu'amendement organique ou support de culture. Ce processus est utilisé pour l'épuration des eaux résiduaires urbaines et industrielles contenant des matières organiques biodégradables.

**Traitement physico-chimique** : Le traitement physico-chimique peut être défini comme l'ensemble des réactions chimiques visant à transformer les substances polluantes solubles en solutions, en précipités ou en solides stables qui après solidification (traitements d'élaboration de déchets ultimes).

**Turbidité** : La turbidité est représentative de la transparence d'une eau. Cette transparence peut être affectée par la présence de particules en suspension et de matières colloïdales dans l'eau (limons, argiles, micro-organismes...). La turbidité est un paramètre important dans les différentes normes fixant la qualité des eaux potables

**Ultrafiltration** : Il s'agit d'un procédé de filtration haute pression (environ 10 bar) à travers une membrane. Il permet de filtrer des particules donc la taille est comprise en 0.005 et 0.10 micromètres. Les micro-organismes, macromolécules et les émulsions d'huiles peuvent ainsi être traitées.

**UV** : Le rayonnement UV est utilisé afin de désinfecter l'eau. Les longueurs d'ondes émises permettent de pénétrer le noyau des cellules et l'ADN, afin d'inactiver les micro-organismes.

**Viscosité** : Caractéristique d'un fluide à s'opposer aux forces de dissociation et de mise en mouvement. Cette grandeur est fortement associée aux notions de pertes de charge et de dissipation de l'énergie.