

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÉRI
TIZI-OUZOU**



**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

MÉMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de L'environnement

Présenté par :

FERHAT MOURAD

THÈME :

***CO-ADSORPTION DES MÉTAUX LOURDS SUR
LA BENTONITE MODIFIÉE EN PRÉSENCE DE
FLOCCULANTS MINÉRAL ET BIOLOGIQUE***

Soutenu le : 17 Avril 2012

Devant le Jury composé de :

DELLAH Saliha

LOUNICI Hakim

MEZIANE Smail

ABDI Nadia

MCA

Pr.

MCA

Pr.

UMMTO

CUB

UMMTO

ENP

Présidente

Rapporteur

Examineur

Examinatrice

REMERCIEMENT

Ce travail à été réalisé au laboratoire de Chimie Appliqué et Génie Chimique (LCAGC) de L'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Je remercie profondément Monsieur **H. LOUNICI** Professeur à L'UMMTO pour l'intérêt constant qui 'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, sans oublier d'adresser mes remerciement et d'exprimer ma reconnaissance à Mr **S. KADOUCHE**, Maitre assistant à l'UMMTO de m'avoir aidé et d'avoir suivi de proche mes travaux,*

*Je remercie vivement Madame **S. DELLAH** Maitre de Conférences à L'UMMTO pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Mr **S. MEZIANE** Maitre de conférences à L'UMMTO et Madame **N. ABDI** Professeur à L'ENP pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **S. TEZKRATI**, Maitre de conférences à L'UMMTO et Monsieur **A. MECHERRI**, Professeur à L'UMMTO de m'avoir accepté dans leur laboratoire (LCAGC) et pour leur aide.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse et de caractérisation en particulier Pr. **A. SAHMOUNE**, **Brahim**, **Nadia**, **Saliha** et **Mourad Hellouane**.*

*Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements et d'exprimer ma reconnaissance à Madame **D. LOUNI** Maitre assistante à L'UMMTO, pour son aide et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.*

*Enfin, à tous qui m'ont apporté leur aide, et contribué, de proche ou de loin, dans l'élaboration de ce mémoire... **MERCI**.*

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

À la mémoire de mon cher père ;

À celle qui m'a éclairci le chemin de la vie et ne cesse de m'encourager... ma très chère mère, que dieu la protège ;

À celle qui m'a été le soutien moral pendant ce projet... ma femme ; qu'elle trouve dans ce modeste travail mes gratitudes et reconnaissances ;

À ma fille INES, que dieu la protège ;

À mes frères et sœur chacun à son nom ;

À ma belle famille ;

À tous mes amis.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I: pollutions des eaux par les métaux et leurs traitements	3
I.1. Définition des métaux lourds	5
I.1.1. Hydrolyse des métaux	5
I.2.2. Complexe métalliques en solution aqueuse	6
I.2. Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds.....	7
I.2.1. Procédés de transfert liquide-solide	8
I.2.1.1. La précipitation	8
I.2.1.2. Cémentation	10
I.2.1.3. L'échange d'ions	11
I.2.1.4. L'électrolyse	12
I.2.1.5. L'adsorption.....	13
I.2.1.6. La coagulation-floculation	13
I.2.2. Procédés de transfert liquide-liquide.....	14
I.2.2.1. Extraction par solvant	14
I.2.3. Procédés de transfert membranaires	14
I.2.4. Procédés biologiques.....	15
I.2.4.1. La bioremédiation	15
Chapitre II: les argiles	18
II.1. Structure et classification des minéraux argileux	18
II.1.1. Classification des argiles	19
II.1.2. Les smectites	23
II.1.3. Origine de la Bentonite	24
II.1.3.1. Rétention des métaux par les bentonites.....	24
II.2. Les modèles de sorption	25
II.2.1. Les modèles de complexation de surface.....	26
II.3. Caractéristiques générales de l'adsorption à l'interface liquide/solide.....	27
II.3.1. Définition de l'adsorption	27
II.3.2. Cinétique d'adsorption	27
II.3.2.1. Modèle réversible du premier ordre	27

II.3.2.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre	28
II.3.3. Modélisation de l'adsorption	28
II.3.3.1. Classification des isothermes d'adsorption	29
II.3.3.1.1. Notion et types d'isothermes d'adsorption	29
II.3.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	30
Chapitre III : chitine et chitosane	34
III.1. Sources de la chitine et du chitosane	34
III.2. Structure de la chitine et du chitosane	35
III.3. Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane	37
III.3.1. Préparation du chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation).....	38
III.3.2. Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane	39
III.3.3. Applications générales de la chitine et du chitosane	40
III.3.4. Principe de la coagulation-floculation pour le chitosane.....	42
III.3.5. Interaction avec les particules inorganiques.....	44
III.3.5.1. Les argiles – particules colloïdales.....	44
III.3.5.2. Mécanismes d'interactions chitosane-argile.....	44
III.3.5.3. Coagulation-floculation par le mélange chitosane-bentonite	45
Chapitre IV: Matériel et méthodes	46
IV.1. Matériel	46
IV.1.1. Solutions et produits utilisés	46
IV.1.2. Petit matériel	46
IV.1.3. Appareillage	46
IV.2. Méthodes	47
IV.2.1. Préparation et caractérisation des matériaux (bentonite et chitosane)	47
IV.2.1.1. Protocole d'obtention de la bentonite de Maghnia	47
IV.2.1.2. Préparation du chitosane à partir des carapaces de crevettes	48
IV.2.1.2.1. Obtention de la chitine	48
IV.2.1.2.2. Obtention du chitosane	49
IV.2.1.3. Caractérisation de la bentonite	49
IV.2.1.4. Caractérisation des échantillons du chitosane préparés	50
IV.2.2. Optimisation de l'adsorption du Co, Ni et Zn sur la bentonite	52

IV.2.2.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption	52
IV.2.2.2. Suivi de la cinétique d'adsorption	53
IV.2.2.3. Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption	54
IV.2.2.4. Effet de la charge initiale en ion métallique sur l'adsorption	54
IV.2.2.5. Effet du pH initial sur l'adsorption	54
IV.2.3. Coagulation floculation d'une suspension turbide de bentonite	54
IV.2.3.1. Suivi de la décantation naturelle d'une suspension de bentonite	54
IV.2.3.2. Coagulation floculation d'une suspension de bentonite par le chitosane	54
IV.2.4. Couplage : adsorption-floculation de différentes solutions du Co, Ni et Zn sur la bentonite	55
ChpîtreV: Résultats et discussion	56
V.1. Résultats et caractérisation des matériaux utilisés	56
V.1.1. Analyse par MEB de la bentonite sodique	56
V.1.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)	56
V.1.3. pH de point de charge nulle de la bentonite	59
V.1.4. Détermination du degré de désacétylation (DDA) des échantillons du chitosane préparés par dosage conductimétrique.	60
V.1.5. Détermination de pKa du chitosane par dosage pH-métrique	62
V.1.6. Détermination de la viscosité et du poids moléculaire	64
V.1.6.1. Analyse par MEB de chitosane	67
V.1.6.2. Caractérisation de la chitine et du chitosane par spectroscopie infrarouge	68
V.2. Adsorption du cobalt, nickel & zinc sur la bentonite	70
V.2.1. Étude de la cinétique d'adsorption	70
V.2.2. Évolution du pH des solutions au cours de l'adsorption	76
V.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	78
V.2.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption	82
V.2.5. Effet tampon de la bentonite en présence des cations métalliques	83
V.2.6. Effet de la concentration en adsorbant	84
V.2.7. Effet de la charge initial en métaux lourds	87
V.2.8. Modélisation des isothermes d'adsorptions	89
V.2.8.1. Isothermes d'adsorptions de Co, Ni et Zn en système monocomposé	91

V.2.8.2. Isothermes d'adsorptions de Co, Ni et Zn en système multicomposé.....	93
V.3. Coagulation floculation des suspension turbides du bentonite.....	98
V.3.1. Suivi de la décantation naturelle de la bentonite sodique.....	98
V.3.2. Optimisation de la coagulation floculation.....	99
V.3.2.1. Effet de la dose du chitosane	99
V.3.2.2. Approche du mécanisme impliqué dans la coagulation-floculation.....	99
V.3.2.3. Effet de pH sur la coagulation-floculation des suspensions turbides de bentonite	101
V.4. Couplage adsorption-floculation des suspensions turbides de la bentonite	103
V.4.1. Effet de la présence des cations métalliques sur la coagulation-floculation	103
V.4.2. Effet de la présence du chitosane sur l'adsorption des cations métalliques	104
Conclusion générale	106
Références bibliographiques	108
ANNEXE	118

Liste des symboles

Symbole	Désignation
$[\eta]$:	Viscosité intrinsèque (dL/g)
A :	taux d'abattement de la turbidité (%)
C_0 :	Concentration initiale en cation métallique (mg/L ou mmol/L)
C_A :	Concentration en adsorbant dans la solution
C_e :	Concentration résiduelle (à l'équilibre) en soluté dans la solution (mg/L ou mmol/L)
E :	Taux d'élimination du métal de la solution (%)
h :	Vitesse initiale d'adsorption (mg.g ⁻¹ .mn)
k_1 :	Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo- Premier ordre (min ⁻¹)
k_2 :	Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo- Second ordre (g/mg.min)
k_F :	Première constante de l'isotherme de Freundlich (L.g ⁻¹).
k_L :	Constante de Langmuir (L.mg ⁻¹)
K_{MeL} :	Constante de formation d'un complexe métallique
K_s :	Produit de solubilité
M :	Molarité (mol/L)
m :	Masse d'adsorbant introduite en solution (g)
N :	Normalité (N)
n_F :	Seconde constante de l'isotherme de Freundlich
pH _i :	pH initial
pH _{PCN} :	pH de point de charge nulle
pK _{CO3} :	Produits de solubilité de carbonates métalliques
pK _{OH} :	Produits de solubilité d'hydroxydes métalliques
PM :	Poids Moléculaire (Dalton)
$q_{e\text{ cal}}$:	Capacité d'adsorption à l'équilibre (calculée) (mg/g)
q_e :	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté/g d'adsorbant ou mmol/g)
q_m :	Capacité maximale d'adsorption (mg/g ou mmol/g)
q_t :	Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
R ² :	Coefficient de corrélation
R_L :	Facteur de séparation
T :	Turbidité résiduelle de la suspension (NTU)
t :	Temps
T ₀ :	Turbidité initiale (NTU)
t_e :	Temps d'équilibre d'adsorption
V :	Volume de la solution ou de la suspension (L)
$v1$:	Vitesse de l'agitation rapide lors de la coagulation-floculation (tpm)
$v2$:	Vitesse de l'agitation lente lors de la coagulation-floculation (tpm)

η_{inh} :	Viscosité inhérente (dL/g)
η_{red} :	Viscosité réduite (dL/g)
η_{rel} :	Viscosité relative
η_{sp} :	Viscosité spécifique

Liste des abréviations

Å :	Angström
B.E.T. :	Brunauer, Emmet et Teller
Bt-Na :	Bentonite sodique
Cat :	Cation métallique
DA :	Degré d'acétylation
DDA :	Degré de Désacétylation
EDTA :	Éthyle Diamine Tétra Acétate
IRTF :	Infra Rouge à transformée de fourrier
L ⁻ :	Ligand quelconque
M ⁰ :	Métal solide
M ²⁺ :	Cation métallique libre
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MES :	Matière En Suspension
MO :	Matière Organique
NTU :	Unité Néphélométrique de Turbidité
pH :	Potentiel Hydrogène
ppm :	Parties par millions
SAA :	Spectroscopie d'Absorption Atomique
tpm :	Rotation par minute
µm :	Micromètre

LISTE DES FIGURES

- Figure I - 1: Représentation schématique du cation métallique Ni^{2+} dans l'eau, entouré de ses sphères d'hydratation interne et externe5
- Figure I - 2 : Diagramme de spéciation du nickel, $[\text{Ni}] = 3.10^{-3} \text{ M}$ à 25°C et à force ionique nulle7
- Figure I - 3 : Schéma d'une cellule électrolytique simple.12
- Figure II-1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:119
- Figure II-2 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1.20
- Figure II-3 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 :1.....21
- Figure II-4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1 :1.....21
- Figure II-5 : Structure des minéraux interstratifiées22
- Figure II-6 : Structures communes des argiles phylliteuses trouvées dans les sols, schématisées avec les feuillets de tétraèdres et octaèdres. Les positions usuelles des charges des structures et des cations échangeables sont indiquées par les signes - et + respectivement22
- Figure II-7 : a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.....23
- Figure II-8 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés24
- Figure II-9 : sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.....25
- Figure II-10 : Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe" à l'interface solide-solution.....26
- Figure II - 11 : Différentes formes des isothermes d'adsorption.....29
- Figure III-1 : Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane (b).....36
- Figure III-2 : Procédé de la fabrication de chitine et chitosane37
- Figure V-1 : Images par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de bentonite sodique utilisée.....57
- Figure V-2 : Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée.....58
- Figure V-3 : Détermination du pH_{PCN} pour la bentonite. Conditions opératoires :
 • ($[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ M}$; $m_A = 3\text{g/L}$; $t = 24\text{h}$).....59
- Figure V-4 : Variation de la charge de surface de la bentonite à différents pH de solution.....59
- Figure V-5 : Dosage conductimétrique basique des échantillons du chitosane incubés à $T 35^\circ\text{C}$: ($m_{\text{(chitosane)}}=150\text{mg}$, $C_{\text{(HCl)}}= 0,1\text{N}$, $C_{\text{(NaOH)}}= 0,1\text{N}$).....61
- Figure V-6 : Dosage conductimétrique basique des échantillons du chitosane incubés à $T 20^\circ\text{C}$: ($m_{\text{(chitosane)}}=150\text{mg}$, $C_{\text{(HCl)}}= 0,1\text{N}$, $C_{\text{(NaOH)}}= 0,1\text{N}$).....61

- Figure V-7 : Dosage pH-métrique du chit D7-735. Conditions opératoires :
 $m_{(\text{chitosane})} = 0,135 \text{ g}$; $C_{(\text{NaOH})} = 0,05 \text{ N}$; $C_{(\text{HCl})} = 0,1 \text{ N}$63
- Figure V-8 : Derivée seconde du dosage pH-métrique du chit D7-T35 : ($m_{(\text{chitosane})} = 0,135 \text{ g}$; $C_{(\text{NaOH})} = 0,05 \text{ N}$; $C_{(\text{HCl})} = 0,1 \text{ N}$).....63
- Figure V-9 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose de chitosane incubé à température de 20°C.....64
- Figure V-10 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane incubé à température de 35°C.....65
- Figure V-11 : images de chit D7-T35 par MEB à différents agrandissement.....68
- Figure V-12 : spectre IFTF de la chitine et du chitosane (chit D7-T35)
(1mg chitine et/ou chitosane/100 mg KBr).....69
- Figure V-13 : Cinétique d'adsorption de Zn et Ni sur la bentonite (a) séparément, (b) simultanément : ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$, pH 5.5, $T = 15^\circ \text{C}$).....71
- Figure V-14 : Cinétique d'adsorption de Zn et Co sur la bentonite, (a) séparément, (b) simultanément : ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$, pH 5.5, $T = 15^\circ \text{C}$).....71
- Figure V-15 : Cinétique d'adsorption de Co et Ni sur la bentonite (a) séparément (b) simultanément : ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$ pH 5.5, $T = 15^\circ \text{C}$).....72
- Figure V-16 : Cinétique d'adsorption de Co, Ni et Zn sur la bentonite (a) séparément, (b) simultanément : ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$, pH 5.5, $T = 15^\circ \text{C}$).....72
- Figure V-17 : taux d'élimination de Ni, Co et Zn par la bentonite dans différentes solutions (monocomposé, binaire et ternaire) à $t = 20 \text{ min}$: ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$; $C_A = 3 \text{ g/L}$; pH 5,5).....75
- Figure V-18: Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Ni, Co et Zn séparément sur la bentonite : ($\text{pH}_i = 5.5$, $C_0 = 80 \text{ mg/L}$, $C_A = 3 \text{ mg/L}$).....76
- Figure V-19 : Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Ni, Co et Zn simultanément en système binaire et ternaire sur la bentonite : ($\text{pH}_i = 5.5$, $C_0 = 80 \text{ mg/L}$, $C_A = 3 \text{ mg/L}$).....77
- Figure V-20 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Co en système monocomposé et multicomposé sur la bentonite.....79
- Figure V-21 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Ni en système monocomposé et multicomposé sur la bentonite.....80
- Figure V-22 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Zn en système monocomposé et multicomposé sur la bentonite.....81
- Figure V-23 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Co, Ni et Zn Séparément sur la bentonite : ($t = 120 \text{ min}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$, $C_0 = 80 \text{ mg}$).....82
- Figure V-24 : Variation du pH final en fonction du pH initial après contact de la bentonite avec KNO_3 ou les ions métalliques (Co, Ni, Zn) en système monocomposé et multicomposé : ($t = 120 \text{ min}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$, $C_0 = 80 \text{ mg/L}$).....83

- Figures V-25 : Effet de la concentration initial en bentonite sur l'adsorption du Co en système monocomposé, binaire et ternaire : (t= 120 min, pH 5,5 et C₀= 80 mg).....84
- Figures V-26 : Effet de la concentration initial en bentonite sur l'adsorption du Ni en système monocomposé, binaire et ternaire : (t= 120 min, pH 5,5 et C₀= 80 mg/L)....84
- Figures V-27 : Effet de la concentration initial en bentonite sur l'adsorption du Zn en système monocomposé, binaire et ternaire : (t= 120 min, pH 5,5 et C₀= 80 mg/L)....85
- Figure V-28 : taux d'élimination de Co par la bentonite en système mono et multicomposé.....85
- Figure V-29 : taux d'élimination de Ni par la bentonite en système mono et multicomposé.....86
- Figure V-30: taux d'élimination de Zn par la bentonite en système mono et multicomposé.....86
- Figure V-31 : Effet de la concentration initial en Co, Ni et Zn en système monocomposé sur leurs adsorption par la bentonite : (t=120min, pH_i 5,5, C_A=3g/L)..87
- Figure V-32 : Effet de la concentration initial en Co, Ni et Zn en système binaire sur leurs adsorption par la bentonite : (t=120min, pH_i 5,5 et C_A=3g/L).....87
- Figure V-33 : Effet de la concentration initial en Co, Ni et Zn en système ternaire sur leurs adsorption par la bentonite : (t=120min, pH_i 5,5 et C_A=3g/L).....88
- Figure V-34 : Isothermes d'adsorption du Co, Ni et Zn en système monocomposé sur la Bentonite : (t = 120 min; pH_i 5,5; C_A = 3g/L).....89
- Figure V-35 : Isothermes d'adsorption du Co, Ni et Zn en système binaire sur la Bentonite : (t = 120 min; pH_i 5,5; C_A = 3g/L).....90
- Figure V-36 : Isothermes d'adsorption du Co, Ni et Zn en système ternaire sur la Bentonite : (t = 120 min; pH_i 5,5; C_A = 3g/L).....91
- Figure V-37 : Application du modèle linéaire de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Ni et Co en système monocomposé.....93
- Figure V-38 : Application du modèle linéaire de Freundlich sur l'isotherme d'adsorption du Zn.....93
- Figure V-39 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Frendlich de Limousin sur les isothermes d'adsorption du Ni, Co et Zn en système multicomposé.....95
- Figure V-40 : Application du modèle linéaire de Redlich Peterson sur les isothermes d'adsorption du Ni, Co et Zn en système multicomposé.....96
- Figure V-41 : Application du modèle linéaire de B.E.T sur les isothermes d'adsorption du Ni, Co et Zn en système multicomposé.....97

- Figure V-42 : Évolution du taux d'abattement de la turbidité dans le temps d'une suspension à base de la bentonite à : (C_A=3g/L, T₀=1100 NTU)98
- Figure V-43: Cinétique de décantation d'une suspension de bentonite après coagulation floculation par différentes doses de chitosane : (pH=7, m_A=750 mg v₁ (200 rpm/3min, v₂ (40rpm/20min), V=250ml T₀= 1100 NTU).....100
- Figure V-44: Turbidités résiduelles des suspensions de bentonite au bout de 30minutes de décantation après coagulation-floculation par différentes doses de chitosane à: pH 7,1 (200 rpm/3min, v₂ (40rpm/20min), V=250ml T₀= 1100 NTU.....100

- Figure V-45 : Cinétique de décantation des suspensions de bentonite après Coagulation-floculation à différents pH. à : v_1 (200 rpm/3min, v_2 (40rpm/20min), $V=250\text{ml}$ $T_0= 1100$ UNT.....101
- Figure V-46 : Turbidités résiduelles des suspensions de bentonite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation-floculation à différents pH. à : v_1 (200 rpm/3min, v_2 (40rpm/20min), $V=250\text{ml}$ $T_0= 1100$ UNT.....102
- Figure V-47 : Cinétique de décantation des suspensions de bentonite après adsorption-floculation des cations métalliques Ni, Co et Zn en système mono et multicomposé à : $C_0= 80\text{mg/L}$, $C_A = 3\text{g/L}$, pH 7, $C_{\text{chitosane}}= 2\text{mg/L}$, $T_0=1100$ UNT.....103
- Figure V-48 : Turbidités résiduelles au bout de 30 minutes de décantation de bentonite seul et après adsorption-floculation des suspensions de bentonite en présence des ions métalliques Ni, Co et Zn en système mono et multicomposé.....104
- Figure V-49 : Capacités d'adsorption des cations métalliques Ni, Co et Zn en système monocomposé, binaire et ternaire après adsorption et après adsorption-floculation sur la bentonite. à : $C_0= 80\text{mg/L}$, pH 7, $C_A=3\text{g/L}$105

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I - 1 : émission de quelques métaux lourds dans l'environnement (en milliers de tonnes/an)3
- Tableau I - 2 : Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine4
- Tableau I - 3 : produits de solubilité de quelques hydroxydes métalliques d'après Charlot, et concentrations résiduelles théoriques sous un pH de 10.....8
- Tableau I - 4 : produits de solubilité de quelques carbonates métalliques (Charlot) et concentration résiduelles théoriques sous un pH de 9 (carbonates de 0,1 mol/L).....10
- Tableau I - 5 : capacité de fixation de quelques résines échangeuses d'ions11
- Tableau III-1 : Sources potentielles de chitine.....35
- Tableau III-2 : différentes application du chitosane.....41
- Tableau V-1 : Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique.....58
- Tableau V-2 : DDA des échantillons du chitosane incubés à T 35°C et T 20°C.....60
- Tableau V-3 : DDA et pKa de chit D7-T35obtenus par dosage conductimétrique basique et pH- métrique.....62
- Tableau V-4 : Valeurs des viscosités intrinsèques et les poids moléculaires des différents échantillons de chitosane incubés à T 35°C et T 20°C.....66
- Tableau V-5 : Principales bandes des spectres IRTF de la chitine et du chitosane (chit D7-T35).....70
- Tableau V-6 : Valeurs expérimentales à l'équilibre des capacités d'adsorption et des taux d'élimination des trois métaux dans différentes solutions par la bentonite.....74
- Tableau V-7: ordre d'affinité du Ni, Co et Zn en système binaire et ternaire.....75
- Tableau V-8 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarisés avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.....78
- Tableau V-9: Coefficients de corrélations et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption du Ni, Co et Zn séparément sur la bentonite.....92
- Tableau V-10 : Coefficients de corrélations déduits des modèles de Langmuir-Freundlich, de Limousin et Redlich Peterson et B.E.T après adsorption du Ni, Co et Zn en système multicomposé sur la bentonite.....94

Résumé :

Les principaux objectifs de cette étude sont : L'évaluation de pouvoir adsorbant de la bentonite modifiée, vis-à-vis des cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} dans une solution aqueuse synthétique de différents mélanges (mono et multi-composé), ainsi que les différents paramètres y influençant et l'obtention d'un chitosane ayant les propriétés d'un bon flocculant et le moins coûteux, à partir d'une valorisation des déchets de crevettes.

Les résultats de l'adsorption, montrent une cinétique d'adsorption très rapide pour les trois métaux que ce soit en système monocomposé ou en système multicomposé au bout d'un temps qui ne dépasse pas 20 minutes avec des taux élevés d'élimination qui varient entre 80 à 99% en système monocomposé, entre 54 à 96% en système binaire et entre 44 à 58% en système ternaire. Les valeurs optimales du pH étant 7, celles de la concentration en adsorbant est 3 g/L.

Le chitosane obtenu utilisé pour éliminer la turbidité générée par les suspensions de la bentonite par la méthode de coagulation/floculation, a montré une élimination qui dépasse les 99% au bout de 10 minutes de décantation. Le couplage entre l'adsorption et coagulation/floculation, montre un effet synergique dans différents système de mélange quant à l'élimination de la turbidité (99,75%) pour tous les cations Ni^{2+} , Co^{2+} à l'exception de Zn^{2+} .

Mots-clés : adsorption, métaux lourds, cobalt, nickel, zinc, monocomposé, multicomposé, bentonite, chitosane, coagulation, floculation, turbidité.

Abstract:

The main objectives of this study are the evaluation of adsorption capacity of modified bentonite for metal cations Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} in aqueous synthetic of different mixtures (single and multi-component) as well as the influence of different parameters on the system. The obtaining of chitosan from shrimp waste gives very good flocculent properties with less cost.

The results of the adsorption kinetics showed to be very rapid for the three metals in single or multi-component system within a period of time which does not exceed 20 minutes with high removal that vary between 80 and 99% in single-component system, 54 and 96% in the binary and in the ternary one between 44 and 58%. The optimum value of pH is 7; however 3g/L were recorded for the adsorbent concentration.

The obtained chitosan used to eliminate the turbidity caused by the suspensions of bentonite by coagulation/flocculation method showed that the elimination exceeds 99% after 10 minutes of decantation. The combination between adsorption and coagulation/flocculation in several mixture systems shows a synergistic effect on the turbidity removal (99.75%) as well as for all cations except Zn^{2+} .

Keywords: adsorption, heavy metals, cobalt, nickel, zinc, single-component, multi-component, bentonite, chitosan, coagulation, flocculation, turbidity.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Parmi les matières qui représentent un risque potentiel pour la nature, figure les métaux lourds, qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation.

Les métaux lourds qui s'infiltrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Parmi les importantes sources naturelles, figurent l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. Pour ce qui est des sources anthropogènes, il y a les effluents d'extractions minières, industriels, domestiques et les sources atmosphériques, par exemple ; la combustion de carburants fossiles, l'incinération des déchets et les émissions industrielles. Cependant, l'industrie reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux, sous leurs différentes formes dans l'eau. Les métaux qui se trouvent dans les eaux usées sont en général le Cu, As, Zn, Pb, Cd, Al, Co, Mn, Ni, Ag, Cr, etc.

Plusieurs techniques sont utilisées dans l'enlèvement des cations métalliques : l'électrodéposition, l'électrocoagulation, l'osmose inverse, la précipitation à la chaux, l'échange d'ions, la cimentation et l'adsorption sur charbon actif, etc.

Cependant, un privilège particulier est accordé ces dernières années à l'utilisation des produits d'origine naturelle. Parmi ces matériaux naturels; les argiles et les polysaccharides (chitine et chitosane) qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption et la coagulation/floculation respectivement.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique.

L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol).

Toutefois, l'utilisation de ces matériaux dans le traitement des effluents pollués génèrent d'immenses suspensions turbides, qui nécessitent plusieurs jours et même plusieurs mois pour se décanter. Dans ce contexte, plusieurs chercheurs se penchent sur l'utilisation du chitosane comme flocculant dans l'élimination des turbidités.

Ainsi, plusieurs études confirment les propriétés flocculantes de ce dernier (Huang et al., 2000), (Divakaran et Pillai., 2002), (Chen et al., 2003), (Roussy et al., 2005), (Assaad, 2006), (Renault et al., 2009), (Chatterjee et al., 2009), (Benaoumeur, 2011), etc.

À partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à étudier les propriétés adsorbantes de la bentonite sodique, ainsi que les paramètres y influençant sur l'adsorption des trois cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en système de mélange monocomposé, binaire et ternaire; puis d'évaluer l'efficacité du chitosane issu des déchets de crevette à flocculer les suspensions turbides issues du traitement précédent et à essayer de comprendre les mécanismes complexes et peu connus qui sont mis en jeu durant ces processus.

S'inspirant de cette idée, nous nous sommes fixés comme objectifs secondaires les points suivant :

- Obtention de la bentonite sodique à partir de la bentonite brute Algérienne de Maghnia.
- Obtention de la chitine à partir d'une valorisation des déchets de crevettes.
- Préparation de différents échantillons du chitosane par désasétylation chimique de la chitine.
- Caractérisation de l'échantillon de la bentonite sodique obtenu.
- Caractérisation des échantillons du chitosane afin de prévoir le chitosane ayant les propriétés d'un bon flocculant.
- L'étude de l'effet de l'utilisation combinée de la bentonite et du chitosane dans l'élimination de ces cations métalliques

Ce manuscrit regroupe deux grandes parties :

La première partie est consacrée à un rappel bibliographique sur :

- la chimie des eaux métallifères, leurs conséquences sur l'homme et l'environnement ainsi que les techniques utilisées pour s'en débarrasser.
- un rappel sur les caractéristiques des argiles en générale et de la bentonite en particulier.
- les propriétés de la chitine et du chitosane, leurs différentes sources, différentes méthodes d'obtentions et différents domaines d'utilisation.

La deuxième partie est dédiée aux matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences ; et aux résultats de ces dernières accompagnées d'interprétation et de discussions.

Enfin, une conclusion rassemble les résultats pertinents de cette contribution avec une proposition de quelques perspectives.

CHAPITRE I

POLLUTIONS DES EAUX PAR LES METAUX ET LEURS TRAITEMENTS

La complexité et la difficulté du contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejets, de leur importance quantitative et enfin de leur toxicité. Cela se traduit donc par une approche quantitative et qualitative du rejet.

L'appellation « métal lourd » est entrée dans les usages et dans de nombreuses législations (Gérard Miquel, 2001). La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante (Thi My Dung Huynh, 2009). A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie (Viala A, 1998) et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité.

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques (Laffont, 2009).

Le tableau I-2, illustre les différents effets nocifs de quelques métaux sur la santé humaine.

Le travail de *Nriagu* et al. (1988), permet d'apprécier au niveau mondial la dimension du problème posé par la dispersion des métaux dans l'environnement. Le tableau I-1 suivant reprend les émissions de quelques uns de ces métaux dans l'air, l'eau et le sol.

Tableau I -1 : émission de quelques métaux lourds dans l'environnement (en milliers de tonnes/an) (Nriagu et al, 1988).

Métal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132
Eau	41	9,4	142	12	4,6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
Total	141	39	1069	1001	16,5	494	1266	1730

Tableau I - 2 : Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine
(Keck & Vernus, 2000), (European Commission DG ENV. E3, 2002) et (Andrès et al., 2007).

Métal	Formes toxiques	Mode d'atteinte	Effets toxiques
Pb	Inorganique (dis-sous) Organique (tetraethyl Pb)	Par ingestion d'eau, de sol ou poussière contaminés. Par contact avec la peau. Par passage via la barrière placentaire.	Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement. Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérigènes potentiels.
Cd	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes) Tabac de la cigarette (inhalation)	S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. Interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose).
Hg	Inorganique (vapeur) Organique (méthylmercure)	Inhalation de la vapeur du métal. Ingestion de mercure ou de méthylmercure avec les aliments. Passage via la barrière placentaire.	affection du système nerveux central (retard mental, surdité, cécité,...) et du système cardiovasculaire (tension artérielle, maladies cardiaques, ...). Effets sur le rein.
As	Inorganique: As(III) ou As(V) Organique	Consommation d'eau contenant de fortes teneurs.	Cause l'arsenicisme qui est l'effet de l'intoxication par l'arsenic sur une longue période. Cause aussi les cancers de la peau, de la vessie et des poumons.
Cr	Cr (VI) (très toxique), Cr (III)	Inhalation Exposition de la peau	Irritation de l'appareil respiratoire jusqu'au stade cancer, effets circulatoires, effets sur l'estomac et le sang. Réponse allergique (asthme, dermatite, eczéma) suite à l'exposition de la peau
Cu	Sels solubles Fumées (soudure)	Ingestion inhalation	Intoxication graves : vomissements et dysenterie entraînant un collapsus ; « fièvre du fondeur » accompagnée d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête. conjonctivites et rhinites atrophiques.
Co	forme métallique	inhalation (forte dose) longue exposition (faible dose)	Irritation sévère des voies respiratoires, avec risque de fibrose pulmonaire ; Eczéma de mécanisme allergique, irritation des voies respiratoire.
Zn	sels solubles	Ingestion inhalation	irritations des muqueuses gastro-intestinales ; irritations des muqueuses respiratoires, dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale, fièvre du fondeur.

I.1. Définition des métaux lourds

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique) (Le Coarer, 2003).

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité élevée, supérieure à $5\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Andrés et al., 2007); parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le fer (Fr), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et le platine (Pt).

I.1.1. Hydrolyse des métaux

En milieux aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée. L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il se trouve que l'eau se comporte comme une base de Lewis en se coordonnant à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, et aussi comme un acide de Lewis, en formant des liaisons hydrogènes. Il existe deux sphères d'hydratation entourant le cation métallique: une couche d'hydratation interne qui regroupe les molécules d'eau directement liées au cation métallique central et une couche d'hydratation externe, de structure bien ordonnée, mais non directement liée au cation. Par ailleurs, la cohésion entre les deux sphères est assurée par des liaisons hydrogène (Andrés et al., 2007). La figure suivante schématise l'exemple du cation métallique Ni^{2+} dans l'eau.

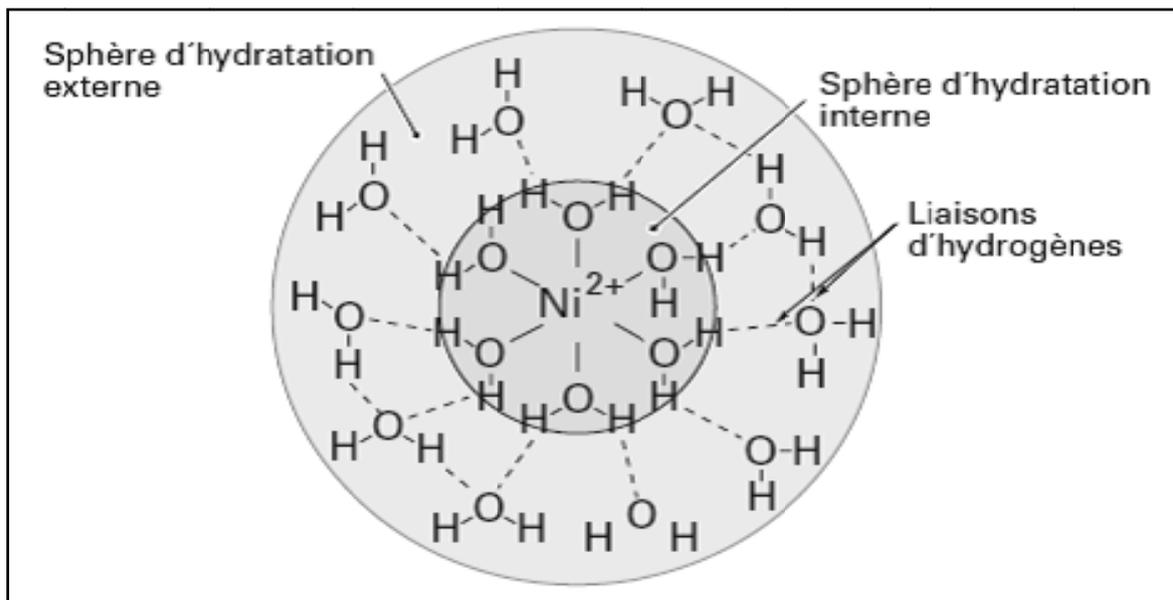
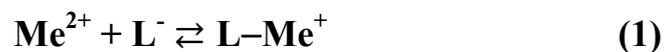


Figure I - 1: Représentation schématique du cation métallique Ni^{2+} dans l'eau, entouré de ses sphères d'hydratation interne et externe (Andrés et al., 2007)

I.1.2. Complexes métalliques en solution aqueuse

Les cations métalliques peuvent réagir avec des ligands présents dans la phase aqueuse pour former des complexes. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons (bases de Lewis) comme O, N, et S. Les principaux ligands inorganiques que l'on peut rencontrer en solution sont : PO_4^{3-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- ..., les ions bicarbonates et carbonates étant des ligands particulièrement importants pour la formation de complexes avec les métaux (Fouillac et al., 1984).

Les réactions de complexation entre un métal divalent et un ligand sont de la forme :



Celles-ci sont décrites par la constante de formation K_{MeL} , elle-même définie par rapport aux activités des ions en solution :

$$K_{\text{MeL}} = \frac{(\text{MeL}^+)}{(\text{Me}^{2+})(\text{L}^-)} \quad (2)$$

Cette constante de formation, donnée dans la plupart des cas par la littérature (Ringbom, 1967) est une mesure de la stabilité du complexe. Le taux de complexation dépend donc de la concentration en métal et en ligand.

Selon Tombacz et al. (2004) deux sortes de complexes sont à distinguer :

- le complexe de sphère interne, si le ligand est en contact direct avec le métal
- le complexe de sphère externe, si une ou plusieurs molécules d'eau sont interposées entre le métal et le ligand.

La détermination de la spéciation (ensemble des formes chimiques d'une espèce) des métaux en phase soluble est particulièrement importante car les espèces complexées ainsi formées peuvent à leur tour réagir ou non avec les solides (Davis et al., 1998). Par exemple les hydroxy-complexes de métaux s'adsorbent plus fortement que les ions libres (Lucan-Bouche et al., 1997); alors que les complexes formés avec les ions chlorures s'adsorbent moins que les ions libres (Hahne et Kroontje, 1973).

Un exemple est donné en figure I-2 représentant la spéciation de l'ion Ni (Andrés et al., 2007)

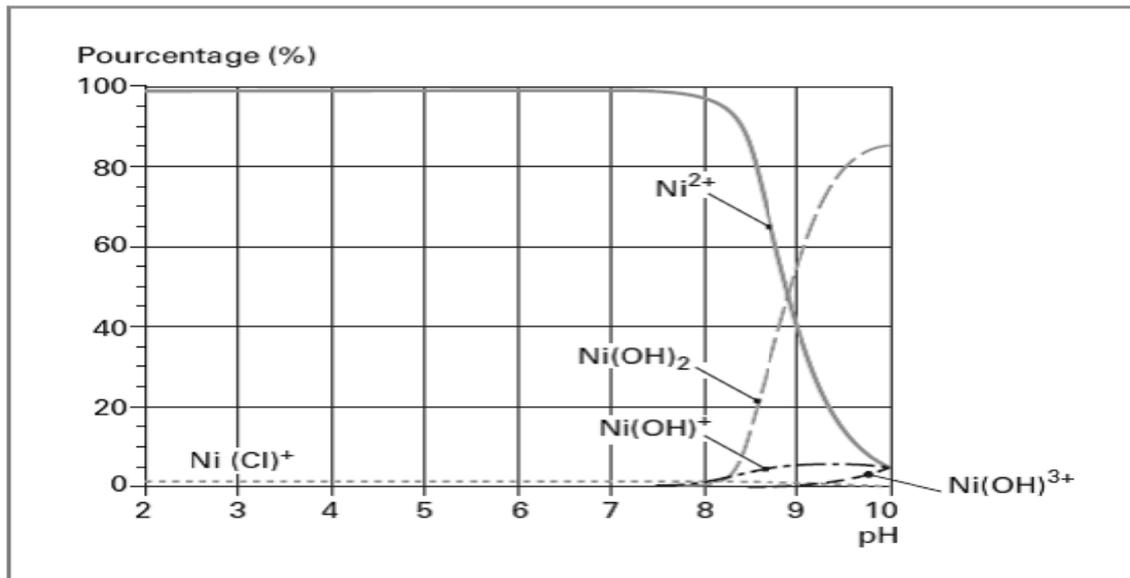


Figure I - 2 : Diagramme de spéciation du nickel, $C = 3.10^{-3} M$ à $25^{\circ}C$ et à force ionique nulle (Andrés et al , 2007)

I.2. Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non et constitue ainsi une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout. Aussi est-il clair que l'industrie soit responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux résiduaires. Tel objectif est devenu possible grâce aux techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds dans l'eau.

Dès les années 70, les techniques de récupération des métaux en solution ont pris un essor important par suite de la parution des premiers textes réglementaires. Peter et Ku (1985), Tels (1987), Crine et al. (1988), Lankford (1990), Verma et al (1993) ainsi que Peter et Shem, (1993) ont recensé et analysé ces diverses techniques regroupées en quatre grands domaines :

- Les procédés de transfert liquide – solide ;
- Les procédés de transfert liquide – liquide ;
- Les procédés de transfert membranaire ;
- Les procédés biologiques.

I.2.1. Procédés de transfert liquide – solide

Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation, flottation et filtration (Benefield et morgan, 1999). D'une façon générale, ces procédés de transfert liquide-solide sont relativement mal adaptés à un recyclage continu des métaux, mais ils ont, par contre, l'avantage d'être assez simple à conduire. Les travaux actuels visent à étendre leurs possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faibles possible de façon à satisfaire les spécifications d'épuration des eaux usées de plus en plus exigeantes.

I.2.1.1. La précipitation

La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide (Benefield et morgan, 1999) tels que la filtration, la sédimentation ou encore la flottation. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de sulfates ou de phosphates (Levasseur et al., 2005). Ce qui nécessite, l'ajout d'un réactif de précipitation afin de réaliser la transformation chimique souhaitée.

a) Précipitation aux hydroxydes

Selon Levasseur et al. (2005) la technique la plus couramment utilisée pour récupérer des métaux en solution (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn) consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles selon la réaction générale :



Tableau I – 3 : Produits de solubilité de quelques hydroxydes métalliques d'après Charlot, et concentrations résiduelles théoriques sous un pH de 10

Composés	pK _{OH}	Concentrations résiduelles (ppm)
Cd(OH) ₂	14,3	5,6.10 ⁻²
Co(OH) ₂	15,0	5,9.10 ⁻²
Fe(OH) ₂	16,3	2,7.10 ⁻⁴
Ni(OH) ₂	15,1	4,4.10 ⁻³
Pb(OH) ₂	19,8	3,0.10 ⁻⁷
Zn(OH) ₂	16,1	5,0.10 ⁻⁴

La quantité résiduelle en métal Mⁿ⁺ en solution est déterminée par le produit de solubilité pK_{OH} (Tableau I-3).

$$[M^{n+}] [OH^-]^n = 10^{-pK_{OH}} \quad (4)$$

$[M^{n+}]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations résiduelles des ions M^{n+} et OH^- respectivement pour les solutions diluées.

Dans la pratique, le phénomène est beaucoup plus complexe et des écarts très importants peuvent être observés entre la réalité industrielle et les estimations du tableau I-3.

Inconvénients

- Les procédés doivent être suivis par un traitement de finition.
- Génèrent beaucoup plus de boues.

Toutefois, ce procédé est largement utilisé industriellement et il servira de base de comparaison vis-à-vis des autres techniques de traitement des effluents liquides (Mirbagheri et Hosseini, 2004).

b) Précipitation aux carbonates

Selon Levasseur et al. (2005) en présence de carbonates, la plupart des métaux (Cd, Cr, Ni, Pb, Zn) forment des sels très peu solubles selon la réaction :



La solubilité des carbonates métalliques est donnée par leur produit de solubilité pK_{CO_3} (Tableau I-4) :

$$[M^{2+}] [CO_3^{2-}] = 10^{-pK_{CO_3}} \quad (6)$$

$[M^{2+}]$ et $[CO_3^{2-}]$ sont les concentrations résiduelles de M^{2+} et CO_3^{2-} respectivement pour les solutions diluées.

La comparaison du tableau I-4 avec le tableau I-3 montre que la solubilité des carbonates est largement inférieure à celle des hydroxydes.

En fait, l'acide carbonique est un acide faible dont la dissociation en CO_3^{2-} est loin d'être complète dans la gamme de pH utilisée en précipitation aux carbonates (Levasseur et al., 2005). C'est essentiellement la forme HCO_3^- qui prédomine entre pH 7,5 et 9,5. L'influence du pH est donc prépondérante.

La carbonatation permet en général d'obtenir une précipitation similaire à celle des hydroxydes tout en travaillant à un pH inférieur (9 au lieu de 10) (Baltpurvins et al 1996a). En pratique, elle permet de travailler dans une fourchette de pH de 8 à 9 et d'éviter ainsi une redissolution de certains métaux par excès de basicité.

Tableau I - 4 : Produits de solubilité de quelques carbonates métalliques d'après Charlot et concentration résiduelles théoriques sous un pH de 9 (carbonates de 0,1 mol/L)

Composés	pK _{CO3}	Concentrations résiduelles (ppm)
CdCO ₃	11,21	1,37.10 ⁻³
Hg ₂ CO ₃	6,44	1,70.10 ⁻²
MnCO ₃	10,65	2,45.10 ⁻⁵
NiCO ₃	6,85	1,64
PbCO ₃	12,84	5,96.10 ⁻⁶
ZnCO ₃	9,92	1,55.10 ⁻³

Inconvénient :

- Variabilité de la solubilité des carbonates d'un métal à l'autre ;
- Faible élimination du nickel en raison de la valeur assez élevée de la solubilité de carbonate de nickel.

Avantage :

- Les précipités de carbonates métalliques présentent généralement une meilleure cristallinité que leurs homologues hydroxydes (Baltpurvins et al 1996b) ;
- Facilité de récupération par filtration ou décantation «lit de sable» (Van Dijk et al., 1989) et (Schöller et al., 1987)

I.2.1.2. Cimentation

La cimentation ou dépôt oxydo-réducteur est une application particulière des réactions chimiques d'oxydoréduction. Un corps métallique noble, oxydé et dissous, est réduit par un autre corps métallique ajouté à la solution sous forme de suspension (Ku et Chen, 1992). Le premier corps se dépose après réduction sur les particules du second dont une partie dissoute passe en solution sous forme oxydée.

La cimentation peut être utilisée dans le traitement des effluents des ateliers de cuivrage chimique (fabrication des circuits imprimés, etc). Le cuivre qui est complexé par l'EDTA est récupéré sur des copeaux de fer (Ku et Chen, 1992).

Inconvénient :

- La technique ne permet pas d'atteindre à elle seule la norme des rejets (Leclerc et al., 1993) .

I.2.1.3. L'échange d'ions

Selon Dabraowski et al. (2004) ce procédé est surtout utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface, tel que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium ; ou originaires des industries électroniques et photographiques chargées en or ou en argent. Un échangeur d'ion est une résine ou matrice comportant à sa surface des ions déplaçables de même charge que l'ion que l'on désire éliminer.

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate) sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels (Schmidt et al., 1993). Ce sont ces groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion (Mondal et Das, 2004). On distingue ainsi les fonctions :

- SO_3^- qui caractérise une résine cationique fortement acide ;
- CO_2^- qui caractérise une résine cationique faiblement acide ;
- NR_3^+ qui caractérise une résine anionique fortement basique ;
- NR_2H^+ et NRH_2^+ qui caractérise une résine anionique faiblement basique.

Le transfert des ions présents en solution vers la résine résulte d'un échange avec des cations Na^+ ou H^+ (pour une résine cationique) ou des anions Cl^- ou OH^- (pour une résine anionique) (Juang et al., 2003). Ces résines sont utilisées comme des procédés finisseurs situés en aval d'opération de dégrossissement tel que la précipitation (Lin et al., 2000).

Ainsi, les seules résines capables de réaliser une élimination sélective des métaux lourds sont des résines chélatantes qui, par leur groupement fonctionnel complexant, présentent une affinité particulière vis-à-vis de ces métaux (Mazidji et al., 1992), (Schmidt et al., 1993) et (Uchiumi et al. 1993).

Tableau I – 5 : capacité de fixation de quelques résines échangeuses d'ions (Röhrlich et al., 1990).

Résines	Métal	Capacité (g/Kg)/(mol/Kg)	Concentration (mol/L)	Référence
Lewatit	Hg	350-570/ 2,8	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Götzelmann
Lewatit	Ni	165/ 2,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Kauczor
Lewatit	Cu	54-180/ 2,8	-	Kauczor
Doullite ES346	Cu	110/ 1,75	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Loureiro et al

Inconvénients :

Selon Mondal et Das, (2004) ; Juang et al., (2003) ; Schmidt et al., (1993) et Lin et al., (2000) leur utilisation est limitée par :

- La présence de matières organiques telles que les phénols qui peuvent empoisonner la résine ;
- La compétition entre différents cations : les métaux lourds et les alcalino-terreux ;
- La présence de métaux sous forme anionique (arséniate, arsénite,...) ou sous forme complexé ;
- La présence de métaux tels le mercure et le cadmium qui sont par la suite difficiles à récupérer sélectivement et simultanément.

I.2.1.4. L'électrolyse

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si l'on applique aux bornes de cet ensemble une différence de potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique (Laforest et al., 2010).

Sous l'influence du champ électrique, les anions migrent vers l'anode tandis que les cations métalliques se dirigent vers la cathode (Andrès et al., 2007) .

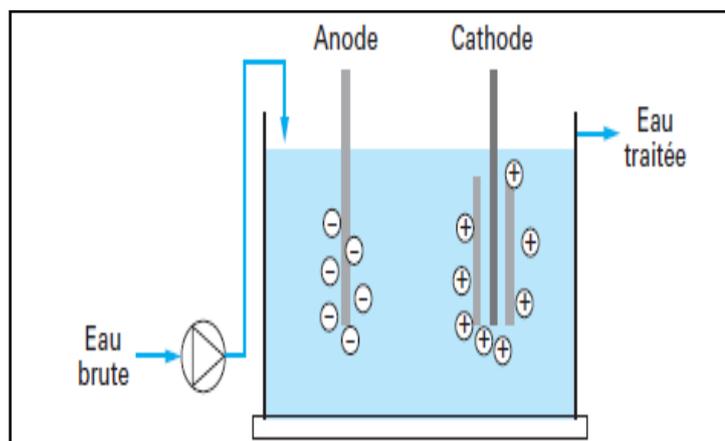


Figure I - 3 : Schéma d'une cellule électrolytique simple. (Andrès et al., 2007)

Une fois arrivés en cathodes, les cations métalliques sont réduits en gagnant des électrons, et forment ainsi des dépôts métalliques solides (Andrès et al., 2007):



Souvent la solution métallique à traiter contient des impuretés sous forme d'électrolytes, causant ainsi une séparation moins efficace et donc un mauvais rendement du procédé simple (Djedidi et al., 2005). Pour surmonter ce problème on associe parfois à la cellule d'électrolyse une membrane permselective ne permettant le passage que des ions métalliques désirés (Meunier et al., 2004).

En fin, Il est important de signaler que cette technique ne permet pas d'atteindre les normes de rejets imposés par la réglementation ; mais elle reste un complément pour des techniques plus efficaces (Lai et Lin, 2006).

I.2.1.5. L'adsorption

L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requière la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat ; au bout d'un certain temps de contact l'adsorbant retient à sa surface les ions métalliques ; la rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ioniques, complexation ou encore précipitation à la surface (wingenfelder et al., 2005).

Les adsorbants utilisés industriellement pour l'adsorption des métaux lourds sont : le charbon actif, les oxydes et hydroxydes métalliques (alumine activée, oxyde de fer, hydroxydes d'aluminium,...), ainsi que certaines zéolites (Inglezakis & Grigoropoulou, 2004).

Le recours à la biosorption ces dernières années est de plus en plus marqué. Il s'agit d'une adsorption sur des supports d'origines biologiques (biomasse ou biopolymères). Les nombreuses études faites dans le domaine sont favorisées par les bonnes capacités épuratoires, le faible coût, et la disponibilité de ces biosorbants (Demirbas, 2008).

I.2.1.6. La coagulation-floculation

Selon Crini et al. (2009), dans des eaux turbides, les colloïdes et particules forment entre elles et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes du système le rendant, ainsi instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floccs facilement et rapidement décantables.

Le procédé de coagulation floculation est inspiré du phénomène décrit ci-dessus. Il est utilisé à fin de piéger les matières en suspension (colloïdales ou particulières) d'une eau pour qu'elles puissent y être séparées mécaniquement par une simple décantation.

Les coagulants généralement utilisés sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium, qui permettent de neutraliser les charges de surface des matières en suspension, et donc de déstabiliser le système. Parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaines argiles, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement

chargées. Sont aussi utilisés des polymères organiques, poly-ioniques ou neutres comme flocculant à l'exemple de l'amidon ou du chitosane (Roussy et al., 2005).

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liées aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides flocculés (Bradl, 2005).

I.2.2. Procédés de transfert liquid-liquide

I.2.2.1. Extraction par solvant

Selon Silva et al. (2005) l'extraction par solvants, est une technique très employée en hydrométallurgie.

- **Les membranes liquides**

Les techniques de séparation par membrane liquides sont issues du domaine de l'extraction par solvant (Silva et al., 2005). Comme la plupart de ces procédés, il s'agit donc, à nouveau, de techniques de concentration et de recyclage et non de technique d'épuration d'eaux usées. Un procédé à membrane liquide est fondamentalement constitué de trois phases liquides (Draxler et al., 1987).

- Une première phase aqueuse que constitue l'eau dont on veut extraire les métaux ;
- Une seconde phase aqueuse présentant une plus grande affinité pour les métaux (par exemple contenant des échangeurs d'ions liquides) et vers laquelle le transfert des cations métalliques va s'effectuer ;
- Une phase organique insoluble dans l'eau et assurant la séparation entre les deux phases aqueuses.

I.2.3. Procédés de transfert membranaires

Ces techniques mettent en œuvre un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane. Moyennant certaines précautions, le métal accumulé dans la phase liquide réceptrice peut être recyclé, tel quel, en continu dans le procédé (Belkhouche et al., 2005). Les techniques d'échange membranaire sont relativement jeunes. Leur développement industriel est cependant très rapide sous le double de l'essor pris par les technologies propres et de l'amélioration constante de la qualité des membranes.

Selon Maurel (1975), la membrane joue un rôle important, car elle assure à la fois la séparation physique des deux phases liquides et le contrôle du transfert sélectif des métaux entre ces deux phases.

Selon Ben Frarès et al. (2005) ; Dipalma et al. (2003) et Lin et al. (2004) les techniques d'échange membranaire se différencient par la nature et la sélectivité de la membrane mais aussi par la nature du potentiel moteur qui assure le transfert liquide-liquide :

- **La filtration classique** dont l'échelle caractéristique est comprise entre 10 μm et plusieurs centaines de μm (particules solides obtenue, par exemple, par coagulation-floculation) ;
- **La microfiltration** dont l'échelle caractéristique est comprise entre 0,1 et 10 μm (particule colloïdales) ;
- **L'ultrafiltration** dont l'échelle caractéristique est comprise entre 10^{-3} et 0,1 μm (molécule de poids moléculaire élevé) ;
- **La filtration à l'échelle moléculaire (osmose inverse, dialyse,...)** dont les échelles caractéristiques se situent toutes en dessous de 10^{-3} μm (10Å) (Andrés et al., 2007).

I.2.4. Procédés biologiques

I.2.4.1. La bioremédiation

La bio-remédiation est assimilée à toute technique utilisant les organismes vivants pour épurer des eaux chargées en métaux lourds : Parmi ces techniques on peut citer :

- a) **La biosorption** : elle implique la participation de la biomasse (vivante ou non) dans le piégeage des métaux lourds (Couillard et Mercier, 1992). Les mécanismes pouvant être impliqués, en plus de l'adsorption en surface déjà citée, sont :
 - **Accumulation intracellulaire** : elle se fait grâce au transport, à travers la paroi et la membrane plasmique, des métaux et métalloïdes non essentiels pour la bactérie vers le milieu intracellulaire, où ils sont neutralisés en composés organométalliques par des ligands comme les métallothionéines (Kim et Kang, 2006).
 - **Bio-précipitation** : c'est une précipitation des métaux en solution à l'aide de métabolites anioniques produit par le métabolisme de certains microorganismes. Une bactérie du genre *Citrobacter sp.* est capable d'accumuler de grands volumes d'uranium, de nickel, et de zirconium par formation de phosphates métalliques (Kim & Kang, 2006).
 - **Interaction extracellulaire** : dans ce cas, le microorganisme produit à l'extérieur de la cellule, des Substances Polymériques Extracellulaires (EPS) caractérisés par leurs hauts poids moléculaires et leurs charges négatives qu'ils portent. Ces polymères polyanioniques possèdent ainsi une bonne affinité aux métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et le Zinc permettant ainsi leur fixation dans la matrice exo-polymériques (Pal et Paul, 2008).
- b) **La phytoremédiation** : elle est définie comme étant la dépollution de sites ou d'eaux chargés en contaminants, ici, métalliques en les éliminant complètement ou en les rendant inoffensifs. Cette technologie est utilisée beaucoup plus pour restituer des sols pollués, mais aussi pour décontaminer certains cours d'eau et certains lacs ou marécages (Peng et al., 2009).

Différents modes de phytoremédiation ont été identifiés : *la phytoextraction* qui est l'élimination des métaux par la plante en les concentrant dans ses parties récol-

tables ; *la rhizofiltration* qui consiste en l'absorption des liquides pollués par les racines et *la phytostabilisation* où la plante immobilise les métaux dans le sol en les rendant non biodisponibles (Pulford & Watson, 2003).

Plusieurs études citent l'existence d'espèces végétales qualifiées d'hyper accumulatrices de métaux lourds. Celles-ci accumulent jusqu'à 100 fois les quantités présentes dans les espèces non accumulatrices. January et al., (2008) a exploré avec son équipe l'efficacité de l'espèce *Helianthus annuus* pour l'élimination de plusieurs métaux à la fois et dans des conditions hydroponiques (cultures sans terres avec apport de solutions nutritives). Les résultats ont montré un effet hyper accumulateur pour l'arsenic, le cadmium et le nickel.

Nous constatons, que les techniques employées pour récupérer les métaux lourds en solution sont diverses, car toutes les techniques ne conviennent pas à tous les cas et ne satisfont pas toutes les obligations des règlements, ainsi, selon Kurniawan et al. (2006).

- Pour potabiliser des eaux métallifères (souterraines par exemple), il convient d'utiliser des techniques pouvant réduire de faibles concentrations (50 mg/L et moins) à l'ordre du milligramme, à savoir, l'électrodialyse ou l'osmose inverse.
- Pour les eaux usées métallifères qui sont généralement trop chargées (80 à 1000mg/L), d'autres techniques telles que la précipitation, l'échange d'ions ou l'adsorption sont utilisées.

Malgré ces différences entre les performances des techniques, celle-ci sont toujours efficaces et donnent de bons rendement d'élimination, qu'il faut associer au rendement économique pour une application industrielle.

Toutefois, pour s'assurer de l'applicabilité d'une technique à l'échelle industrielle, celle-ci doit satisfaire, en plus des exigences techniques liées à la qualité des eaux traitées, des exigences économiques assurant le traitement avec des coûts minimales.

L'adsorption, en tant que technique d'épuration, occupe une bonne place parmi les techniques précitées, et ce grâce aux avantages suivants (Kurniawan et al., 2006).

- L'efficacité d'élimination pour les grandes ou les faibles concentrations ;
- La possibilité d'utiliser des adsorbants à faible coût.
- Minimisation des boues générées par le procédé, dans le cas où l'adsorbant est réutilisable.

CHAPITRE II

LES ARGILES

Les minéraux argileux sont des silicates en feuillets (phyllosilicates) d'aluminium plus ou moins hydratés sous la forme de particules fines de l'ordre du micromètre (μm) (Besq et al., 2003).

Dans le milieu naturel, ils sont par exemple, des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche; le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu (Besq et al., 2003). Le processus de formation des minéraux argileux conditionne alors la morphologie et la taille des particules ainsi que leur structure et leur composition chimique. Selon Chauvel et Monnier (1953) cette structure en feuillet et la composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico-chimiques d'intérêt commercial « surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC), capacité de sorption, potentiel de gonflement, plasticité, etc. ».

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de "*bentonite*". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés (Laribi et al., 2005).

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées) (Jozja, 2003), pour la stabilité des forages de fait, de ses propriétés rhéologiques (Besq, 2000) ainsi que le confinement des métaux lourds dans le traitement des eaux contaminées par ces dernières (Hajjaji et El Arfaoui, 2009). Tel est l'objectif de ce présent travail.

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, la structure et les propriétés des matériaux argileux en général afin de mieux distinguer les spécificités des smectites ainsi que la montmorillonite.

II.1. Structure et classification des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par empilements de feuillets bidimensionnels silicatés tétraédriques condensés avec des octaèdres d'oxyde métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Ainsi, les différents groupes de minéraux argileux sont distingués par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (figure II-1).

Selon Caillère et al (1981) l'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique.

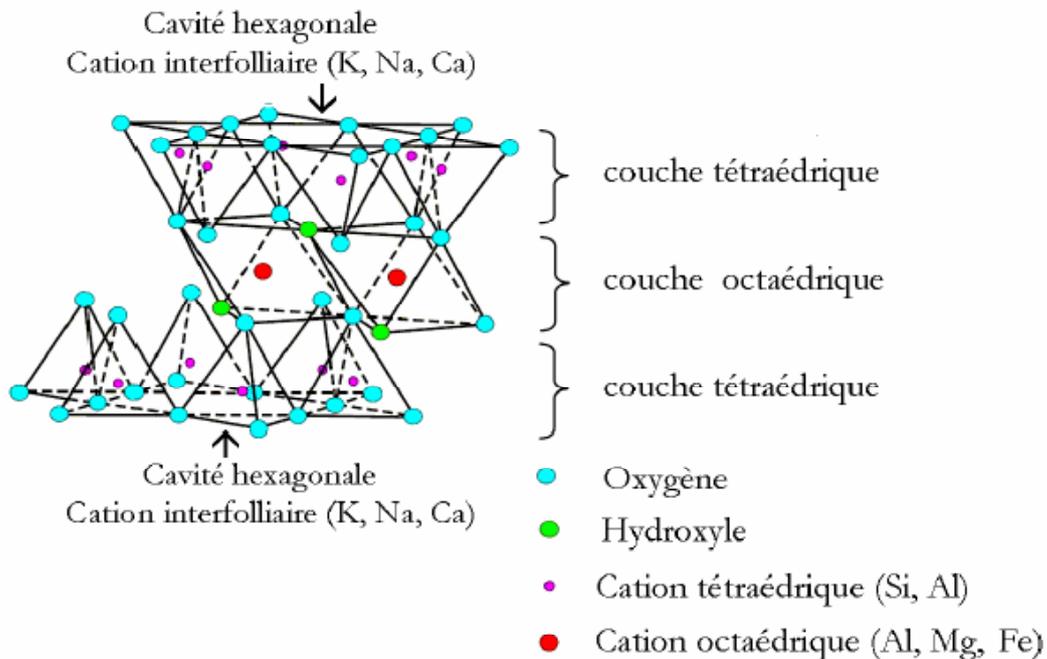


Figure II-1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Luckham et Rossi, 1999).

Selon Luckham et Rossi (1999), ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace *interfoliaire*. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique* (Laribi et al., 2005). Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique* (Laribi et al., 2005). Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} , ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$) (Caillère et al., 1981). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

II.1.1. Classification des argiles

Selon Dion P. (1998), il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes

a) Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å (figure II-2). Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type kaolinite (Pédro, 1994) et les familles voisines dickite, nacrite et halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides (figure II-6). Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

- b) **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type smectites (figure II-3) et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.
- c) **Minéraux à 14 Å** : Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. La structure consiste en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite, $Mg(OH)_2$, avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:1 (figure II-4). Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite.
- d) **Minéraux interstratifiés** : Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents (figure II-5). Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica et l'illite-montmorillonite.

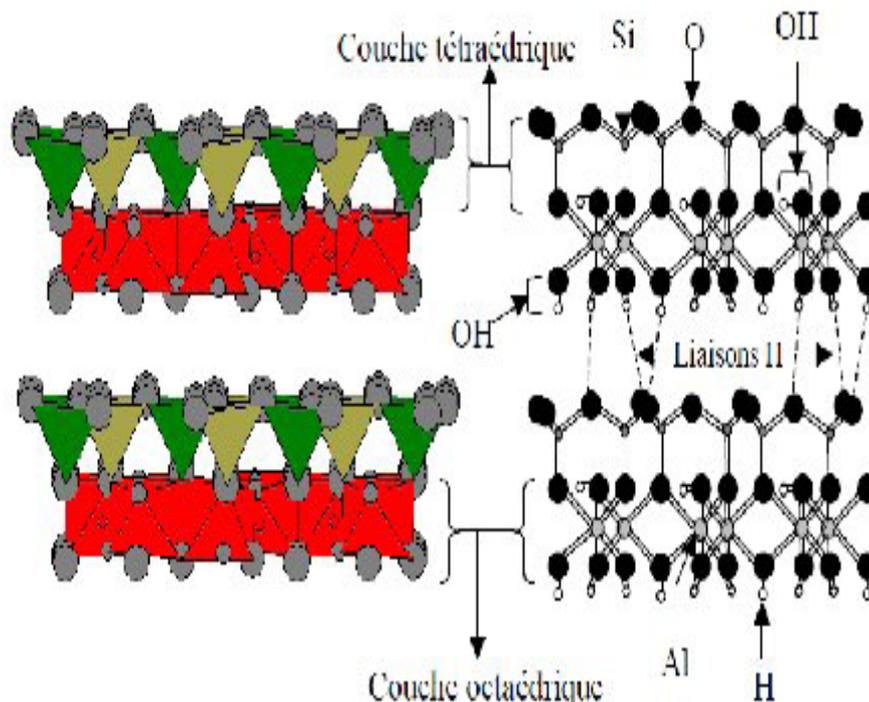


Figure II-2 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1. (Dion P, 1998).

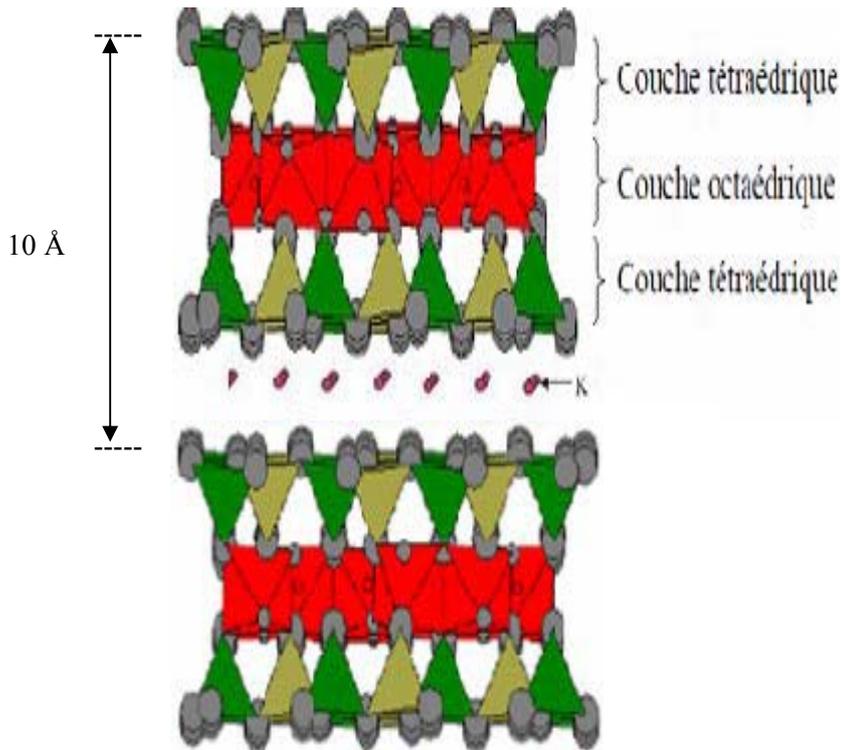


Figure II-3 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 :1 (Dion P, 1998).

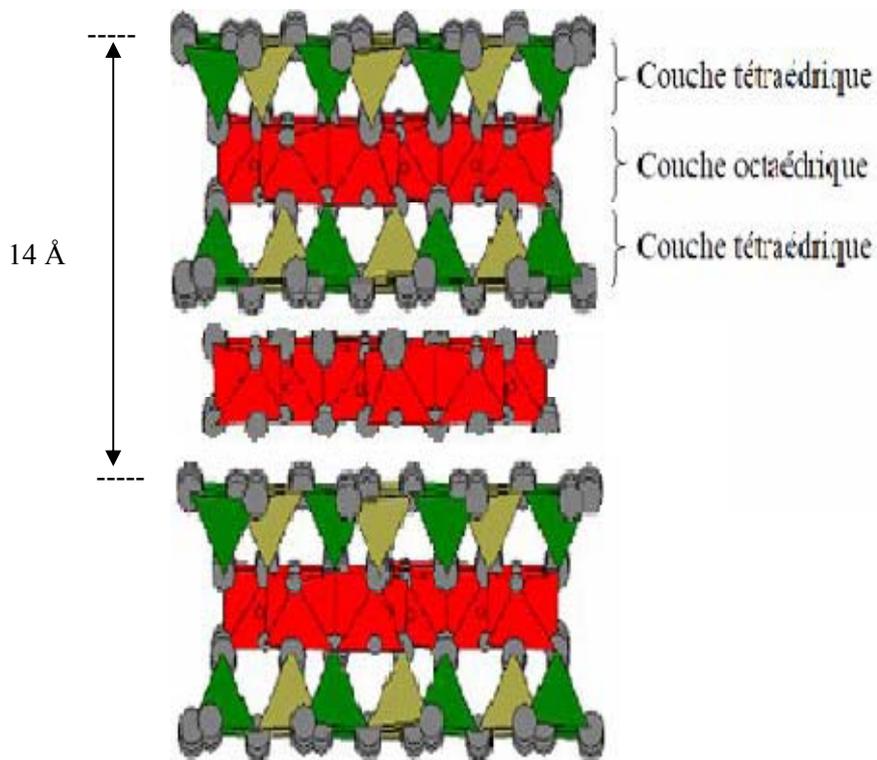


Figure II-4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1 :1 (Dion P, 1998).

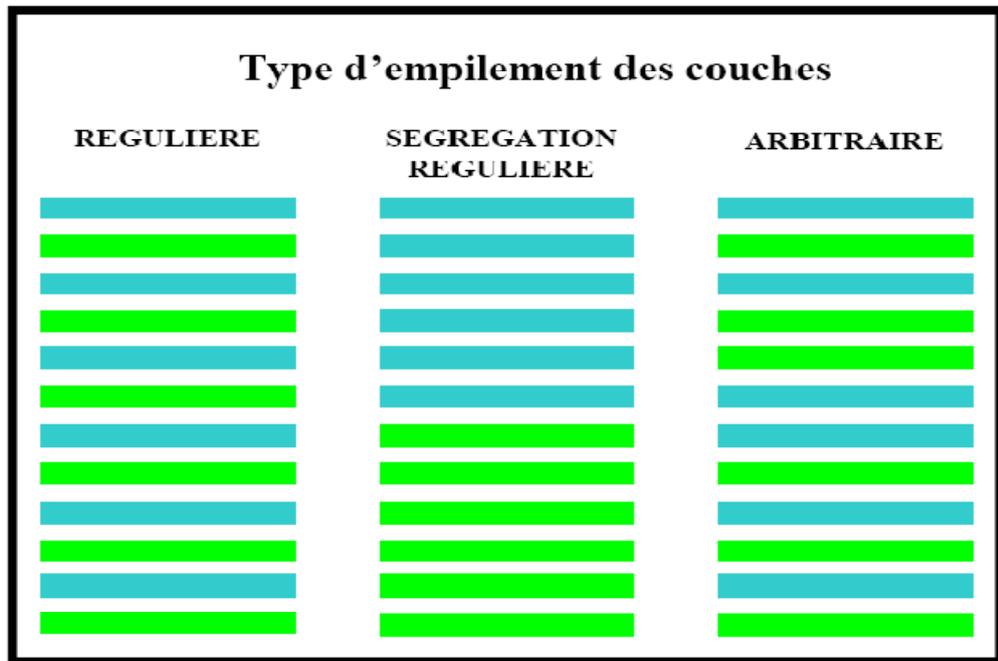


Figure II-5 : Structure des minéraux interstratifiées (Dion P, 1998).

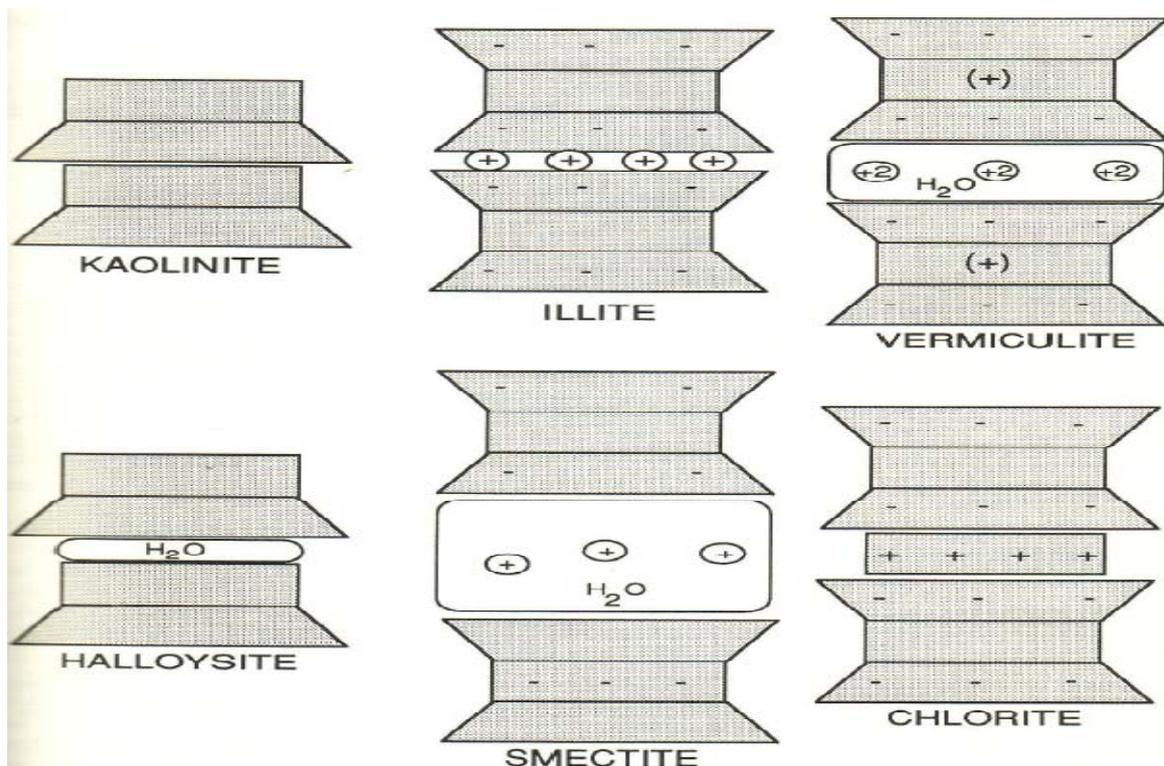


Figure II-6 : Structures communes des argiles phylliteuses trouvées dans les sols, schématisées avec les feuillets de tétraèdres et octaèdres. Les positions usuelles des charges des structures et des cations échangeables sont indiquées par les signes – et + respectivement

II.1.2. Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constituées par une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques (figure II-7). La constitution minéralogique la plus importante de cette famille est la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite (Jozja, 2003). Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns (Luckham et Rossi, 1999).

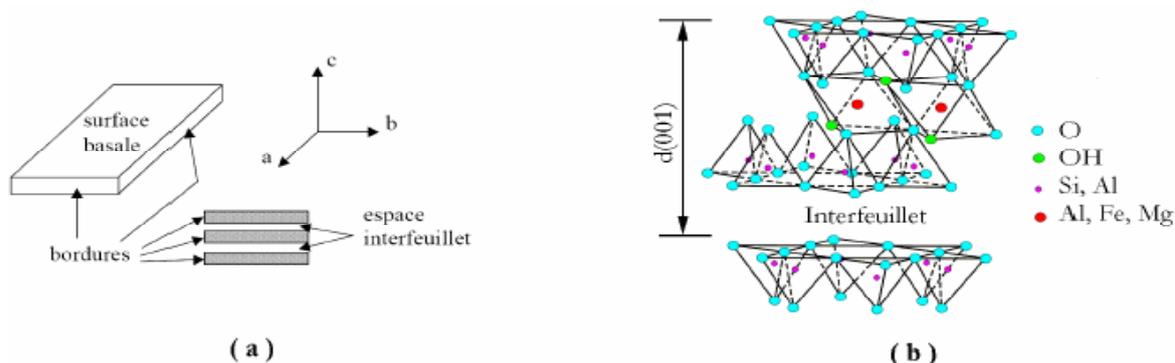


Figure II-7 : **a)** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets (Viallis-Terrisse, 2000). **b)** Représentation schématique (Luckham et Rossi, 1999) de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type « jeu de cartes » (figure II-7a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillelet associé est d'environ 14\AA (Viallis-Terrisse, 2000). La charge élevée de ces argiles due essentiellement à la substitution isomorphique cationique dans les couches octaédriques (Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+}) et/ou dans les couches tétraédriques (Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}) (figure II-7b), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé (Tombacz et al., 2004). Cette charge est donc permanente, négative et dépendante de pH.

Ainsi, des cations compensateurs viennent se loger dans l'espace interfoliaire afin de combler le déficit de charge (Tombacz et al., 2004). Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire (figure II-8), et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative (Montes-H et al., 2005). Cette possibilité de "gonflement" conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argiles gonflantes".

La montmorillonite est une argile dioctaédrique (Luckham et Rossi, 1999). L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15% du silicium dans les couches tétraédriques.

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites (Hajjaji et El Arfaoui, 2009).

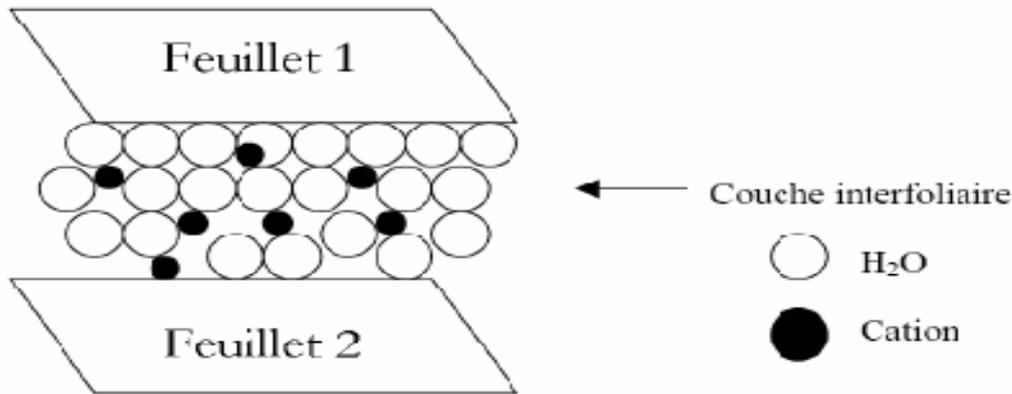


Figure II-8 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés (Jozja, 2003).

II.1.3. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux (Besq, 2003), qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite (Besq, 2003); cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hamman Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al., 1988).

II.1.3.1. Rétention des métaux par les bentonites

La grande capacité d'échange cationique des bentonites (montmorillonite) qui est de 80 à 150 meq/100g (Besq et al., 2003) ainsi que leur grand pouvoir gonflant leur confèrent une capacité de confinement importante des métaux lourds.

Les phyllosilicates, en particulier les montmorillonites présentes deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions en solution.

Le premier type correspond aux sites d'échange présent sur les surfaces basales d'une densité de (80 à 120 meq/100g) (Tombacz et al., 2004). Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupement hydroxyles de type silanol ($\equiv\text{SiOH}$) et aluminol ($\equiv\text{AlOH}$) (Bradbury et Baeyens, 1997).

La densité de sites de bordure est généralement comprise entre 2 et 5 sites/nm². Bradbury et Baeyens, Avena et De Pauli et Tombacz et al ont signalé que pour les montmorillonites, les densités de sites de bordure sont environ 10 à 20 fois inférieures à celles des sites d'échange (Bradbury et Baeyens, 1997), (Avena et De Pauli, 1998) et (Tombacz et al., 2004). La figure II-9 présente schématiquement les deux principaux types de sites d'adsorption présents à la surface d'un phyllosilicate présentant une charge structurale négative permanente.

II.2. Les modèles de sorption

Les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément :

- L'échange ionique, qui correspond en fait à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte sur les sites d'échange (Viallis-Terrisse, 2000). Ce mécanisme, qualifié de non spécifique, est majoritaire à faible pH et pour des forces ionique relativement faible ($I < 0,1$ M) (Sigg et al., 2001). La majorité des données de sorption obtenues pour des cations monovalents, tel que le sodium, le césium ... est généralement interprétée grâce à ce seul processus (Besq et al., 3003).
- La complexation de surface, fortement dépendante du pH, correspond à une adsorption spécifique en bordures des feuillet (Sigg et al., 2001). La majorité des données de sorption des cations di et trivalents sur les matériaux argileux est interprétée en faisant intervenir simultanément les deux mécanismes.

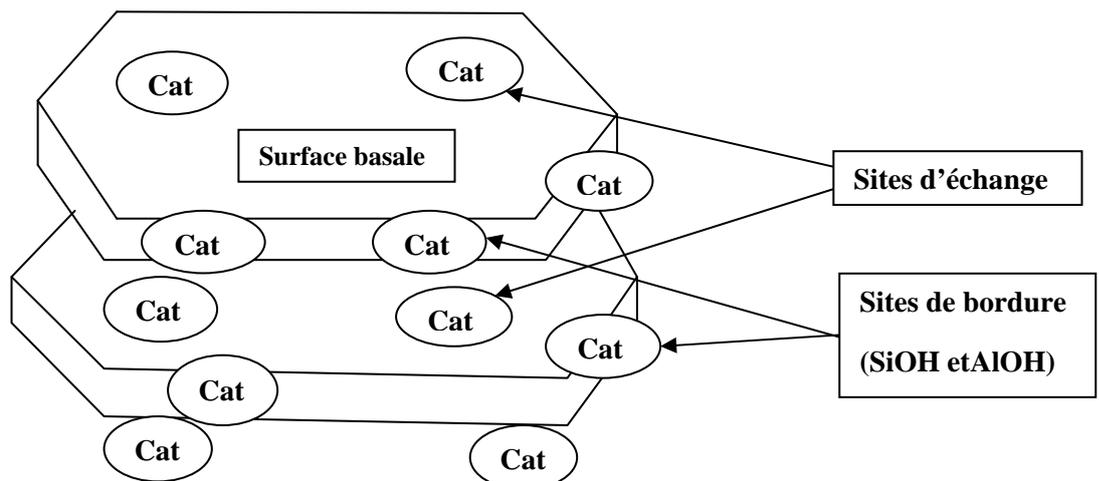


Figure II-9 : sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.

II.2.1. Les modèles de complexation de surface

Selon Marchat, (2005), les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories.

- Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne.
- Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (figure II-10).

De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voir covalente (Marchat, 2005).

Dorénavant, l'importance relative des deux mécanismes de sorption dépend de la composition chimique de la solution.

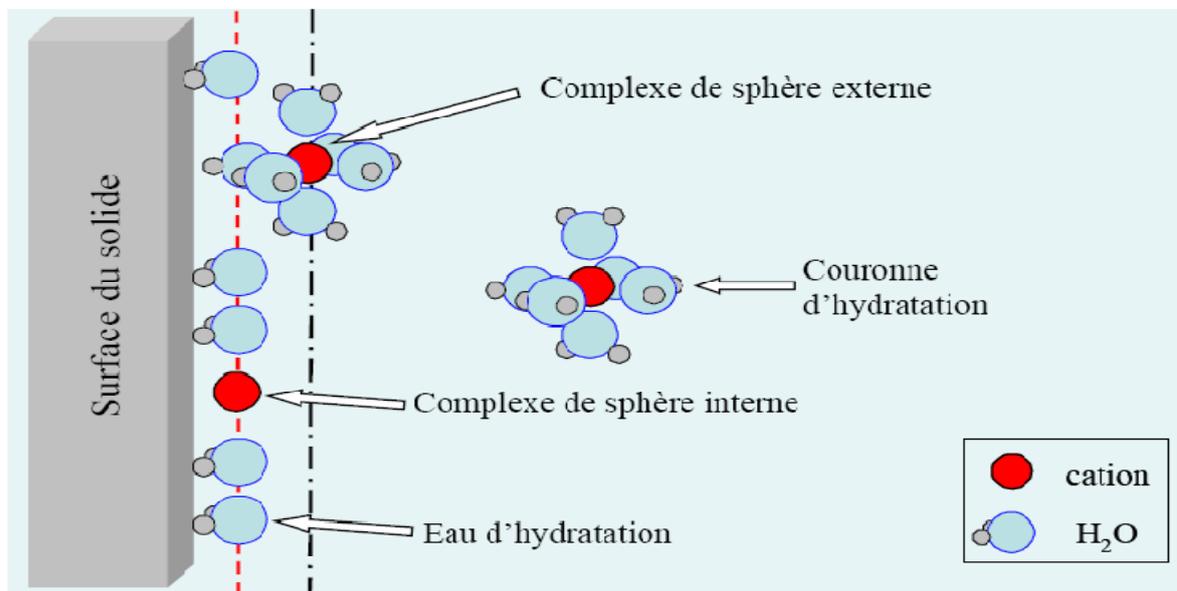


Figure II-10 : Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe" à l'interface solide-solution (Marchat A, 2005).

La description et les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. Les substitutions et l'état d'empilement des feuillets sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface des minéraux argileux. La plus importante de ces propriétés est la capacité d'adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact. Cette adsorption peut être de type moléculaire (complexe de surface) ou de type macroscopique (échangeur d'ions). Quel que soit le modèle utilisé pour interpréter les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques en solution sur les minéraux argileux, il apparaît que les surfaces basales et latérales de plaquettes argileuses interviennent à la fois.

II.3. Caractéristiques générales de l'adsorption à l'interface liquide/solide

II.3.1. Définition de l'adsorption

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption (Inglezakis & Grigoropoulou, 2004).

Par ailleurs, la description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales (Inglezakis & Grigoropoulou, 2004) :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (désorption).

II.3.2. Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié (Wingenfelder et al., 2005). Une représentation simple peut se faire par trois modèles (Errais, 2011).

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation assez fréquente rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces interfoliaires accessibles).
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

Cependant, notre étude se concentra sur le modèle basé sur la composition des milieux, caractérisé par le modèle de cinétique du premier et second ordre.

II.3.2.1. Modèle réversible du premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible (Calvet, R., 2003). Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (8)$$

q_e et q_t capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.
 k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (8) donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

II.3.2.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Selon Ho et McKay, (1998) ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Travis et al., 1981). Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

L'intégration de l'équation(10) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

k_2 : constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$).

q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t

II.3.3. Modélisation de l'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes (Edeline. F, 1998).

Soit :

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

$q_e = \frac{X}{m}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e : concentration d'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

En général, la concentration de l'adsorbant retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante (Limousin et al., 2007):

(12)

Avec :

V : volume de la solution (L) ;

m: Masse d'adsorbant (g) ;

 C_0 : concentration initiale de l'adsorbant mg/L; C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant mg/L.

II.3.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

II.3.3.1.1. Notion et types d'isothermes d'adsorption

Au bout d'un équilibre d'adsorption, les espèces du soluté qui reste en solution (non adsorbées) sont en équilibre avec les espèces adsorbées à la surface du solide. La représentation de ces points d'équilibre à température constante peut être faite grâce aux isothermes d'adsorption. Dans une isotherme d'adsorption, on représente les quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté (Dechow, 1989). Il en résulte différents types d'isothermes, de forme caractéristique du système adsorbant-adsorbant. Ces différents types sont au nombre de cinq et sont représentés par la Figure II - 11 (Do, 1998):

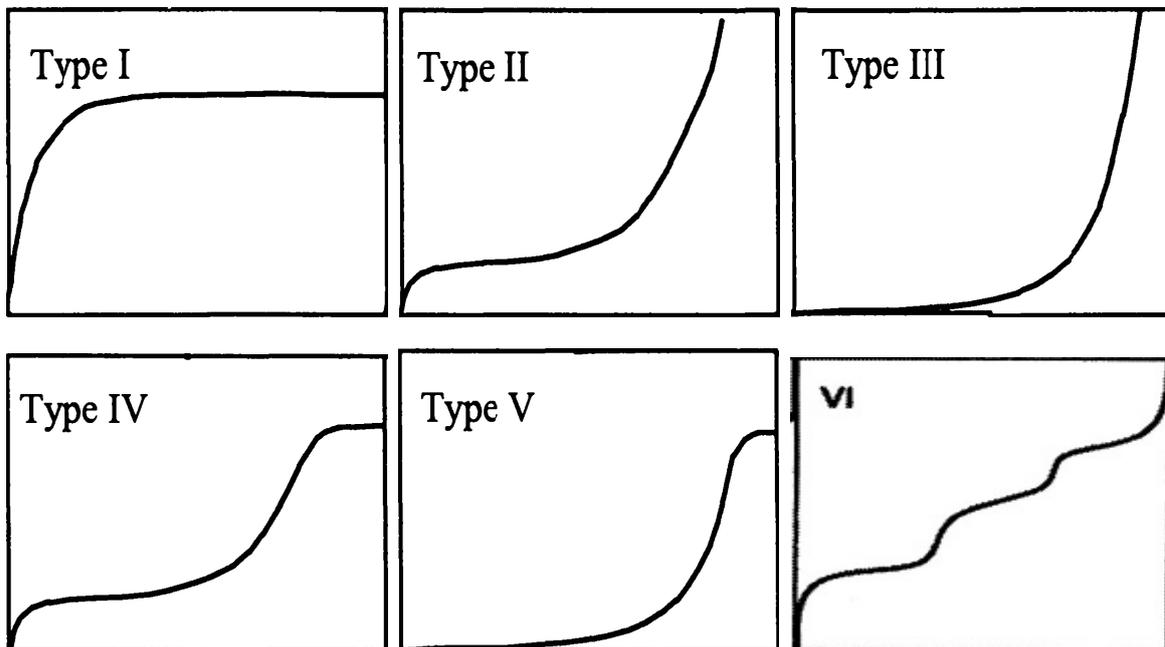


Figure II - 11 : Différentes formes des isothermes d'adsorption (Do, 1998) et (Keller & Staud, 2005)

L'isotherme de type I : appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux.

L'isotherme de type II : caractérise l'adsorption du nitrogène sur plusieurs solides, elle est souvent exploitée pour la déduction de la surface spécifique d'un solide par la méthode de B.E.T. ; l'adsorption peut être en monocouche ou multicouche.

L'isotherme de type III : caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du charbon. À des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores.

L'isotherme de type IV et V : décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat. Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (isotherme de type VI), où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures. Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium (Keller & Staudt, 2005).

II.3.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

1) Le modèle simple de Langmuir :

Selon Langmuir (1915), à l'équilibre, on retrouve une équation, telle

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (13)$$

q_e est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Les paramètres q_m (mg/g ou mmol/g) et K_L (L.mg⁻¹ ou L.mmol⁻¹) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (13) en C_e/q_e en fonction de C_e permettent de déterminer q_m et K_L (Zhou et al., 1998).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (14)$$

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante (Sljivic et al., 2009) :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (15)$$

C_0 : la concentration initiale en métal dans la solution (mg/L)

$R_L = 0$: il est irréversible

$0 < R_L < 1$: favorable

$R_L = 1$: linéaire

$R_L > 1$: non favorable

2) Le modèle simple de Freundlich :

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) ; le modèle est empirique, basé sur la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration résiduelle du soluté C_e , selon la relation suivante (Limousin et al., 2007) :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (16)$$

K_f ($L \cdot g^{-1}$) et $1/n_f$ (sans dimension) étant deux constantes ($1/n_f < 1$).

K_f est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale et $1/n_f$ est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (16) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_f et $1/n_f$ (Zhou et al., 1998).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (17)$$

3) Modèle de Redlich-Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et Freundlich. Selon Hinz, (2007) ; Choy et al., (2004) ; Ozkaya, (2006) ; Srivastava et al., (2006) ; Karadag, (2007) ; Limousin et al., (2007) ; Hamdaoui et Naffrechoux, (2007b) ; Ncibi, (2007) ; Kumar et al., (2007) ; Gimbert et al., (2008) ; Sing et al., (2008) cité par Almardini, (Almardini. F, 2008), ce modèle peut s'appliquer sur une large gamme de concentration.

Dans la publication initiale de Redlich et Peterson (1959), le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide selon Hinz (2001) et Limousin et al (2007), (Almardini. F, 2008) est de la forme :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^{n_f}} \quad (18)$$

K_L : constante de Langmuir (en $L \cdot mg^{-1}$)

n_f : coefficient (de type "n_f" de Freundlich) compris entre 0 et 1

q_m : capacité d'adsorption maximale de modèle de Langmuir (mg/g)

La linéarisation possible est :

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{K_L^{(n_f-1)}}{q_m} C_e^{n_f} \quad (19)$$

4) Modèle de Langmuir-Freundlich

Un autre modèle combinant le modèle de Langmuir et Freundlich cité dans la littérature sous l'appellation « Langmuir-Freundlich ».

A noter que ce modèle est cité par Limousin *et al.* (2007) sous une forme :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e^{n_f}}{1 + (K_L C_e)^{n_f}} \quad (20)$$

La linéarisation possible est :

$$\frac{q_m}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e^{n_f}} + \frac{1}{K_L} \quad (21)$$

5) Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Selon Chirour, (1981), ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante (Chitour, 1981):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (22)$$

C : concentration au temps t (mg/L)

C_0 : concentration initiale (mg/L).

q_t : capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

K_B : constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (22) en $C/q_e(C_0 - C)$ en fonction de C/C_0 permettent de déterminer le K_B et q_m (Chitour, 1981).

$$\frac{C}{q_e (C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{K_B - 1}{q_m K_B} \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (23)$$

CHAPITRE III

CHITINE ET CHITOSANE

En 1811, le Pr. Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses acides. Une douzaine d'année plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "*kitos*" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de celle-ci. La substance, résultante du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, seulement en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler (Jaouen, 1994).

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, la production industrielle et divers utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation, en particulier dans le cadre de protection de l'environnement de fait de leur abondance est leur propriétés intéressantes (floculation et biodégradabilité (Roussy, 2005)).

III.1. Sources de la chitine et du chitosane

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant dans la nature après la cellulose (Rinaudo, 2006). Elle est présentée principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Associée à des protéines, la chitine contribue à la cohésion des différentes couches qui constituent la coquille des mollusques ou la carapace des arthropodes (Tolaimate et al., 2003).

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

Tableau III-1 : Sources potentielles de chitine (Tolaimate et al., 2003).

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

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

Le chitosane, dérivé de la chitine, est retrouvé naturellement dans la paroi des zygomycètes, la paroi de certaines algues vertes et, de façon temporaire, dans la carapace d'arthropodes lors de leur mue (Crini et al., 2009). Néanmoins, la principale source de chitosane demeure la chitine que l'on traite chimiquement par hydrolyse basique (désacétylation).

III.2. Structure de la chitine et du chitosane

La chitine est un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétyl-glucosamines liées entre elles par des liens glycosidiques de type β (1 \rightarrow 4). Le chitosane est un enchaînement de monomères β -D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique (1 \rightarrow 4) (Crini et al., 2009). En fait, le terme chitosane est donné à tout copolymère formé d'unités constitutives N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, dont le degré d'acétylation est inférieur à 50 % (Shahidi et Abuzaytoun, 2005).

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

Les termes chitine et chitosane sont fréquemment utilisés dans la littérature, mais aucun des deux termes ne représente une structure chimique unique. En fait, il n'y a pas vraiment de frontière structurale fixe entre les deux composés. Il s'agit plutôt d'un ensemble de différents copolymères d'unités N-acétyl-D-glucosamine et d'unités D-glucosamine, où le chitosane se distingue par sa solubilité en solutions aqueuses d'acides dilués (Crini et al., 2009). On définit ainsi chaque copolymère par un degré de désacétylation (DDA), qui représente la proportion d'unités amine D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Cette valeur détermine également la limite de solubilité de ce polymère dans les solutions acides diluées ($2 < \text{pH} < 6$). Le DDA est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, la charge globale et la réactivité et les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture et la résistance à la traction (Rinaudo, 2006). Il influence également les propriétés biologiques (Chatelet *et al.*, 2001) comme la biocompatibilité et la biodégradabilité.

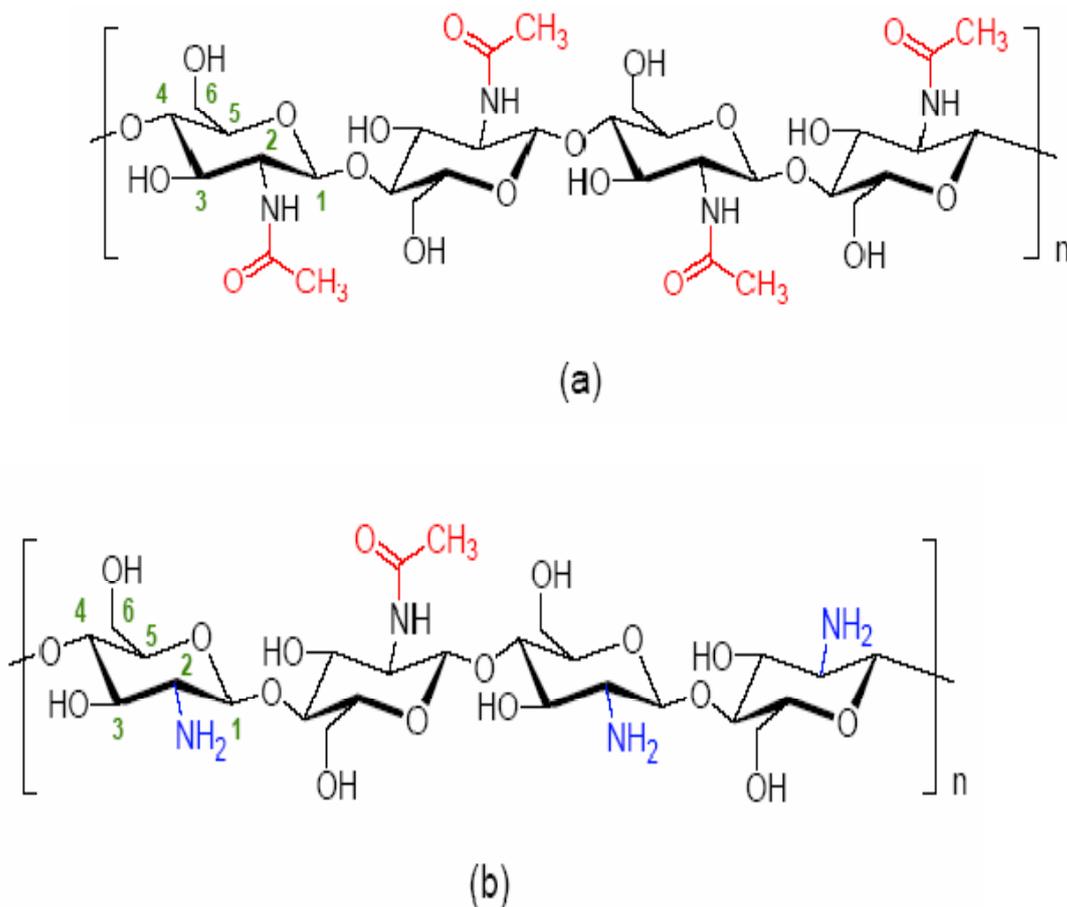


Figure III-1 : Comparaison des structures de la chitine (a) et du chitosane (b)

III.3. Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane

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

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

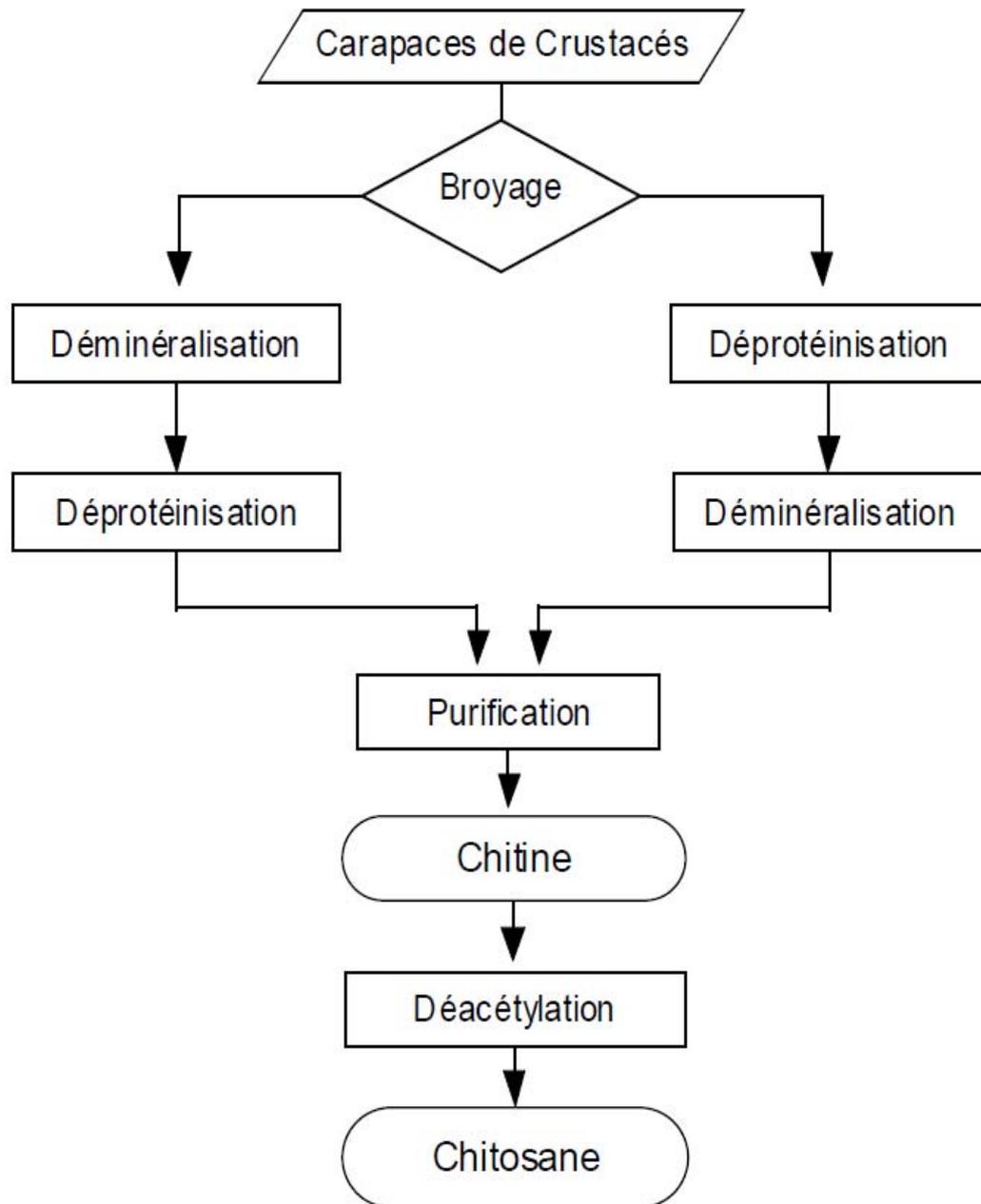


Figure III-2 : Procédé de la fabrication de chitine et chitosane (Suyatma, 2006).

a) Déminéralisation

La déminéralisation consiste à traiter la carapace par un acide durant 1 à 48 heures, à la température ambiante, sous agitation afin de solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium (No et al., 1998). Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique.

Pendant le processus de déminéralisation, des mousses indésirables peuvent se former dues à la production de dioxyde de carbone [$CaCO_3 + 2HCl \Rightarrow CaCl_2 + CO_2^{(\uparrow)} + H_2O$]. Pour remédier à ça, No et al (1998) ont recommandé d'utiliser un anti mousse commercial contenant 10% de solution de silicone active.

b) Déprotéinisation

A l'état naturel, on retrouve la chitine sous la forme Chitinoprotéine (Crini et al., 2009). Les protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant des solutions à base de NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, KOH, K_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, Na_2SO_3 , $CaSO_3$, ou Na_3PO_4 (Crini et al., 2009). La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique), avec une proportion du solide à la solution alcaline allant de 1:10 à 1:20 (m/v) est plus efficace pour dissoudre des protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures, à hautes températures (65 – 100 °C) (Crini et al., 2009).

c) Blanchiment

Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine (Crini et al., 2009). Destinée aux applications industrielles, la chitine doit être décolorée. Le blanchiment est un processus souhaitable, souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants ($KMnO_4$, NaOCl, SO_2 , $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ ou H_2O_2) (Crini et al., 2009). Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels comme les caroténoïdes. Il ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane. Il doit être effectué pendant plus d'une heure pour aboutir à un produit blanc acceptable commercialement (No et al., 1989). En utilisant l'acétone, on peut aboutir à une chitine quasiment blanche (No et al., 1989).

III.3.1. Préparation du chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation)

L'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable. Toutefois, l'étape la plus délicate reste la désacétylation. Elle nécessite la substitution des groupements acétyls pour aboutir au chitosane, ce qui peut réduire la longueur de la chaîne du polymère (Crini et al., 2009). En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents chitosanes à partir d'une même chitine.

La désacétylation est généralement effectuée par un traitement basique avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (40 - 50 %) (Muzzarelli, 1977), à une température supérieur ou égale à 100 °C, pendant au moins 30 minutes, pour enlever certains ou tous les groupements acétyls de la chitine (No et Meyers, 1995).

La désacétylation ne peut pas être réalisée avec un réactif acide (Muzzarelli, 1977). Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, densité de la chitine et la taille des particules (Crini et al., 2009). Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique,...).

III.3.2. Propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane

La chitine et le chitosane sont principalement caractérisés par leur degré de désacétylation (DDA) et par leur masse molaire, dont la détermination nécessite la mise en solution du polymère (Crini et al., 2009).

1- Degré de désacétylation (DDA)

De nombreuses méthodes sont proposées afin de déterminer le DDA : sur des échantillons solides :

- la spectroscopie IR (Brugnerotto et al., 2001) ;
- l'analyse élémentaire (Kasaai *et al.*, 1999) ;
- la RMN solide (Heux *et al.*, 2000) ;

Sur des échantillons en solution :

- dosage UV (Maghami et Roberts, 1988), (Liu et al., 2006) et (Wu & Zinanovic, 2008) ;
- titrage colloïdal (Chen, *et al.*, 1997) ;
- RMN liquide (Yang et Montgomery, 2000) ;

Par titrage volumétrique (dosage des groupements $-\text{NH}_3^+$ formés après protonation des groupements amines $-\text{NH}_2$), méthode utilisée dans le cadre de ce modeste travail :

- Dosage conductimétrique (Yu et al., 1999) ;
- Dosage pH-métrique (Tolaimate et al., 1999).

La chitine est soluble dans très peu de solvants. Sa masse molaire initiale est de l'ordre de $800\,000$ à 10^6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Pillai et al., 2009) et elle est généralement fortement acétylée. Les chitosanes obtenus industriellement ont une masse molaire de l'ordre de $200\,000$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un DDA allant de 75 à 98% (Pillai et al., 2009). Pour le chitosane, la masse molaire et la répartition des motifs N-acétylés le long de la chaîne sont dépendantes de la méthode de désacétylation utilisée (Crini et al., 2009). De plus, un enchaînement successif de plusieurs motifs N-acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe (Crini et al., 2009), et donc des propriétés auto associatives (propriétés épaississantes et gélifiantes) et modifie sa solubilité.

En raison de sa solubilisation en solution acide, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge (Crini et al., 2009). Ses propriétés dépendent du pH du milieu. Le chitosane est solubilisé et il devient cationique quand le pH est inférieur au pKa intrinsèque de la fonction amine du chitosane soit 6,3 (Peter, 1995). A un pH supérieur (>6,5), les groupements ne sont plus ionisés et le chitosane précipite. Autour de pH 6 (Peter, 1995), le nombre de fonctions amines libres devient suffisamment élevé pour induire une association des chaînes et la précipitation du polymère (Crini et al., 2009). La viscosité du chitosane en solution est influencée par différents facteurs, comme le DDA, la masse molaire, la concentration, la force ionique, le pH et la température (Yen et al., 2009).

2- Viscosité

Pour connaître la viscosité, il existe différentes méthodes. La plus employée étant la viscosimétrie, en utilisant la relation de *Mark-Houwink et Sakurada* dont il est nécessaire de connaître les paramètres K et a :

$$[\eta] = K.M^a \quad (24)$$

Où :

- [η] : viscosité intrinsèque ;
- K et a sont des constantes ;
- M : poids moléculaire (daltons).

Selon le solvant employé, le pH, le DDA, la température et la concentration de chitosane dissout, les constantes K et a ont différentes valeurs (Kasaai, 2007). Dans des conditions bien définies, il est possible de déterminer la masse moléculaire moyenne du chitosane par calcul de M absolu dans l'équation de *Mark-Houwink et Sakurada* (Roberts et Domzy, 1982) & (Kasaai, 2007). Ces méthodes présentent certains problèmes. En effet, la présence possible de microgels ou d'agrégats favorisés par les liaisons hydrogènes, des variations dans la force ionique, l'influence du vieillissement des solutions et des effets électrostatiques (dus aux charges des groupes amines protonés) induisent des erreurs de calculs (Kasaai, 2007).

III.3.3. Applications générales de la chitine et du chitosane

Les propriétés particulières du chitosane sont liées essentiellement à la présence de la fonction amine portée par le carbone 2 (figure III-1). Elles sont de deux types:

- à pH acide, où il est soluble, le chitosane porte de nombreuses charges positives. Il est donc un bon agent de floculation et un bon agent de coagulation (Crini et al., 2009). Il peut interagir avec des molécules chargées négativement (par exemple acides gras, protéines, argiles ...) (Fang et al., 2001) et former ainsi des complexes polyanion-polycation.

- à pH plus élevé (> 6,5), le chitosane perd ses charges positives (Yen et al., 2009), le doublet électronique de l'azote est libre. Ces doublets libres et la présence de nombreux atomes d'oxygène dans le chitosane lui permettent de se comporter comme un excellent complexant, en particulier des métaux lourds (Roussy et al., 2005). Il est donc utilisé pour la purification des eaux, par exemple pour la récupération de métaux dans les effluents industriels.

Le tableau III-2 présente quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation. Omniprésent dans l'industrie sous une forme ou une autre, on retrouve le chitosane en agriculture (pour protéger les plantes), dans l'industrie cosmétique (stabilisant, régénérant cellulaire, antibactérien) ou encore l'industrie du papier (propriétés mécaniques)

Tableau III-2 : différentes application du chitosane (Rinaudo, 2006).

DOMAINE D'EXPLOITATION	APPLICATIONS
Potentiel biomédical	Sutures chirurgicales Implants dentaires Peaux artificielles Reconstructions osseuses
Agriculture	Mécanisme défensive Stimule la croissance des plantes Enrobage (protection) Libération de fertilisants et nutriments
Traitement des eaux	Polymère écologique Pouvoir séquestrant (métaux lourds colorants etc.) Diminution de la turbidité Diminution des odeurs Bactéricides
Alimentaire	Non digestible (diète aux fibres) Hypocholestérolémiant Agent de conservation Stabilisateur Antimicrobien Enrobage protecteur (fruits)
Cosmétique	Crèmes Traitement de l'acné Produits hydratants Formulation de dentifrices Formulation de shampoings
Biopharmaceutique	Immunostimulants Antitumoraux Anticoagulants Bactériostatiques Libérations contrôlées (matrices)

III.3.4. Principe de la coagulation-floculation pour le chitosane

La coagulation est un processus impliquant, dans une première étape, la déstabilisation d'une suspension colloïdale de chitosane. Dans une seconde étape, l'agrégation des particules génère de petits flocons sous l'action du mouvement brownien (Crini et al., 2009).

Selon le DDA, le pH du milieu et d'autres facteurs, la particule colloïdale de chitosane peut être une macromolécule isolée ou plusieurs chaînes polymériques agglomérées (Roussy et al., 2005). La floculation, quant à elle, consiste en un grossissement des flocons sous l'influence d'un brassage modéré (Beaudry, 1984), suivi d'une sédimentation de ces flocons lorsqu'ils deviennent assez lourds. Dans la plupart des cas, ces deux processus sont indissociables, ayant lieu simultanément, surtout lorsque la coagulation est prononcée et les temps d'agitation sont prolongés (Crini et al., 2009).

a) Déstabilisation de l'état de dispersion

Pour réaliser la dispersion de l'état colloïdale, il faudrait vaincre l'énergie de répulsion entre les particules colloïdales, principalement par la réduction du potentiel Zêta (Crini et al., 2009). L'ajout de substances minérales, de cations multivalents ou de protons (par acidification) pouvant être adsorbés à la surface de la particule colloïdale permettant de neutraliser les charges électriques qu'elle porte, et ainsi de réduire ce potentiel Zêta (Crini et Badot, 2008) (figure III-3), provoquant la coagulation.

Les théories en vigueur à ce jour permettent de distinguer quatre mécanismes de base pour expliquer la déstabilisation des particules colloïdales (Desjardins, 1982) à savoir :

- le principe de la compression de la double couche, appelé communément la coagulation électrostatique ;
- l'adsorption et la neutralisation des charges ;
- l'emprisonnement ou l'encapsulation des précipités ;
- l'adsorption sur une chaîne polymérique associée à un pontage ou réticulation entre les particules.

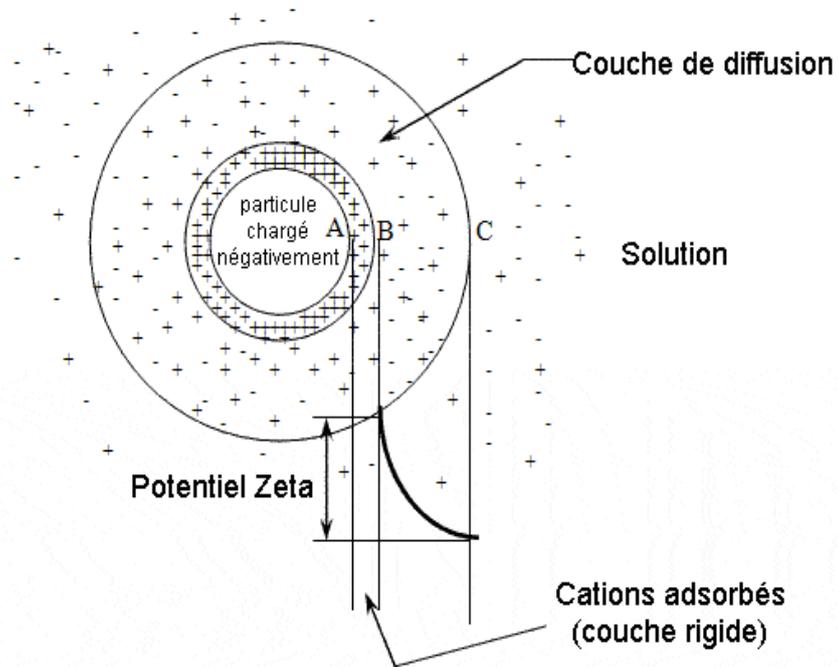


Figure III-3 : Schéma d'une particule chargée dans une suspension stable cité par (Benaoumeur, 2011)

b) Flocculation du chitosane

Après déstabilisation de la suspension colloïdale, la tendance des particules à s'agglomérer lors de leurs collisions les une avec les autres produit le phénomène de flocculation. Les schémas proposés jusqu'à ce jour font rarement la distinction phénoménologique entre la coagulation et la flocculation (Teramoto, 1993). Pour mieux situer l'intervention de la flocculation, un exemple parmi les nombreux processus globaux de coagulation-flocculation sera schématisé par les trois étapes suivantes (Crini et al., 2009):

Étape 1 : État stable d'une dispersion colloïdale dans un milieu aqueux.

Durant cette étape, la stabilité d'une dispersion s'explique par le fait que les particules colloïdales présentent des densités très voisines de celle de l'eau (Desjardins, 1982), à tel point que la gravitation n'exerce pratiquement pas de force liée au poids sur la particule. Un des phénomènes pouvant être en cause serait la capacité d'hydratation de la surface de la particule colloïdale. Ceci permettrait à cette dernière de se confondre dans la masse aqueuse en s'entourant d'une couche plus ou moins épaisse de molécules d'eaux. On dira ainsi que la particule « flotte entre deux eaux », un tel mécanisme se base essentiellement sur la théorie de la double couche (Crini et Badot, 2008).

Étape 2 : Déstabilisation de la dispersion colloïdale et coagulation.

La stabilité de la dispersion colloïdale est un état d'équilibre très précaire, qui peut être perturbé par une simple modification de pH et/ou la moindre agitation mécanique (Crini et al., 2009). Une modification de pH peut, en effet causer une protonation ou une déprotonation d'une macromolécule de chitosane mais en même temps une désolvatation ou une solvatisation d'une particule colloïdale avoisinante (Desjardins, 1982). Ces phénomènes sont accentués par les collisions entre les particules différentes ou identiques.

Étape 3 : Collisions entre amas de particules déjà déstabilisés et floculation.

Une frontière claire entre coagulation et floculation est très difficile à établir, car la formation de microflocs commence immédiatement après déstabilisation de la dispersion colloïdale et continue durant la floculation (Crini et al., 2009).

Différentes thèses s'affrontent sur cette thématique, et nombreux sont ceux qui considèrent que la coagulation implique seulement la déstabilisation de la suspension colloïdale, alors que la floculation intervient immédiatement dans les premières collisions irréversibles pour former les premiers microflocs biparticulaires homogènes (même particules) ou hétérogènes (particules différentes) (Crini et Badot, 2008). Par ailleurs, la théorie des ponts chimiques propose que la molécule de polymère soit attachée à la particule colloïdale par un ou plusieurs sites (Franchi et al., 2003) et (Teramoto, 1993). L'attachement résulte d'une attraction coulombienne si le polymère et la particule ont des charges opposées, ou d'un échange des ions, s'ils ont des charges de même signes (Franchi, 2003).

III.3.5. Interaction avec les particules inorganiques**III.3.5.1. Les argiles – particules colloïdales**

Beaucoup d'argiles présentent des propriétés colloïdales (Hendrik, 1963) grâce à leurs fortes interactions avec l'eau (Janice et al., 1994). Elles peuvent s'autocoaguler dans certaines conditions et être coaguler lorsqu'elles sont mises en contact avec d'autres substances.

Certains travaux (Huang et al., 1999), montrent que le chitosane est efficaces pour la coagulation de suspensions de bentonites. Il existe une étroite relation entre l'efficacité de la coagulation et les concentrations en polymère et en argiles dans le milieu aqueux. Il existe même une corrélation linéaire entre la concentration optimale en chitosane et la turbidité de la suspension de bentonites.

III.3.5.2. Mécanismes d'interactions chitosane-argile

Selon le DDA du chitosane et le pH, les interactions avec les argiles peuvent varier et impliquer des mécanismes différents (Roussy et al., 2005). Ainsi, en présence d'acide acétique, le chitosane acétylé s'adsorberait différemment sur la bentonite dont les propriétés de surface ont été modifiées par échange avec des ions Na^+ (Darder et al., 2003).

L'adsorption impliquerait la formation d'une couche simple ou double selon la capacité d'échange de l'argile (Crini et al., 2009). L'interaction des feuillettes d'argiles chargés négativement avec l'acétate de chitosane dissout est de nature électrostatique, et la formation de la première couche aurait lieu par échange des ions Na^+ par des cations [chitosane- NH_3]⁺ (Crini et al., 2009).

III.3.5.3. Coagulation-floculation par le mélange chitosane-bentonite

La bentonite (montmorillonite) peut être utilisée comme adjuvant pour accélérer la coagulation-floculation du chitosane ou inversement (Crini et al., 2009). Chacun des deux agents peut contribuer à améliorer la consistance et la densité des flocons. C'est probablement pour cette raison que l'action coagulante du chitosane est meilleure lorsque les eaux à traiter présentent une certaine turbidité initiale (Assaad et al., 2007) et (Assaad, 2006). Ainsi les eaux de faible turbidité sont difficiles à traiter par coagulation même quand les paramètres physicochimiques (pH, dosages, etc.) (Crini et al., 2009) sont à des niveaux optimaux. Pour remédier à un tel cas, l'addition d'argile, plus particulièrement la bentonite, est souvent bénéfique (Beaudry, 1984) ; (Assaad et al., 2007) et (Assaad, 2006). Tenant compte de ces affirmations, il est permis d'entrevoir la coagulation-floculation en utilisant ces deux substances ensemble, plus particulièrement dans l'élimination des métaux lourds dans les eaux polluées. Tel est, l'objectif de ce présent travail.

Les particules de chitosane, sous forme de chaînes polymériques isolées ou d'amas de macromolécules, présentent des charges électriques partielles de surface. Celles-ci leur permettent d'entrer en interaction avec diverses espèces chimiques dissoutes ou particules dispersées dans des milieux aqueux. Ainsi, les particules de chitosane peuvent attirer des ions, des molécules et des particules de natures diverses, et bien-sûr d'autres particules de chitosane.

Ces interactions, dont la nature varie selon une série de variables, confèrent au chitosane une de ses plus remarquables propriétés, c'est-à-dire celle de pouvoir coaguler au contact de particules ou ions pouvant réduire sa charge de surface. Cette propriété, ajoutée à sa biodégradabilité et sa régénération, fait du chitosane le meilleur substitut aux coagulants conventionnels dérivés de l'aluminium, assez coûteux (Hernández et al., 2008), dans le traitement des eaux ou dans la récupération de matières dispersées en milieux aqueux.

La plupart des particules solides en suspension dans l'eau, quelle que soit leur nature, peuvent être entraînées par décantation si le chitosane arrive à s'y adsorber ou inversement si cette adsorption conduit à réduire l'affinité de la particule pour l'eau (Crini et Badot, 2008). Les argiles sont un exemple concret de solides colloïdaux, dont la dispersion crée des turbidités persistantes dans l'eau (Crini et Badot, 2008). Mais l'utilisation d'un agent coagulant-floculant comme le chitosane peut constituer une solution séduisante de traitement de la turbidité.

CHAPITRE IV

MATÉRIEL ET MÉTHODES

IV.1. Matériel

IV.1.1. Solutions et produits utilisés

- Sels de nickel, de cobalt et de zinc, pour la préparation des solutions synthétiques :
 - Nitrate de nickel hexahydraté : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.
 - Nitrate de cobalt hexahydraté : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.
 - Nitrate de zinc hexahydraté : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) concentrées et de soude (NaOH)
- Nitrates de potassium (KNO_3)
- Acide acétique (CH_3COOH) concentré
- Acide nitrique (HNO_3) concentré
- Chlorure du sodium (NaCl)

IV.1.2. Petit matériel

- Papier filtre (Sartorius 0,45 μm)
- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, verres frités, éprouvettes, flacons...
- Mortier
- Tamis

IV.1.3. Appareillage

- Spectromètre d'absorption atomique, de marque SHIMADZU AA – 6800
- Spectrophotomètre Infrarouge FTIR – 8400 de marque SHIMADZU
- Microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL 30
- Balance de précision, de marque LAC 114, précision : 0,1mg
- Agitateur à plaque chauffante, de marque STUART SB 162
- pH mètre, de marque HANNA instrument (type : pH 211)
- Turbidimètre, de marque HANNA (instrument : LP 2000)
- Jar test de marque HANNA (instrument : FP4 portable jar test)
- Agitateur secoueur
- Thermomètre
- Centrifugeuse.
- Étuve.

IV.2. Méthodes

Les différents objectifs de notre étude sont :

- Obtention de la bentonite sodique à partir de la bentonite brute de Maghnia.
- Obtention de la chitine par voie chimique à partir des déchets de crevettes.
- Obtention de différents chitosanes par désacétylation chimique de la chitine dans des conditions respectueuses de l'environnement (Température de 20 et 35°C, concentration modérées en réactifs).
- Caractérisation des différents chitosanes afin de déterminer le chitosane ayant des propriétés d'un bon flocculant.
- Evaluation de l'efficacité d'adsorption des métaux : cobalt, nickel et zinc en solution synthétique de différents mélanges (monocomposé, binaire et ternaire) sur la bentonite sodique.
- Amélioration de la vitesse de décantation des suspensions adsorbantes de la bentonite grâce au procédé de coagulation-floculation en utilisant un bioflocculant, le chitosane.
- Essai du couplage entre l'adsorption et la floculation.

IV.2.1. Préparation et caractérisation des matériaux (bentonite et chitosane)

IV.2.1.1. Protocole d'obtention de la bentonite sodique

a) Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 km au nord est de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1cm et inférieur à 15cm, il se présente en masse onctueuse, blanche à blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2mm.

b) Essai de purification

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

Deux conditions sont préalables à la dispersion, c'est-à-dire à l'obtention d'une suspension stable dans l'eau. La première est de saturer la capacité d'échange de l'argile par un cation monovalent, tel que le sodium. La seconde est de provoquer une agitation mécanique pour l'homogénéiser. Ce sont de tels éléments qui nous ont servi de guide pour la purification de notre échantillon de départ.

c) Lavage à l'acide chlorhydrique

Les argiles forment des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes, qui forment des revêtements, couvrant les surfaces des particules argileuses. Ces impuretés sont éliminées par lavage à l'acide relativement dilué.

L'argile brute, de masse égale à 500g, est d'abord délayée dans six litres d'eau distillée sous agitation pendant quatre heures et laissée au repos toute une nuit pour permettre aux feuillettes de l'argile de se disperser. Après agitation, la suspension est passée sur le tamis de 50 μm , puis on l'acidifie par HCl N/20, jusqu'à un pH compris entre 2 et 3 et on la transvase dans des éprouvettes de deux litres. Les suspensions acidifiées sont agitées pendant quatre heures, ensuite décantées. Dans chaque éprouvette, le liquide clair est séparé. Le culot est désagrégé au moyen d'un agitateur dans deux litres d'une solution d'HCl à 10^{-3} N. On agite pendant quatre heures et enfin on lave le mélange à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. La suspension est mise en agitation durant quatre heures, la fraction supérieure, sur une hauteur de 20 cm subit une deuxième sédimentation durant six heures. L'argile en suspension dans l'eau est ensuite récupérée sur une hauteur de 15 cm.

d) Saturation par NaCl

L'argile récupérée après lavage à l'acide chlorhydrique est rendue sodique par agitation mécanique au sein d'une solution de NaCl 1N. Ensuite grâce à une série de lavages à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qu'est alors mise à sédimenter.

L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent), homogénéisée par agitation mécanique puis séchée à 40°C. Le solide obtenu est désigné par la suite par la bentonite sodique Bt-Na.

IV.2.1.2. Préparation du chitosane à partir des carapaces de crevette

IV.2.1.2.1. Obtention de la chitine : Chez les crustacés, la chitine est intimement associée au calcaire de la coquille, elle est liée par des liaisons covalentes aux protéines, aux caroténoïdes, aux lipides et aux pigments.

La **déminéralisation** est faite par immersion des carapaces dans de l'acide chlorhydrique 2N sous agitation pendant 2 jours pour éliminer le CO_2 produit. Quand à la **déprotéinisation**, elle est faite par traitement alcalin par du NaOH 1 N à 80-85°C. Le produit issu de ces opérations garde toujours la couleur des crevettes, pour ceci nous avons opté à sa décoloration appelée aussi **blanchiment**, qui est faite par une légère oxydation en présence d'un mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ pendant plus d'une heure.

Après ces trois étapes fondamentales, la chitine obtenue est rincée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH de la solution issue du rinçage puis séchée à 50°C pendant 24 heures.

IV.2.1.2.2. Obtention du chitosane : Le chitosane est obtenu par désacétylation de la chitine qui se fait par hydrolyse alcaline. Afin d'optimiser les conditions d'obtention d'un chitosane ayant les propriétés d'un bon flocculant et le moins coûteux, nous avons opté à suivre la cinétique de désacétylation de la chitine produite par les étapes précitées. Pour ceci, des quantités identiques de chitine est misent en suspensions dans des solutions du NaOH 40% dans des flacons de 100 ml pendant 35 jours à deux températures différentes (20 et 35°C). Le choix de ces dernières est attribué au fait que la température de notre pays (Algérie) varie entre 20 et 35 °C. Les chitosanes produits à différents temps sont ensuite filtrés et lavés à l'eau distillée jusqu'à stabilité du pH, puis étuvés à 50 °C pendant 24 heures.

IV.2.1.3. Caractérisation de la bentonite

1) Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons rétro-diffusés utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de 0,01 μm . Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.

La morphologie de l'échantillon de bentonite sodique purifiée à été observée avec un microscope électronique à balayage PHILIPS ESEM XL 30.

2) Caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF

L'adsorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. Les vibrations peuvent être classées en deux catégories : les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformations angulaires ou l'on distingue quatre types : le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion.

L'échantillon de la bentonite modifiée est analysé à l'état solide sous forme de pastille fine. La pastille est préparée avec un mélange de 95% en masse de KBr et 5% de l'échantillon de la bentonite préalablement broyée et séchée, de même que le KBr, pendant au moins vingt-quatre heures à 120°C. Elle est obtenue par pression à 10 torr/cm³ pendant deux minutes.

Le spectre IRTF à été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de fourrier modèle SHIMADZU, dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm⁻¹.

3) Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

Pour la détermination du pH de point de charge nulle de la bentonite par la méthode en batch (Shawabkeh et al., 2007) et (Smiciklas et al., 2008), des solutions de KNO₃ de concentration 0,1M et de pH initial allant de 2 jusqu'à 12 sont mises chacune en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison de 3 g/L, sous agitation à 150 tpm pendant 24h. Après équilibre, le pH final de chaque solution est mesuré et comparé avec le pH initial.

IV.2.1.4. Caractérisation des échantillons du chitosane préparés

Les paramètres de base considérés pour la caractérisation des différents échantillons du chitosane de ce présent travail sont le degré de désacétylation (DDA), le poids moléculaire (PM), la morphologie (image MEB) et le spectre IR. Pour ce faire, les échantillons de chitosane symbolisées par chit D3-T35, chit D7-T35, chit D10-T35, chit D14-T35, chit D21-T35, chit D28-T35, chit D25-T35, chit D3-T20, chit D7-T20, chit D10-T20, chit D14-T20, chit D21-T20, chit D28-T20 et chit D35-T20 (D représente le jour et T la température d'incubation en °C) sont soumis éventuellement aux caractérisations suivantes :

1- Caractérisation par dosage conductimétrique basique

Le dosage conductimétrique a été effectué dans le but de déterminer le DDA des différents échantillons du chitosane, selon les étapes suivantes (Yu et al., 1999) :

- Solubilisation de 150 mg de chaque échantillon du chitosane dans 10 ml de HCl 0,1 N ;
- Ajustement du volume de chaque solution à 200 ml avec de l'eau distillée;
- Titration de chaque solution de chitosane, tout en l'agitant, avec une solution de NaOH de 0,1 N;
- Mesure de la conductivité de chaque solution après chaque ajout de NaOH.

Le calcul du DDA se fait selon la formule suivante :

$$DDA = \frac{203 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N}{m + 42 \cdot (V_2 - V_1) \cdot N} \cdot 100 \quad (25)$$

Avec :

- N est la normalité de la solution de NaOH (eq-g/L) ;
- V₂ et V₁ sont les volumes équivalents de NaOH comme présentés dans la figure V-5 ;
- m est la masse du chitosane (g) ;
- 203 (g/mol) est la masse moléculaire du monomère acétylé ;
- 42 (g/mol) est la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé.

Selon *Yu et al*(1999) et Alvarenga et al,(2010), le dosage conductimétrique peut être considéré comme une méthode fiable pour déterminer le DDA, excepté pour quelques échantillons qui ont un degré de cristallisation élevé (échantillons non solubles dans les acides dilués). C'est aussi une méthode simple et peu coûteuse comparée aux autres méthodes d'analyse. Ainsi, selon Alvarenga et al (2010), les résultats obtenus par cette méthode sont similaires aux résultats obtenus par la méthode de résonance magnétique nucléaire de proton (RMN, ^1H).

2- Caractérisation par dosage pH-métrique

Le dosage pH-métrique a permis de déterminer le pKa de l'échantillon de chitosane éventuellement utilisé comme flocculant dans ce présent travail.

Il a été effectuée selon les étapes suivantes (Muzzarelli, 1977) & (Tolaimate et al., 1999):

- Solubilisation de 135 mg de cet échantillon dans 10 ml de HCl 0,1 N;
- Ajustement de volume de la solution obtenue à 200 ml avec de l'eau distillée;
- Titration de la solution, en l'agitant, avec une solution de NaOH 0,05 N;
- Mesure du pH de la solution après chaque ajout de NaOH.

3- Détermination de la viscosité et du poids moléculaire (PM)

Le poids moléculaire de chaque échantillon du chitosane est calculé à partir de sa viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ en appliquant l'équation de Marke-Houwink (Kasaai, 2007):

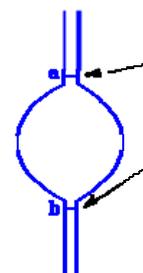
$$[\eta] = kM^a \quad (26)$$

k et a : sont des constantes ;

M : poids moléculaire (daltons)

La viscosité intrinsèque du chitosane est déterminée expérimentalement par viscosimétrie capillaire en utilisant un tube à vessie (figure ci-contre).

La méthode est basée sur la mesure du temps d'écoulement d'un même volume de solvant (constitué d'acide acétique à 1%) ou de solution de chitosane contenu entre les deux points (a) et (b) à l'aide d'un chronomètre.



Nous définissons la viscosité spécifique comme suit :

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} C_i \quad (27)$$

t : le temps d'écoulement de la solution de chitosane de concentration C_i .

t_0 : le temps d'écoulement du solvant.

En divisant cette valeur par la concentration de la solution de chitosane (g/dL), on obtient ce que nous appelons la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_i} \quad (28)$$

Ainsi, pour différentes concentrations de chitosane (0,01 ; 0,025 ; 0,05, 0,075 et 0,1 g/dL) on obtient donc différentes valeurs de viscosités réduites. Le tracé des viscosités réduites en fonction des concentrations donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

La viscosité intrinsèque peut être déterminée autrement par le biais de la viscosité inhérente (η_{inh}), définie par la relation :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C_i} \quad (29)$$

η_{rel} : la viscosité relative (donnée par $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$)

Le tracé des viscosités inhérentes en fonction des concentrations de chitosane donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

Quant aux valeurs des constantes a et k, celles-ci dépendent essentiellement du solvant utilisé. En se référant à Rao, (1993) qui a utilisé le même solvant, nous avons adopté la valeur 0,72 pour a et $4,74.10^{-5}$ dL.g⁻¹ pour k (Kasaai, 2007).

4- Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de l'échantillon du chitosane (chit D7-T35) a été observée avec un microscope électronique à balayage PHILIPS ESEM XL 30, et ce pour prévoir sa structure et sa cristallinité.

5- Caractérisation par IRTF

Les spectres infrarouges ont été obtenus en effectuant un balayage de 400 à 4000 cm⁻¹ de chitosane (chit D7-T35) ou de la chitine dans des pastilles de KBr (1 mg chitosane ou/et chitine/100mg KBr). Avant d'effectuer le spectre, chaque échantillon a été étuvé à 50°C pendant 24 heures.

IV.2.2.Optimisation de l'adsorption du Co, Ni et Zn sur la bentonite

IV.2.2.1.Protocole de réalisation des expériences d'adsorption

Préalablement à l'expérience d'adsorption, une solution synthétique de l'ion métallique en question est préparée, et ce en diluant une masse adéquate de sel métallique

dans un volume d'eau distillée. Ainsi, pour chaque ion métallique, une solution mère de 1g/L est préparée.

Dans une expérience d'adsorption en mode batch, et afin d'étudier la sélectivité et la compétitivité de ces trois métaux, une quantité déterminée d'adsorbant (bentonite) est mise en contact dans un flacon de 100 ml sous agitation à 150 tpm dans un agitateur secoueur avec une solution synthétique de Co, Ni et Zn prise séparément (solution monocomposé) et simultanément (solution multicomposé en système binaire et ternaire), de concentration équimolaire et de volume connu (20 ml).

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, le pH final de la suspension est éventuellement mesuré ; celle-ci est ensuite centrifugée et filtrée à l'aide d'un papier filtre de 0,45µm. La solution métallique recueillie est ensuite dosée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) pour en déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, noté q_e et exprimée en mg de métal/g d'adsorbant ; ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal, noté E et exprimé en pourcentage. q_e est défini par la formule suivante :

$$q_e = \left(\frac{C_0 - c_e}{C_0} \right) \frac{V}{m} \quad (30)$$

Pour le taux d'élimination, il est défini par :

$$E(\%) = \left(\frac{C_0 - c_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (31)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en ion métallique dans la solution (mg/L).

C_e : Concentration résiduelle en ion métallique relevée à l'équilibre (mg/L).

m : masse d'adsorbant introduite en solution (g)

V : volume de la solution métallique (L)

IV.2.2.2. Suivi de la cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des trois métaux Co, Ni et Zn dans différentes solutions sur la bentonite, à 15°C, un volume de 20 ml de solution métallique à la concentration de 80 mg/L de chaque ion est mis en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison de 3g/L, et ce à des intervalles de temps allant de 5 à 240 minutes.

Au bout de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique en question ainsi que le pH final de la solution sont mesurés afin d'en suivre l'évolution dans le temps.

Pour mieux caractériser l'efficacité de l'adsorbant étudié, la modélisation de la cinétique d'adsorption de chaque ion métallique dans différentes solutions est réalisée.

IV.2.2.3. Effet de la concentration initiale en adsorbant

L'influence de la concentration en adsorbant sur le taux d'élimination du cobalt, du nickel et du zinc dans différentes solutions a été étudiée en mettant en contact chaque solution de 80 mg/L en ion métallique avec des concentrations allant de 1 à 5 g/L en adsorbant (bentonite).

IV.2.2.4. Effet de la charge initiale en ion métallique

Pour chaque ion métallique, des solutions de concentrations allant de 10 à 140 mg/L sont préparées, puis mises chacune en contact avec l'adsorbant (bentonite) à la concentration de 3g/L pendant 2 heures à 15°C. À la fin de l'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées.

IV.2.2.5. Effet du pH initial sur l'adsorption

Pour évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et déterminer le pH optimal de celle-ci, et pour éviter l'hydrolyse et la précipitation des métaux, l'adsorption des trois métaux sur la bentonite a été réalisée à des pH acides à légèrement alcalins (de 3 à 8); et ce dans les conditions suivantes : une charge initiale de 80 mg/L, une concentration en adsorbant de 3 g/L et un temps de contact de 2 heures.

À l'équilibre, le pH final est relevé pour le comparer avec le pH initial et pour déceler un éventuel changement du pouvoir tampon de l'adsorbant en présence des métaux, la concentration résiduelle en ion métallique est à son tour mesurée par SAA.

IV.2.3. Coagulation floculation d'une suspension turbide de bentonite

IV.2.3.1. Suivi de la décantation naturelle d'une suspension de bentonite

Le suivi de la décantation naturelle sert de référence pour comparer l'effet de la coagulation floculation sur l'élimination de la turbidité.

Pour ce faire, une quantité de bentonite est mise en suspension à raison de 3g/L dans un volume de 250 ml, cette suspension est agitée à 200 tpm pendant 5 min, puis l'agitation est arrêtée pour suivre la cinétique de décantation. Cette dernière est reflétée par la diminution de la turbidité du surnageant dans le temps. Les turbidités en unités néphélométriques (NTU) sont données directement grâce à un turbidimètre de marque (HANNA LP 2000).

IV.2.3.2. Coagulation floculation d'une suspension de bentonite par le chitosane

a. Préparation de la solution de chitosane

Le chitosane est un polymère de glucosamine dont l'effet flocculateur ne peut être exercé qu'à son état soluble. Une quantité de 100 mg de chitosane en poudre est donc dissoute sous agitation lente dans une solution diluée d'acide acétique, selon les proportions suivantes :

100mg (chitosane)/1ml d'acide acétique à 99% complément à 100 ml en eau distillée.

b. Optimisation de la coagulation floculation

La coagulation floculation est un procédé qui permet d'éliminer les particules en suspension. Comme son nom l'indique, ce procédé se réalise sur deux étapes ; la coagulation qui s'accomplit à grande vitesse d'agitation (v_1) (environ 200 tpm) en quelques minutes, puis la floculation à faible vitesse d'agitation (v_2) (environ 40 tpm) en vingtaine de minutes (Roussy, 2005) et (Degremont, 1989). Ces deux étapes permettent la déstabilisation de la suspension particulaire et la formation de floes dont la taille détermine la vitesse de décantation.

Deux paramètres sont étudiés dans cette optimisation, à savoir : la dose du chitosane (allant de 0.2 à 10 mg/L) et le pH (allant de 5 à 8).

Dans les expériences qui suivent, chaque test de coagulation-floculation est fait de la manière suivante :

1. Mise en suspension de l'échantillon de bentonite : 750 mg dans 250 ml d'eau distillée
2. Ajustement du pH de la suspension à la valeur voulue en utilisant du HCl ou de NaOH à 0.1M.
3. Agitation à 200 tpm (v_1), suivi de l'ajout d'une quantité déterminée de solution de chitosane pendant 3 min (étape de coagulation)
4. Réduction de la vitesse d'agitation à 40 tpm (v_2) durant 20 min (étape de floculation)
5. Arrêt de l'agitation et début de la décantation : des prélèvements de 10 ml du surnageant sont faits à des temps de décantation de 10-15-30-60-120 minutes.

IV.2.4. Couplage : adsorption-floculation de différentes solutions du cobalt, nickel et zinc sur la bentonite

Pour visualiser l'efficacité de l'adsorption et de la coagulation-floculation à éliminer les métaux lourds et la turbidité due à l'adsorbant, nous avons tenté de coupler la coagulation floculation à l'adsorption, tout en minimisant le temps de l'adsorption et le temps de décantation à 30 minutes, le protocole suivi étant le suivant :

- 1- Préparer une solution métallique à raison de 80 mg/L pour chaque ion, de pH 7 ;
- 2- Ajouter l'adsorbant (bentonite) à raison de 3g/L. et agiter à 200 rpm pendant 30 minutes (étape d'adsorption);
- 3- Mettre la quantité adéquate en solution de chitosane tout en maintenant l'agitation à 200 rpm pendant 3min;
- 4- Réduire l'agitation à 40 rpm pendant 20 min ;
- 5- Arrêter l'agitation et suivre l'évolution de la turbidité du surnageant dans le temps (10, 20, 30 minutes).
- 6- Au bout de 30 min, un prélèvement en surface suivi d'une filtration sont aussi faits afin d'analyser la concentration résiduelle en ion métallique en question.

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.1. Résultats et caractérisation des matériaux utilisés

V.1.1. Analyse par MEB de la bentonite sodique

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de la bentonite sodique avec des agrandissements différents, sont représentées sur la figure V-1 .

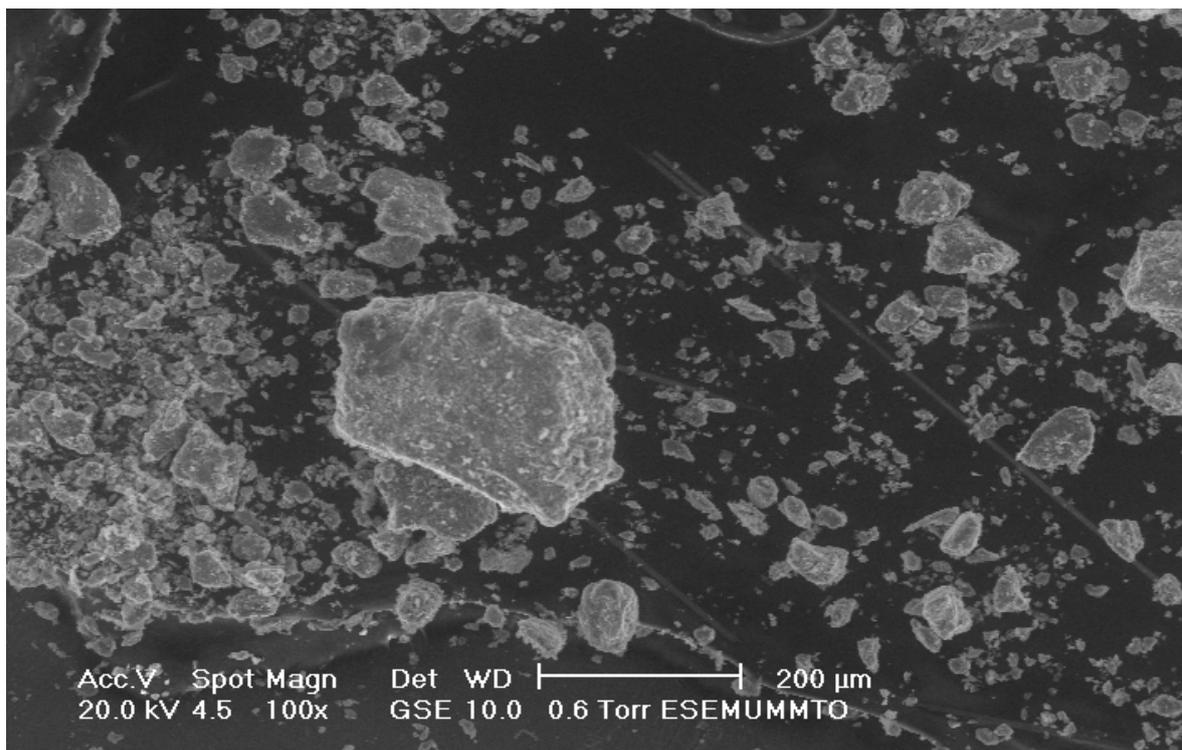
L'image de la figure V-1a révèle la présence d'une proportion plus importante de grains à faible diamètre (inférieur à 50 μm approximativement), ce qui reflète une granulométrie très fine de la bentonite.

D'après les observations de Montes-H et al (2005) qui ont utilisé le MEB dans l'étude de l'hydratation et déshydratation de la bentonite MX80, la figure V-1b laisse entrevoir la disposition sous forme de feuillets dans les particules de bentonite utilisée, ainsi qu'une présence importante de macropores.

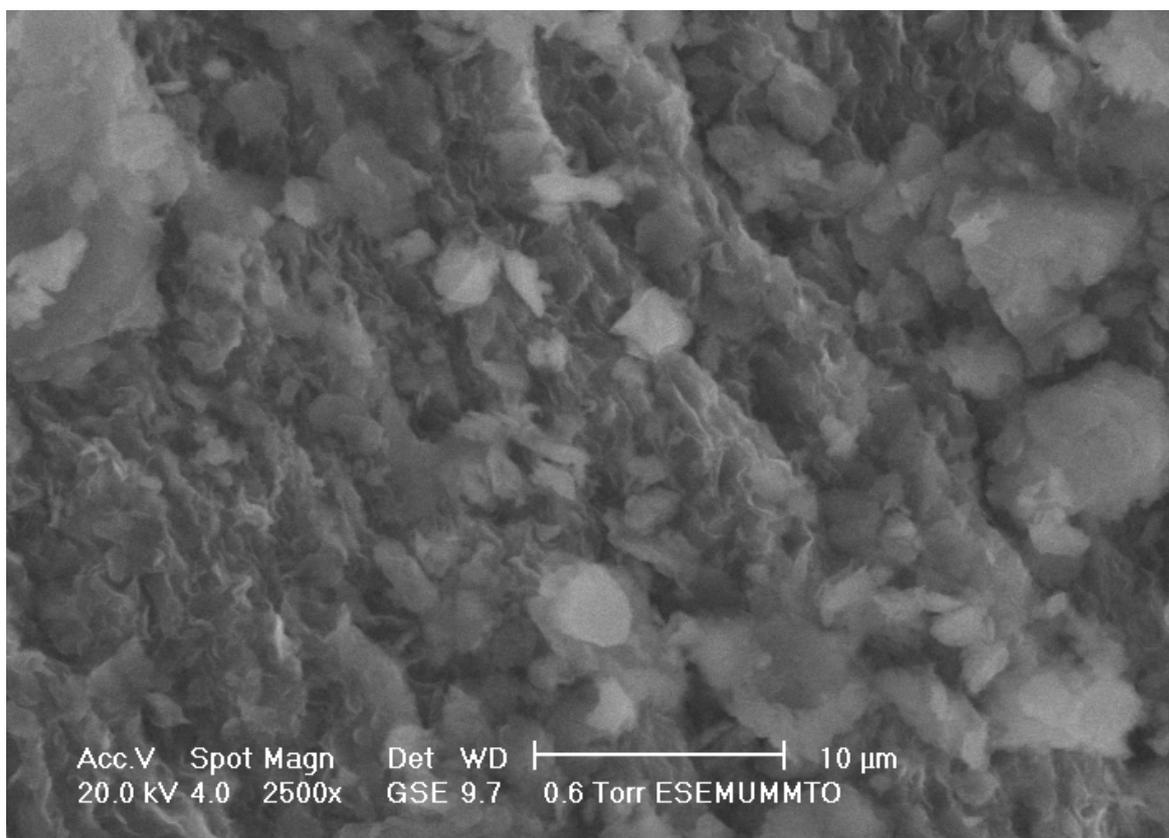
V.1.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

On rappelle que la spectrophotométrie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées (Bouras et al., 2007). Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux.

L'ensemble des bandes d'adsorption, relatives à la phase argileuse de l'échantillon de bentonite utilisée, est examinée et le spectre infrarouge correspondant est présenté dans la figure V-2. L'examen de ce spectre fait apparaître les bandes d'adsorption mentionnées dans le tableau V-1



(a)



(b)

Figure V-1 : Images par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de la bentonite sodique utilisée.

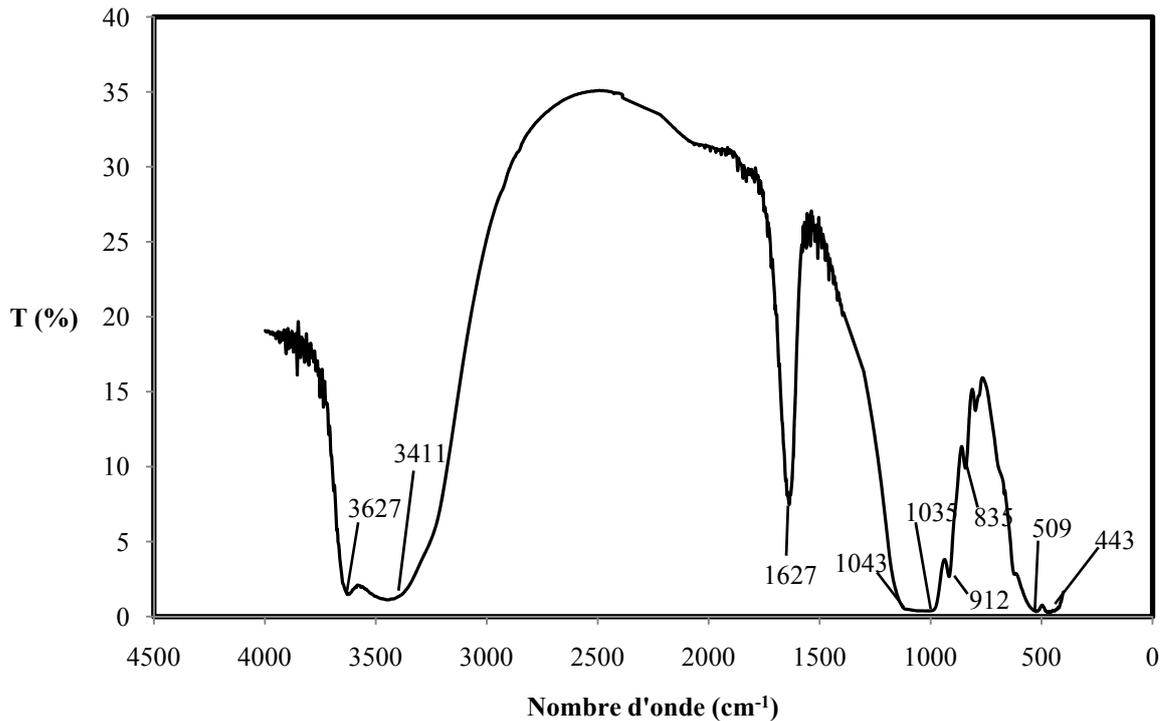


Figure V-2 : Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée.

Tableau V-1 : Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique utilisée.

Nombre d'onde ν (cm ⁻¹)	Types de vibrations
3627	al. O—H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3411	al. O—H de l'eau
1627	déf. O—H de l'eau adsorbée entre feuillets
1035 - 1043	al. S _i —O
912	déf. Al—Al—OH
835	déf. Al—Mg—OH
443 - 509	déf. S _i —O—Al ^{VI} et S _i —O—Mg ^{VI}

al. : allongement, *déf.* : déformation, l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique.

Les bandes d'adsorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons S_i—O, S_i—O—Al^{VI}, S_i—O—Mg^{VI}, Al—Al—OH et Al—Mg—OH (Bouras et al., 2007).

V.1.3. pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) de la bentonite

Le résultat de la méthode en batch pour la détermination de pH_{PCN} est visualisé sur la figure V-3.

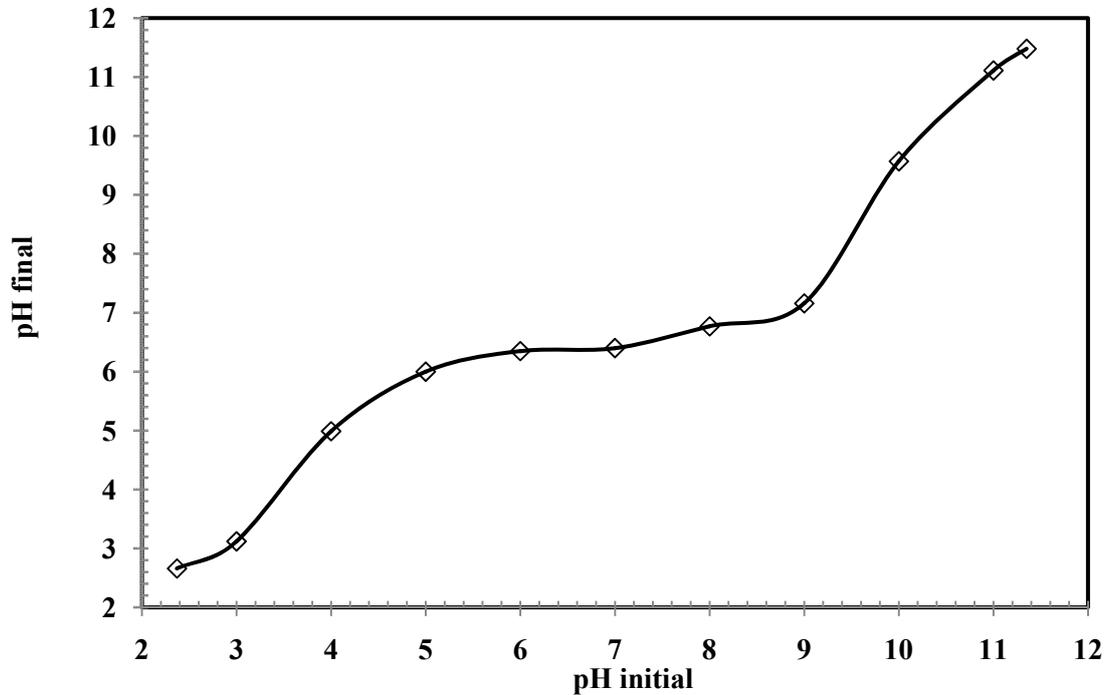


Figure V-3 : Détermination du pH_{PCN} pour la bentonite : ($[KNO_3] = 0,1 M$; $m_A = 3g/L$; $t=24h$)

On constate d'après ce graphe que dans les intervalles des pH initiaux allant de 2 à 5 et de 9 à 12, les valeurs du pH final augmentent avec l'accroissement des valeurs du pH initial, alors que dans la plage des pH initiaux de 5 à 9, on constate une quasi stabilité, le pH final varie très peu ce qui correspond à la plage exercée par le pouvoir tampon de la bentonite. Le plateau formé par cette constance du pH final peut être attribué au changement de la charge de surface de l'adsorbant du positif vers le négatif et vice versa. D'après ce même graphe, le plateau est obtenu à la valeur de pH de $6,4 \pm 0,2$; ce pH correspondrait au pH de point de charge nulle de la bentonite. La figure V-4 illustre la variation de la charge de surface de la bentonite en fonction de pH.



Figure V-4 : Variation de la charge de surface de la bentonite à différents pH de solution.

V.1.4. Détermination du degré de désacétylation (DDA) des échantillons du chitosane préparés par dosage conductimétrique

Les mesures du changement des conductivités permettent de tracer les courbes présentées dans les figures V-5 et V-6. Ces courbes présentent deux points d'inflexion. La différence de volume de NaOH entre ces deux points correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements aminés de chaque échantillon de chitosane, c'est à-dire pour transformer les groupements ($-NH_2$) en ($-NH_3^+$) (Alvarenga et al., 2010).

Les différents DDA des échantillons du chitosane sont présentés dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : DDA des échantillons du chitosane incubés à T 35°C et T 20°C.

Température d'incubation (T°C)	Echantillon du chitosane	DDA(%)
35	chit D3-T35	75± 1
	chit D7-T35	89± 1
	chit D10-T35	92± 1
	chit D14-T35	94± 1
	chit D21-T35	96± 1
	chit D28-T35	97± 1
	chit D35-T35	99± 1
20	chit D14-T20	54± 1
	chit D21-T20	76± 1
	chit D28-T20	85± 1
	chit D35-T20	88± 1

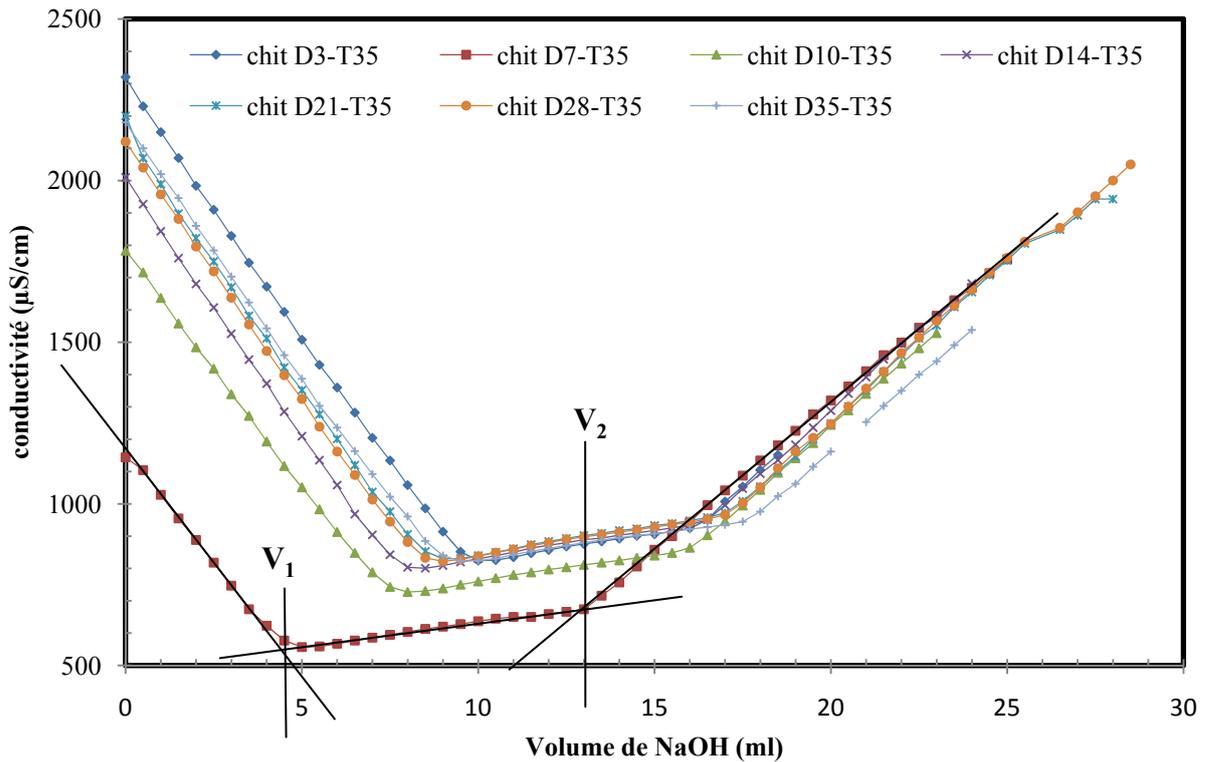


Figure V-5 : Dosage conductimétrique basique des échantillons du chitosane incubés à $T\ 35^{\circ}\text{C}$: ($m_{\text{(chitosane)}}=150\text{mg}$, $C_{\text{(HCl)}}=0,1\text{N}$, $C_{\text{(NaOH)}}=0,1\text{N}$).

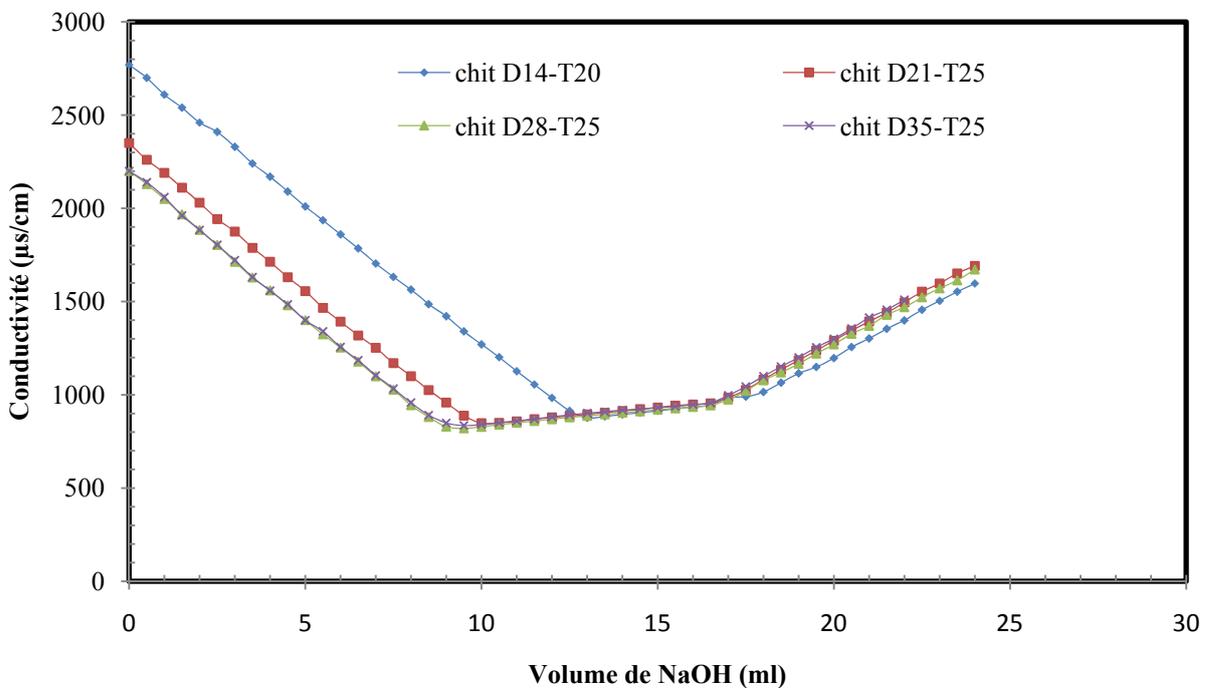


Figure V-6 : Dosage conductimétrique basique des échantillons du chitosane incubés à $T\ 20^{\circ}\text{C}$: ($m_{\text{(chitosane)}}=150\text{mg}$, $C_{\text{(HCl)}}=0,1\text{N}$, $C_{\text{(NaOH)}}=0,1\text{N}$).

V.1.5. Détermination de pKa du chitosane par dosage pH-métrique

La détermination du pKa par dosage pH-métrique s'effectue selon la méthode de Broussignac (1968) et Muzzarelli (1977) (Tolaimate et al., 1999). Une solution contenant le chitosane solubilisé dans l'acide chlorhydrique est neutralisée par de l'hydroxyde de sodium. La courbe obtenue ainsi que celle correspondant au dosage de l'acide chlorhydrique utilisé pour la dissolution du chitosane par hydroxyde de sodium sont représentées dans la figure V-7.

Ainsi, on peut repérer deux zones distinctes sur la courbe (figure V-7). La première partie, correspond au dosage de l'excès d'acide chlorhydrique. La seconde correspond au dosage des fonctions amines ($-\text{NH}_3^+$) qui se déprotonent au fur et à mesure de l'ajout du titrant (NaOH).

Le pKa est égal au pH correspondant au point de demi-neutralisation où la concentration des groupements ($-\text{NH}_3^+$) est égale à la concentration des groupements ($-\text{NH}_2$) du chitosane, ce qui nous permet de déterminer graphiquement le pKa à partir du premier point d'inflexion (situé entre V_1 et V_2) de sa courbe du dosage pH-métrique (Assaad, 2006) & (Callet, 2010). Dans notre cas le pKa relevé est égal à $6,35 \pm 0,1$ (voir figures V-7 et V-8).

Tableau V-3 : DDA et pKa de chitosane (chit D7-T35) obtenus par dosage conductimétrique et pH-métrique.

Échantillon de chitosane	DDA (%) Par dosage conductimétrique	pKa par dosage pH-métrique
Chit D7-T35	89 ± 1	$6,35 \pm 0,1$

La valeur relevée du degré de désacétylation (DDA) permet de procurer au chitosane (Echantillon chitD7-T35) une capacité de floculation et de fixation des cations métalliques très élevée (Rousy et al., 2005).

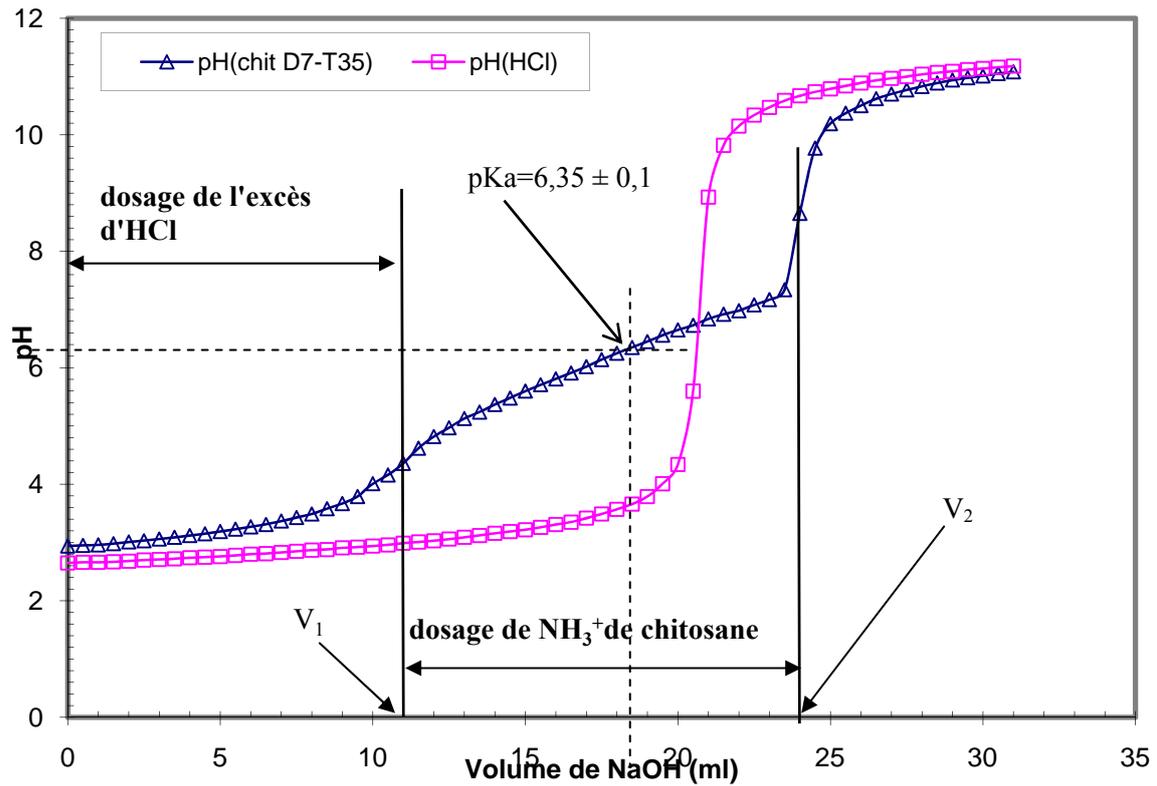


Figure V-7 : Dosage pH-métrique du chitosane (chit D7-T35) :

$(m_{(chitosane)} = 0,135 \text{ g} ; C_{(NaOH)} = 0,05 \text{ N} ; C_{(HCl)} = 0,1 \text{ N}).$

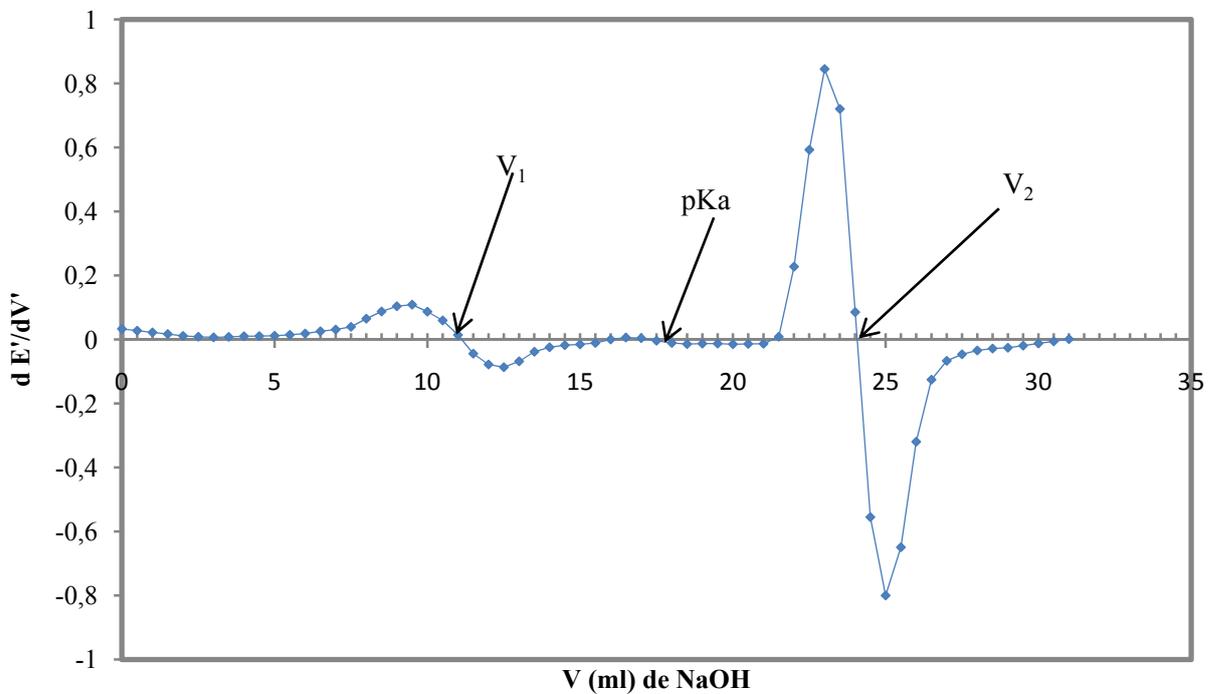


Figure V-8 : Dérivée seconde du dosage pH-métrique du chitosane chit D7-T35 :

$(m_{(chitosane)} = 0,135 \text{ g} ; C_{(NaOH)} = 0,05 \text{ N} ; C_{(HCl)} = 0,1 \text{ N}).$

V.1.6. Détermination de la viscosité et du poids moléculaire

L'évolution des viscosités réduites (η_{red} (dL/g)) et des viscosités inhérente (η_{inh} (dL/g)) en fonction des concentration en chitosane des échantillons (chit D3-T35, chit D7-T35, chit D10-T35, chit D14-T35, chit D21-T35, chit D28-T35, chit D35-T35, chit D14-T20, chit D21-T20, chit D28-T20 et chit d35-t20) sont représentées sur des mêmes graphiques (figures V-9 et V-10).

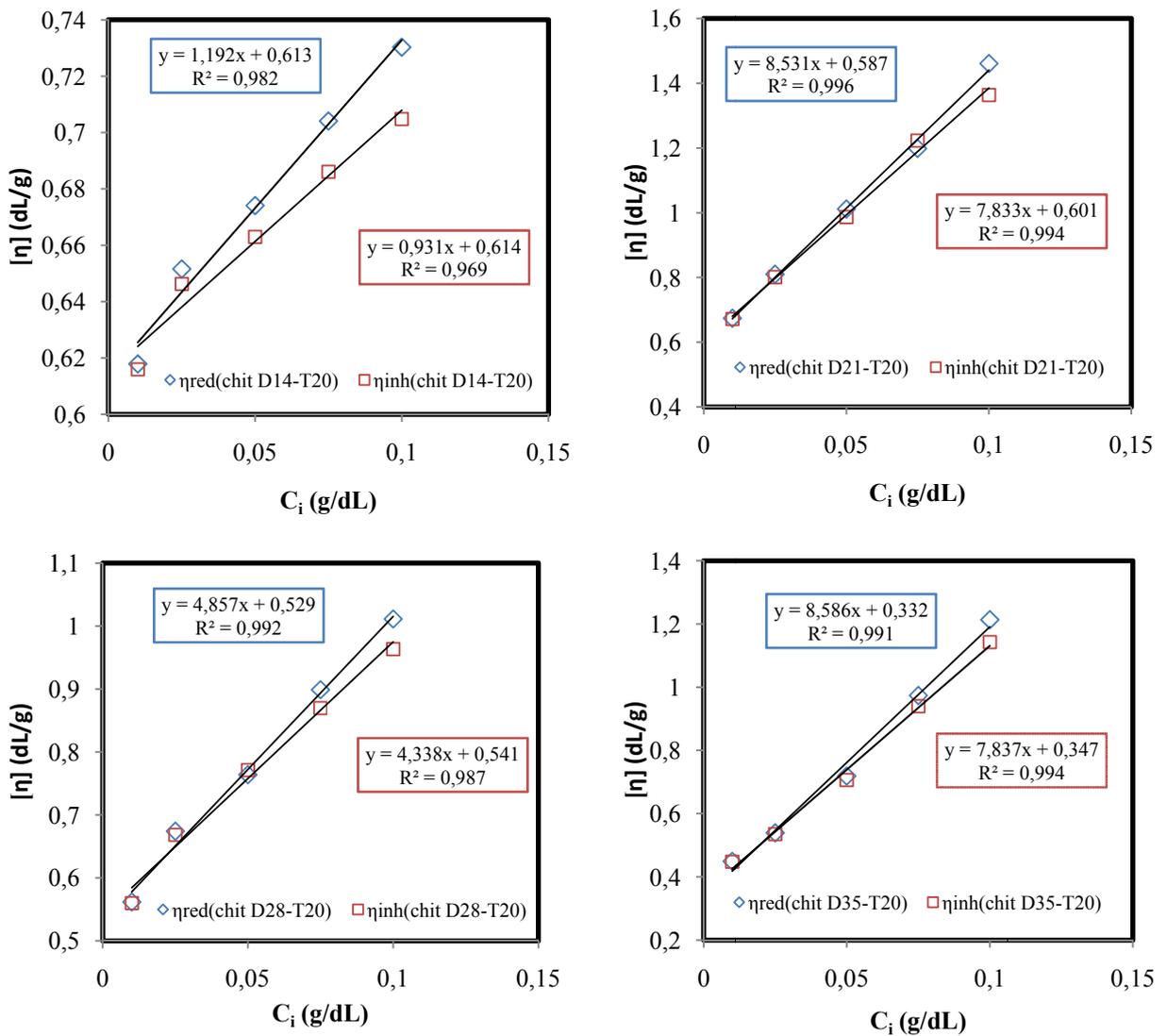


Figure V-9 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitosane incubé à température de 20°C.

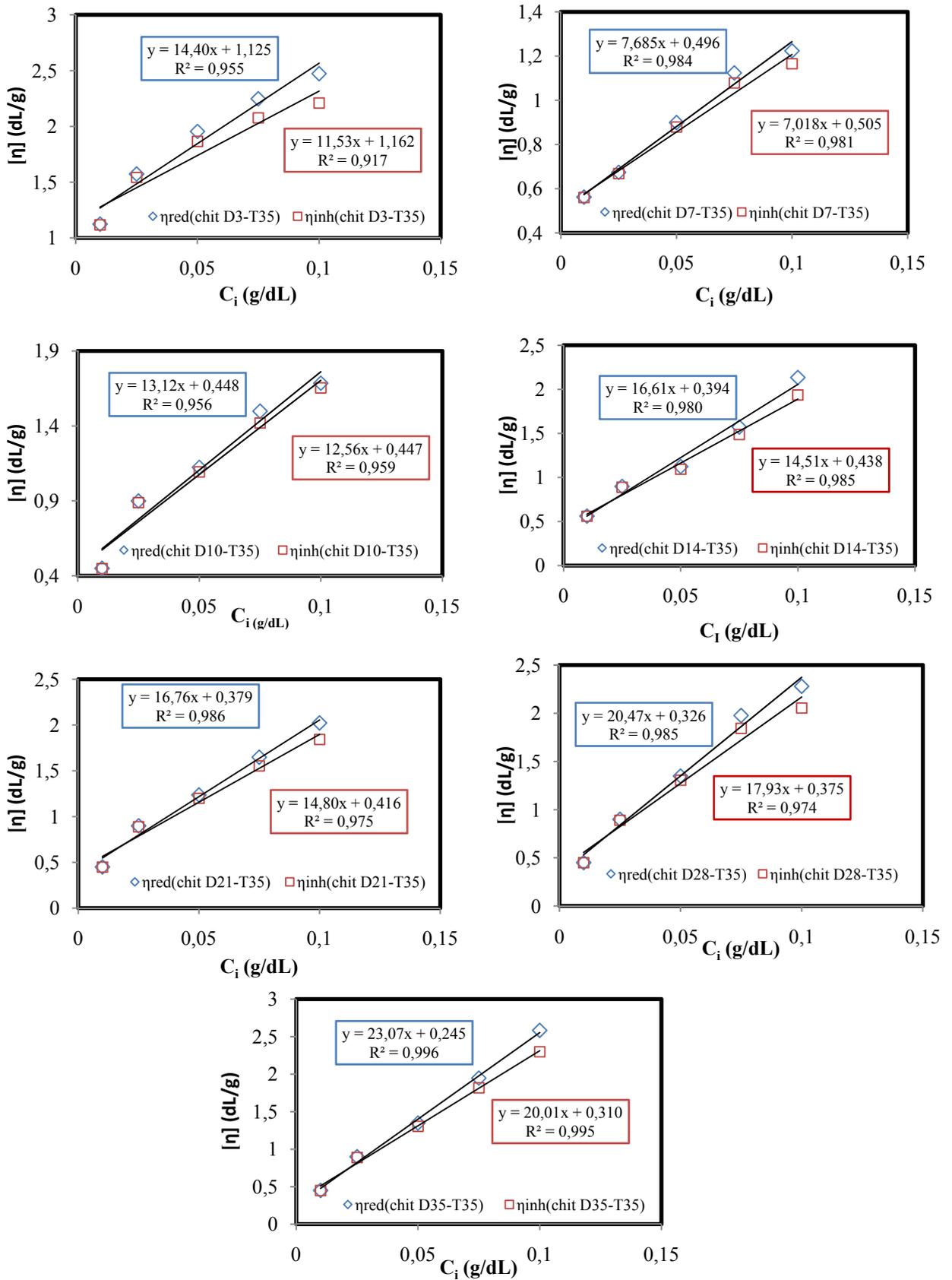


Figure V-10 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane incubé à température de 35°C

Tableau V-4 : Valeurs des viscosités intrinsèques et les poids moléculaires des différents échantillons de chitosane incubés à T 35°C et T 20°C.

Température d'incubation T (°C)	Échantillons de chitosane	Viscosité intrinsèque $[\eta]$ (dL/g)	Poids moléculaire PM (kDa)
35	chit D3-T35	1,1435	1221 ± 50
	chit D7-T35	0,5005	387 ± 20
	chit D10-T35	0,4475	331 ± 20
	chit D14-T35	0,4160	299 ± 20
	chit D21-T35	0,3975	281 ± 20
	chit D28-T35	0,3505	236 ± 20
	chit D35-T35	0,2775	170 ± 20
20	chit D14-T20	0,6135	514 ± 20
	chit D21-T20	0,5940	491 ± 20
	chit D28-T20	0,5350	425 ± 20
	chit D35-T20	0,3395	226 ± 20

Nous constatons d'après ces graphiques, que les deux droites obtenues engendrent des ordonnées à l'origine très proches, dont la moyenne donne directement la valeur des viscosités intrinsèques de nos échantillons. En remplaçant les valeurs des viscosités intrinsèques dans l'équation (25) nous obtenons les poids moléculaires des chitosanes. Les valeurs de ces derniers sont illustrées dans le tableau V-4.

La valeur du poids moléculaire (PM) d'un chitosane dépend intimement du procédé de préparation, car celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production (Crini et al., 2009). Les chaînes macromoléculaires du chitosane ont généralement un PM de l'ordre de 100 à 1500 kDa (Crini et al., 2009). Ces poids déterminent l'application désirée pour le chitosane

Comparé à d'autres échantillons cités dans la littérature (Gupta et Jabrail, 2006), ces échantillons ont des poids moléculaires relativement élevés. Ceci est due probablement au traitement doux (température de 20 et 35°C et concentration en NaOH de 40%) lors de la désacétylation de la chitine ; les paramètres température et concentration en NaOH ont une forte action sur le poids moléculaire du chitosane. L'avantage serait que ces PM un peu élevés procureraient aux chitosane un bon comportement au niveau de la floculation. Les poids moléculaires généralement rencontrés dans ce type de « chitosane » impliqués dans ces traitements ont des PM compris entre 100 et 500 kDa (Crini et al., 2009).

Cependant, nous optons pour le chitosane chit D7-T35 qui sera utilisé comme floculant dans ce présent travail. Le choix de ce dernier est dû à son DDA ($89 \pm 1 \%$) et PM (387 ± 20 kDa) adéquats pour ce type de traitement, ainsi qu'à sa durée de préparation réduite (7 jours).

V.1.6.1. Analyse par MEB de chitosane

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon du chitosane (chit D7-T35), avec des agrandissements différents, sont présentées sur la figure V-11.

Les images de la figure V-11 révèlent que le chitosane (chit D7-T35) est composé de plusieurs fibres (Pillai et al., 2009) liées entre elles par des liaisons, dont leurs forces dépend du DDA du chitosane en question (Crini et al., 2009), ce qui justifie la solubilité ou non de ce dernier (Singh et al., 2009).

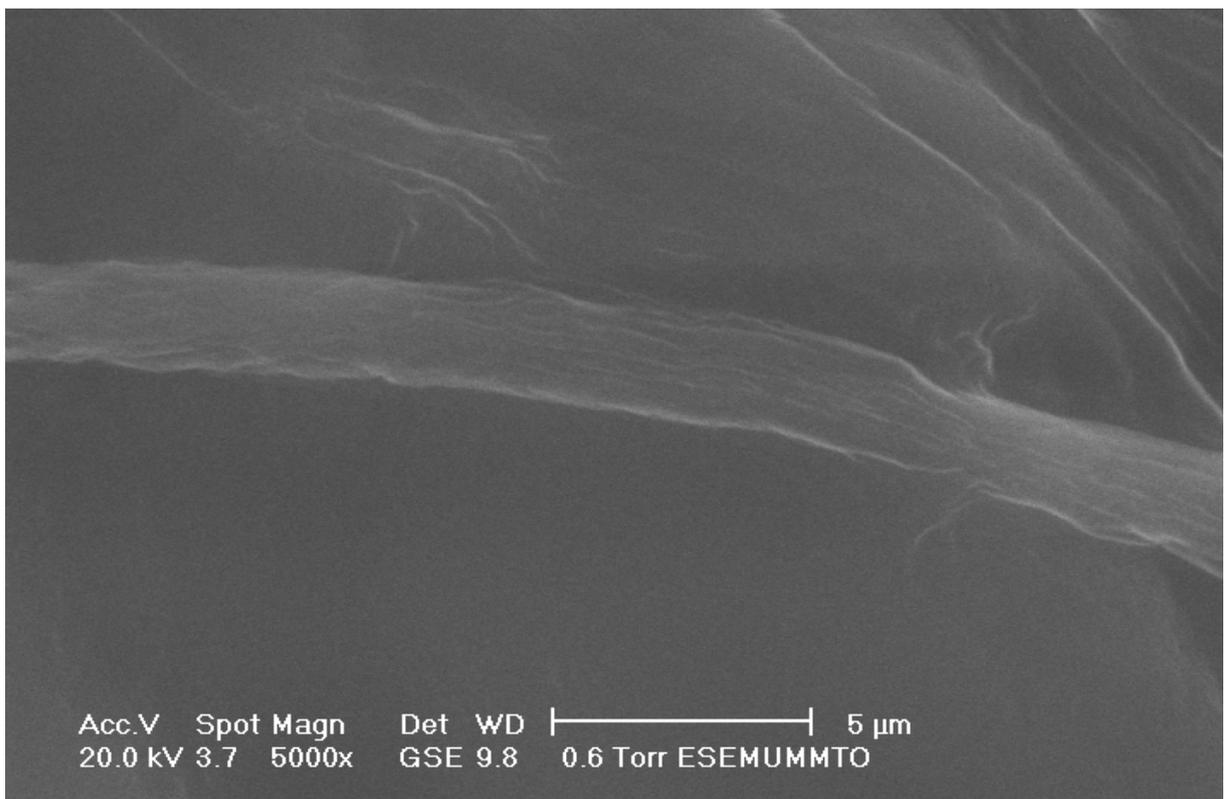
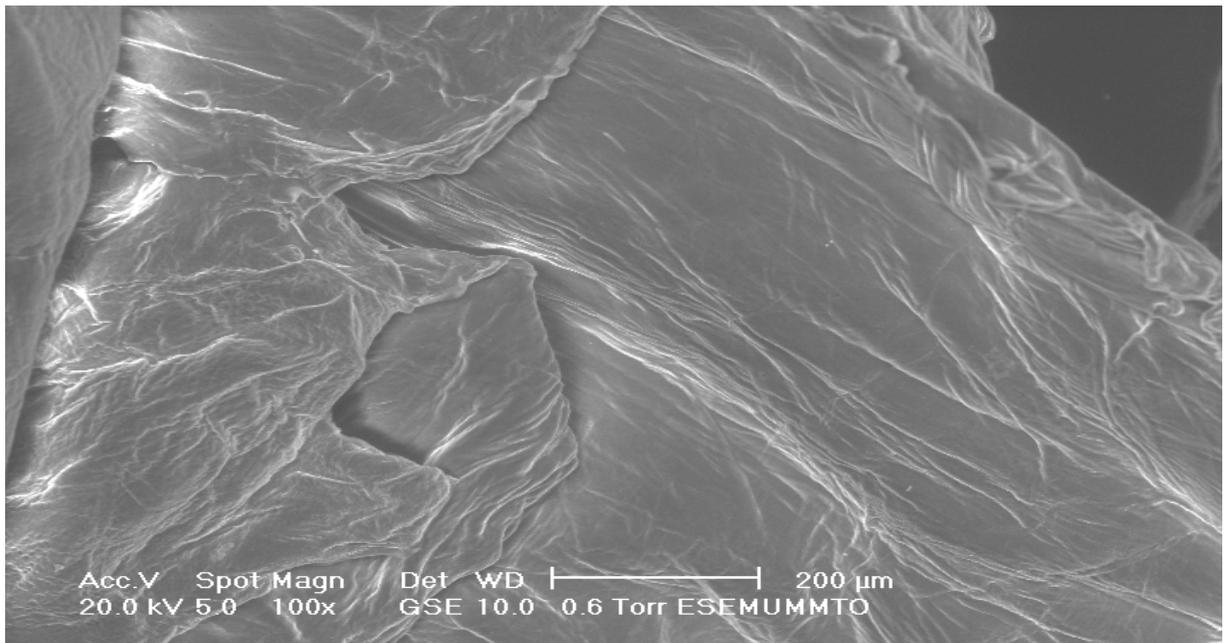
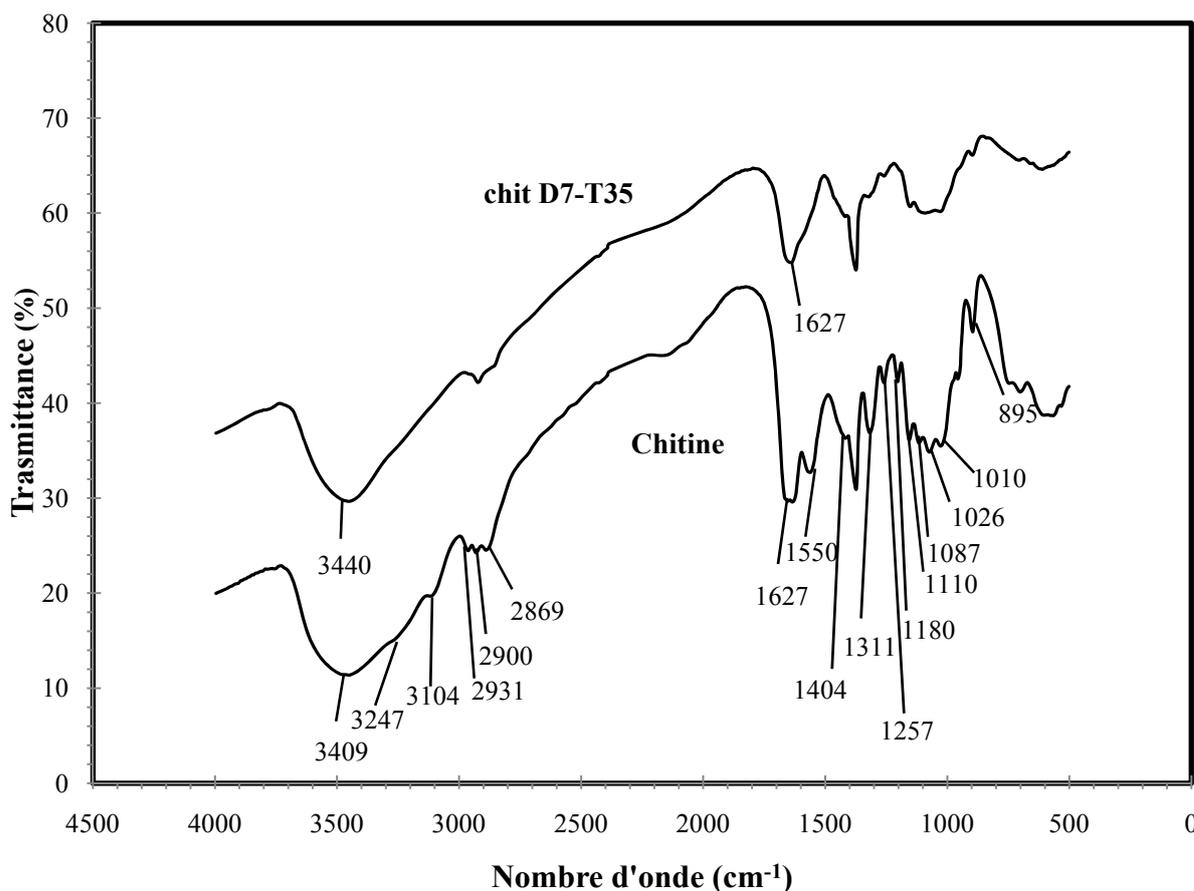


Figure V-11 : images MEB de chit D7-T35 à différents agrandissement.

V.1.6.2. Caractérisation de la chitine et du chitosane par spectroscopie infrarouge

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la chitine et l'échantillon de chitosane (chit D7-T35), sont montrés à la figure V-12



**Figure V-12 : Spectre IFTF de la chitine et du chitosane (chit D7-T35)
(1mg chitine et/ou chitosane/100 mg KBr).**

Les deux spectres montrent une large bande à 3100-3500 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de -NH et -OH incluant les liaisons d'hydrogène. La diminution en intensité et le déplacement vers une fréquence plus élevée de cette bande dans le spectre de l'échantillon chit D7-T35 reflète une diminution des liaisons d'hydrogène, ce qui justifie l'état amorphe observé dans les images MEB précédentes.

Selon Liu et al (2009) l'intensité des pics à 3104 et 3247 (caractérisant les liaisons d'hydrogène intermoléculaire $\text{C}_{(2)}\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}_{(7)}$ et $\text{C}_{(6)}\text{OH}\cdots\text{HOC}_{(6)}$ respectivement) diminue avec l'augmentation du degré de désacétylation, ainsi leurs apparitions très tenues dans le spectre de la chitine et leur quasi absence dans le spectre de l'échantillon chit D7-T35, nous laisse suggérer qu'une désacétylation partielle de la chitine à lieu (dû probablement au traitement alcalin pendant la phase de purification (Rinaudo, 2006)) et un pourcentage de désacétylation élevé du chitosane (chit D7-T35).

Les absorbances des pics dues aux vibrations d'élongation de -CH et -CH₂ à 2869-2931 cm^{-1} dans le spectre de la chitine, deviennent plus faibles dans le cas du chitosane (chit D7-T35).

Les pics apparus à 1627 et 1550 cm^{-1} dans le spectre de la chitine sont dues respectivement aux vibrations d'élongation de l'amide I et l'amide II (Kassai, 2008). Ainsi, l'apparition d'un seul pic à 1627 montre que la chitine utilisée est une β -chitine (arrangement parallèle des macromolécules (Kassai, 2008) qui reflète des liaisons intermoléculaires de faible énergie) (Crini et al., 2009), et l'absence de pic à 1550 cm^{-1} dans le spectre de l'échantillon chit D7-T35 montre que ce dernier est très désacétylé (Kassai, 2008).

Le spectre de la chitine présente des bandes dans la région spectrale 500-900 cm^{-1} appelée région sensible à la structure (Assaad, 2006). L'absence de ces bandes dans le spectre du chitosane (chit D7-T35) reflète le changement de la structure du polysaccharide (Shaojie et al., 2003).

L'absence de pic à 1540 cm^{-1} (selon Crini et al. (2009) est imputé à la faible ou absence des impuretés protéiques) dans les deux spectres dénotant la grande pureté de la chitine utilisée.

Tableau V-5 : Principales bandes des spectres IRTF de la chitine et du chitosane (chit D7-T35).

Bande (cm^{-1})	Nature de la vibration ou rotation
500 – 900	Région sensible à la structure
1026	Vibration d'élongation du C-O-C de cycle glucosidique
895	Liaison glucosidique β (1 \rightarrow 4)
1257	Vibration de distorsion de -O-H
1550	Amide II
1627	Amide I
2869 - 2931	Elongation de -CH et -CH ₂
3100 - 3500	Elongation de -NH et -OH

V.2. Adsorption du cobalt, nickel & zinc sur la bentonite

V.2.1. Étude de la cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption des trois métaux cobalt nickel et zinc dans différentes solutions (mono-composé, binaire et ternaire) sur la bentonite est exploitée en deux grandes étapes :

- ❖ déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, puis les capacités d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis de chaque ion métallique, dans différentes solutions (monocomposé, binaire et ternaire) ainsi que l'évolution du pH pendant l'adsorption ;

- ❖ modéliser cette cinétique et déterminer les paramètres cinétiques, à savoir, la capacité d'adsorption à l'équilibre et la vitesse initiale d'adsorption.

Les essais effectués nous permettent d'établir les figures de V-13 à V-16 où sont reportées les évolutions des capacités d'adsorption des ions métalliques dans différentes solutions au cours du temps de traitement sur la bentonite. Nous constatons que l'adsorption des métaux Co, Ni et Zn se fait très rapidement que ce soit en monocomposé ou en multicomposés.

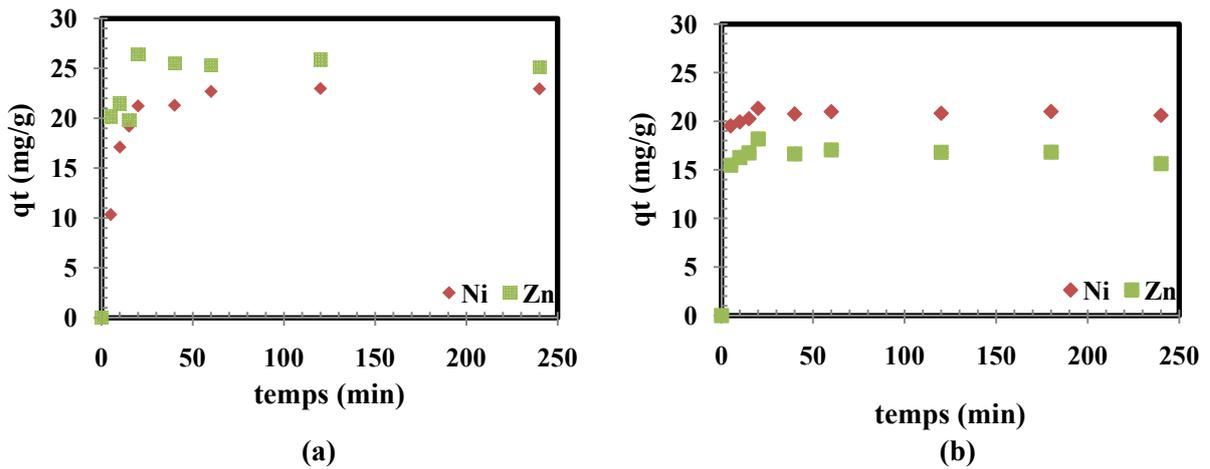


Figure V-13 : Cinétique d'adsorption de Zn et Ni sur la bentonite (a) séparément, (b) simultanément : ($C_0=80\text{mg/L}$, $C_A=3\text{g/L}$, $\text{pH } 5.5$, $T=15^\circ\text{C}$).

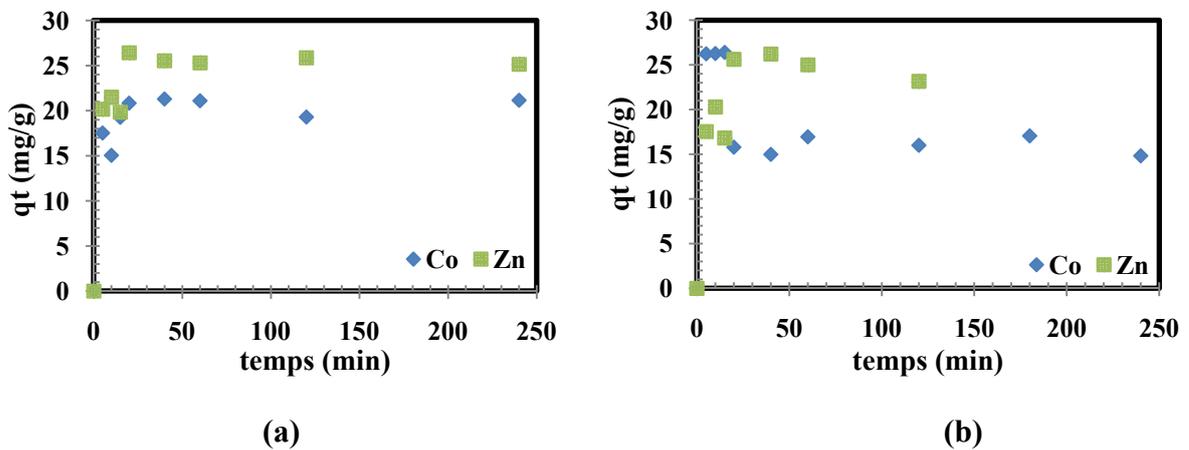


Figure V-14 : Cinétique d'adsorption de Zn et Co sur la bentonite, (a) séparément, (b) simultanément : ($C_0=80\text{mg/L}$, $C_A=3\text{g/L}$, $\text{pH } 5.5$, $T=15^\circ\text{C}$).

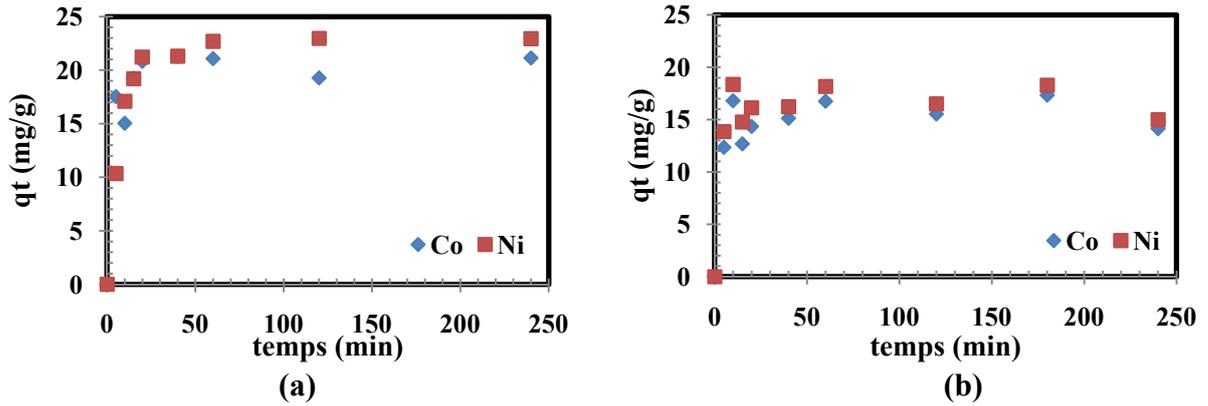


Figure V-15 : Cinétique d'adsorption de Co et Ni sur la bentonite
 a) séparément (b) simultanément : ($C_0=80\text{mg/L}$, $C_A =3\text{g/L}$, $\text{pH } 5.5$, $T=15^\circ\text{C}$).

L'adsorption des trois métaux séparément (repris sur la figure V-16.a), montre qu'au bout de 20 minutes de contact seulement, le taux d'élimination de Zn est presque totale, dépassant les 99% avec une capacité d'adsorption correspondante de 26,4 mg/g et les taux d'élimination de Co et Ni, avoisinent les 80% avec respectivement des capacités d'adsorption correspondantes de 20,8 et 21,2 mg/g. Toutefois, l'adsorption de Cobalt après 30 min du traitement atteint 86% et celle du Nickel les 86,1% et ce au bout de 120 min.

Par contre, pour l'adsorption de ces trois métaux en multi-adsorption (figure V-16.b), il est constaté que les taux d'élimination singuliers du Ni, Co et Zn diminuent pour atteindre 58,0 %, 47,5% et 44,8% respectivement, avec des capacités d'adsorption singulières correspondante de 15,4; 12,6 et 11,9 mg/g.

Ces diminutions constatées sont dues à la compétition des métaux entre eux du fait qu'ils se partagent les mêmes sites d'adsorption (Miretzky et al., 2006).

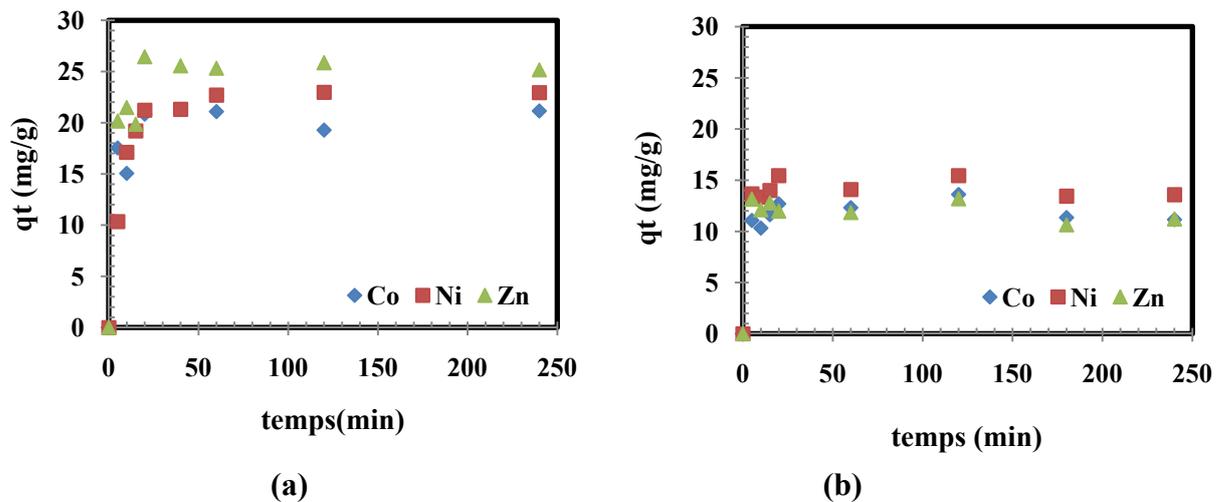


Figure V-16 : Cinétique d'adsorption de Co, Ni et Zn sur la bentonite
 (a) séparément, (b) simultanément : ($C_0=80\text{mg/L}$, $C_A =3\text{g/L}$, $\text{pH } 5.5$, $T=15^\circ\text{C}$).

Nous constatons sur les figures sus-citées qu'une élimination relativement rapide a lieu au début du traitement et suivi d'une élimination corrélativement long durant lequel le processus d'adsorption continu jusqu'à atteindre l'équilibre (l'établissement du palier).

De ces remarques, nous pouvons déduire que l'adsorption des trois métaux sur la bentonite se fait en trois étapes :

- 1- Adsorption relativement rapide des ions en solution due à la présence des sites libres à la surface des particules de l'adsorbant qui traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette étape dure presque 5min pour les trois métaux dans différentes solutions dans les conditions opératoires entreprises.
- 2- Diminution de la vitesse d'adsorption reflétée par une augmentation très faible de la capacité d'adsorption due à la diminution de la quantité d'ions en solution et du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Cette étape dure de 15 à 60 minutes dépendamment de l'ion métallique utilisé en mono-adsorption et de 5 à 20 min en multi-adsorption à l'exception du système binaire Ni/Co qui dure de 15 à 60 min.
- 3- Stabilité de la capacité d'adsorption, et équilibre du système : dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée ceci est du probablement à l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponibles (Al-Degs et al., 2007) : L'établissement du palier traduit donc cette étape.

Néanmoins, il est à constater sur la figure V-16b, l'adsorption et la désorption simultanée de ces trois métaux sur la bentonite (en particulier le Ni et Co) se fait d'une manière similaire sans aucune spécificité mais, avec une affinité un peu plus élevée pour le nickel. De cette remarque, on peut suggérer que l'adsorption de ces trois métaux se fait sur des sites d'adsorption identiques.

D'après les résultats mentionnés dans le tableau V-7 et les Figures V-14b, V-15b, V-16b, nous constatons que la capacité d'adsorption de la bentonite quant à l'adsorption de Co, de Ni et de Zn ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, sont influencés par la présence simultanée de deux ou de trois métaux.

Pour le cas de l'adsorption de Ni (figure V-13b), on constate que celle-ci n'est pas influencée par la présence de Zn, mais significativement par la présence de Co (figure V-15b) et de Co, Zn (figure V-16b).

L'adsorption de Zn (figure V-14b) n'est pas influencée par la présence de Co, par contre il est influencé par la présence de Ni (figure V-13b) et de Co, Ni (figure V-16b). Néanmoins, l'adsorption de Co est influencée par la présence de Ni et Zn que ce soit séparément ou simultanément.

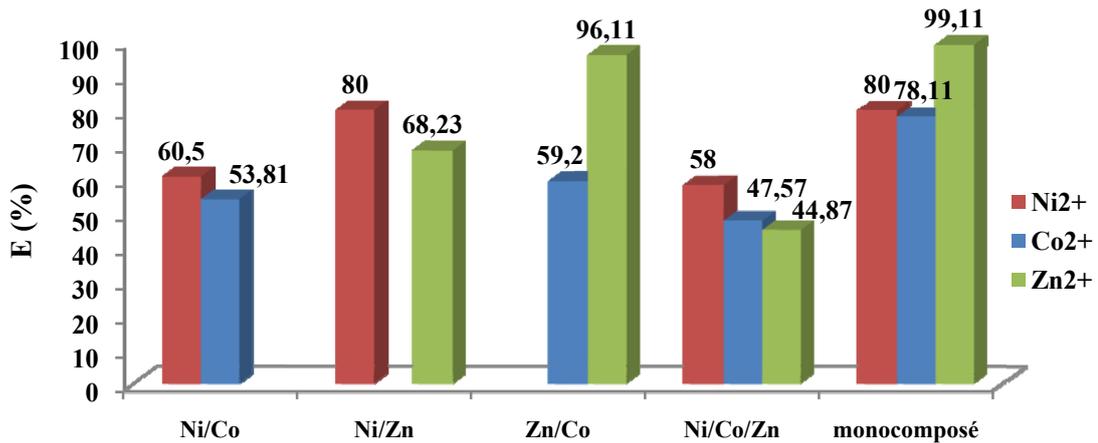
Tableau V-6 : Valeurs expérimentales au début de l'équilibre des capacités d'adsorption et des taux d'élimination des trois métaux dans différentes solutions par la bentonite.

Métal	Solution	Capacité d'adsorption Au début de l'équilibre		Taux d'élimination au début de l'équilibre (%)	Temps correspondant au début de l'équilibre (min)
		mg/g	mmoles/g		
Co²⁺	seul	22,90	0,38	86,00	30
	en présence de Ni	16,75	0,28	62,83	60
	en présence de Zn	16,95	0,28	63,57	20
	en présence de Ni et Zn	12,68	0,21	47,57	20
Ni²⁺	seul	22,97	0,39	86,16	120
	en présence de Co	18,18	0,30	68,18	60
	en présence de Zn	21,32	0,36	80,00	20
	en présence de Co et Zn	15,45	0,26	58,00	20
Zn²⁺	seul	26,43	0,40	99,00	20
	en présence de Ni	17,10	0,26	64,00	20
	en présence de Co	25,63	0,39	96,11	20
	en présence de Ni et Co	11,96	0,18	44,87	20

Cependant, pour toutes les expériences ultérieures nous optons pour un temps de contact de deux heures afin de s'assurer que l'équilibre soit bien atteint et ce pour tous les métaux et dans les différentes solutions.

Ces résultats nous permettent d'avoir un aperçu rapide sur l'efficacité de l'adsorbant (bentonite sodique) quant à l'adsorption des ions métalliques Co, Ni et Zn en système mono-composé, binaire et ternaire, ainsi qu'à leurs compétitivités et leurs sélectivités. Pour mieux visualiser cette sélectivité et cette compétitivité, les taux d'élimination des trois métaux dans différentes solutions après un temps de contact de 20 minutes sont représentés sur les histogrammes de la figure V-17.

Ce temps de 20 minutes est jugé adéquat, car il est très pratique pour les procédés industriels (20 à 30 minutes généralement) (Benaoumeur, 2011), et au-delà de ce temps, l'amélioration des capacités d'adsorption n'est que de 10% au maximum dans tous les cas observés.



solutions métalliques (monocomposé, binaire et ternaire)

Figure V-17 : Taux d'élimination de Ni, Co et Zn par la bentonite dans différentes solutions (monocomposé, multi composé) : ($t = 20 \text{ min}$; $C_0=80 \text{ mg/L}$; $C_A=3\text{g/L}$; $pH 5,5$).

D'après ces histogrammes, il est clair que la bentonite sodique a un pouvoir adsorbants très intéressant pour tous les métaux testés dans différentes solutions (monocomposé, binaire et ternaire).

L'ordre de sélectivité dans le cas de système monocomposé est : $Zn > Ni > Co$. L'ordre d'affinités de ces trois métaux en système binaire et ternaire est donné dans le tableau V-8.

Tableau V-7: ordre d'affinité du Ni, Co et Zn en système binaire et ternaire.

Système de mélange	Ordre d'affinité
Ni/Co	Ni > Co
Ni/Zn	Ni > Zn
Zn/Co	Zn > Co
Ni/Co/Zn	Ni > Co > Zn

Cette compétitivité des ions métalliques étudiés, peut être justifiée par le fait que l'adsorption de l'ion métallique sur le solide, est fonction de son rayon ionique et de son électronégativité (l'affinité est plus élevée pour l'ion possédant un rayon plus petit). Les rayons ioniques des trois métaux : le nickel, le cobalt et le zinc sont très proches ; $0,69 \text{ \AA}$; $0,72 \text{ \AA}$; $0,74 \text{ \AA}$ respectivement, et les électronégativités sont respectivement 1,91;1,88 ; 1,65. Toutefois, l'affinité dans le cas de système binaire Zn/Co est très élevée pour le zinc.

V.2.2. Évolution du pH des solutions au cours de l'adsorption

Le suivi de la variation du pH de différentes solutions dans le temps nous permettra d'avoir un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de l'adsorption des trois métaux séparément et simultanément. Les figures V-18 et V-19 montrent cette évolution pour les deux systèmes monocomposés et multi-composés.

D'après ces figures, l'adsorption des ions métalliques étudiés en système monocomposé et multi-composé sur la bentonite entraîne généralement une légère élévation du pH_f de la solution au fur et à mesure que l'adsorption progresse jusqu'à l'équilibre (un pH stable). Cette stabilité reflète l'établissement de l'équilibre où aucun échange ne se produit. Ce pH à l'équilibre est toujours inférieur ou égale au pH_{PCN} de la bentonite sodique (6,4).

Ainsi, en système monocomposé, le pH final pour le Ni, Zn et Co est de 6,45 ; 6,10 et 5,85 respectivement. En système multicomposé, le pH final pour le système Ni/Zn, Zn/Co et Ni/Co/Zn est de 5,70 et pour le système Ni/Co ce pH est de 6,55. Ces résultats correspondent aux résultats trouvés après les tests de détermination du pH_{PCN} (figure V-3).

Toutefois, d'après la figure V-19, nous constatons que la présence de zinc fait diminuer le pH de la solution après un temps de contact de 20 minutes pour se stabiliser aux environs de 5,70.

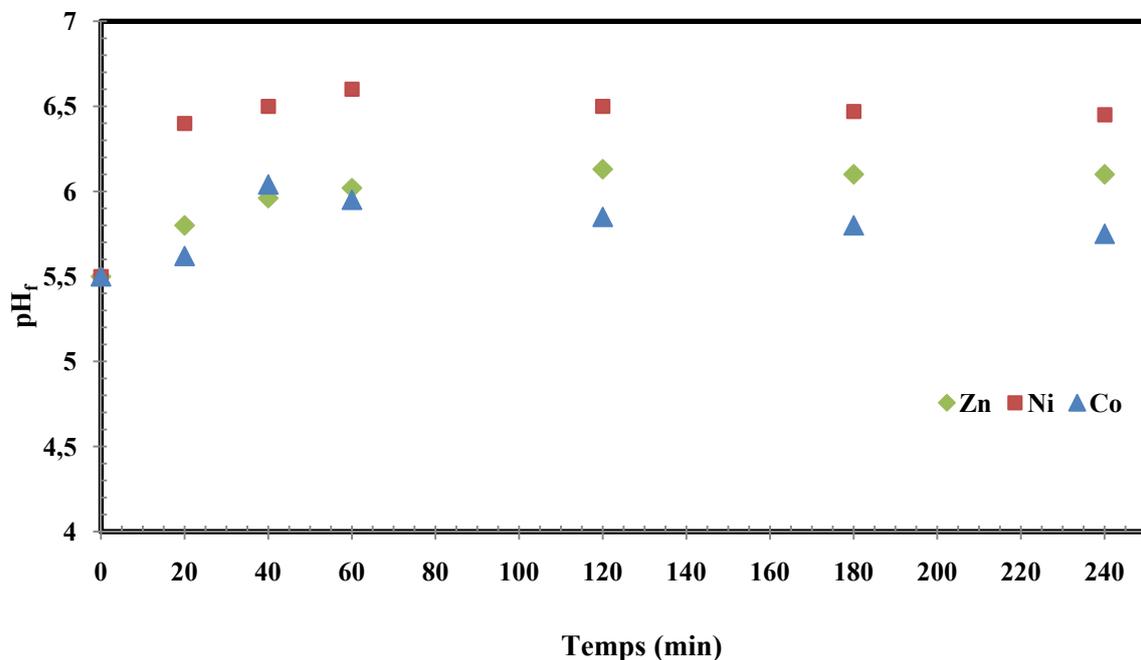


Figure V-18: Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Ni, Co et Zn séparément sur la bentonite : (pH_i 5,5, C_0 = 80mg/L, C_A = 3 mg/L).

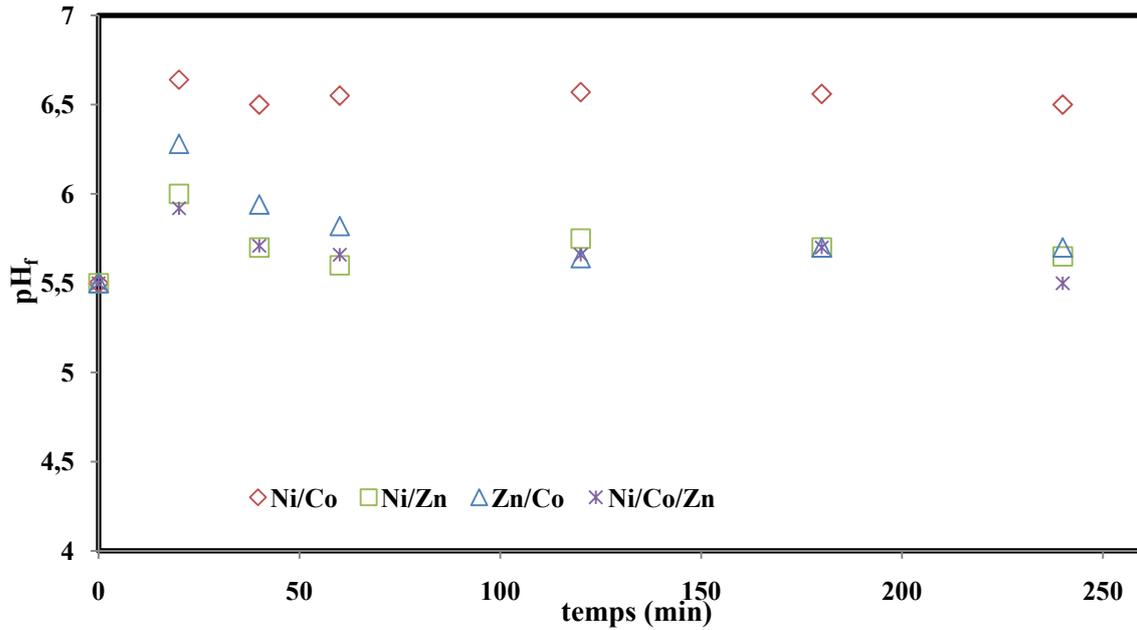


Figure V-19 : Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Ni, Co et Zn simultanément en système binaire et ternaire sur la bentonite. ($pH_i=5,5$, $C_0=80\text{mg/L}$, $C_A=3\text{ mg/L}$).

Ces résultats peuvent être expliqués de deux façons :

- ❖ Le pouvoir tampon de la bentonite sodique tend à augmenter ou à diminuer le pH de la solution à des valeurs proches de son pH_{PCN} (6,4).
- ❖ Les mécanismes de sorption des ions métalliques par la bentonite en question, impliqueraient un processus d'échange d'ions qui se fait entre des métaux alcalins et alcalino-terreux de la bentonite et les ions métalliques (Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+}), qui tendent ainsi à élever un peu le pH de la solution (Kaya & Oren, 2005). Ainsi, que le processus de complexation de surface qui se fait entre les sites silanol ($\equiv SiOH$) et aluminol ($\equiv AlOH$) et les ions métalliques par échange de proton H^+ selon les réactions suivantes:



Les ions H^+ libérés tendent à abaisser le pH de la solution (Sigg et al., 2001).

V.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant les deux modèles cinétiques déjà cités dans l'étude bibliographique, à savoir le modèle du pseudo-premier ordre proposé par Lagergren, et celui du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay. Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 .

- Pour le modèle du pseudo-premier ordre (Éq. 9), les R^2 ont été déterminés après représentation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps $t(\text{min})$.
- Pour le modèle du pseudo-second ordre (Éq. 11), la représentation de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t a permis aussi la détermination des R^2 .

Tableau V-8 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarisés avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.

		Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre			
		R^2	k_1 mn^{-1}	$q_{e\text{ cal}}$ mg/g	R^2	k_2 $g.mg^{-1} mn^{-1}$	$q_{e\text{ cal}}$ mg/g	h $mg.g^{-1}.mn$
Co^{2+}	Seul	0,855	0,009	/	0,992	0,017	22,222	8,771
	En présence de Ni	0,108	0,000	/	0,997	0,050	16,129	13,157
	En présence de Zn	0,131	0,000	/	0,997	0,580	16,949	166,666
	En présence de Ni et Zn	0,073	0,000	/	0,996	0,021	13,696	4,065
Ni^{2+}	Seul	0,630	0,016	/	0,998	0,008	23,809	4,739
	En présence de Co	0,531	0,004	/	0,996	0,204	16,949	58,823
	En présence de Zn	0,287	0,002	/	0,999	0,245	21,276	111,111
	En présence de Co et Zn	0,103	0,000	/	0,997	0,039	15,625	9,523
Zn^{2+}	Seul	0,450	0,004	/	0,998	0,019	26,315	13,698
	En présence de Ni	0,565	0,004	/	0,998	0,373	17,241	111,110
	En présence de Co	0,357	0,011	/	0,992	0,048	24,390	28,571
	En présence de Ni et Co	0,291	0,002	/	0,989	0,028	13,157	4,878

Comme il est montré dans le tableau V-9 et les figures V- 20, V-21 et V-22, le modèle cinétique du pseudo-second ordre convient très bien à l'adsorption des ions Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} que ce soit en système monocomposé ou multicomposé sur la bentonite. Ainsi, les constantes de vitesse d'adsorption sont déduites pour chaque cas à partir de l'ordonnée à l'origine.

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h (mg/g.min) par la formule :

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (34)$$

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption (k_2), les valeurs des vitesses initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre ($q_{e\text{ cal}}$) sont groupées dans le même *Tableau V-9*.

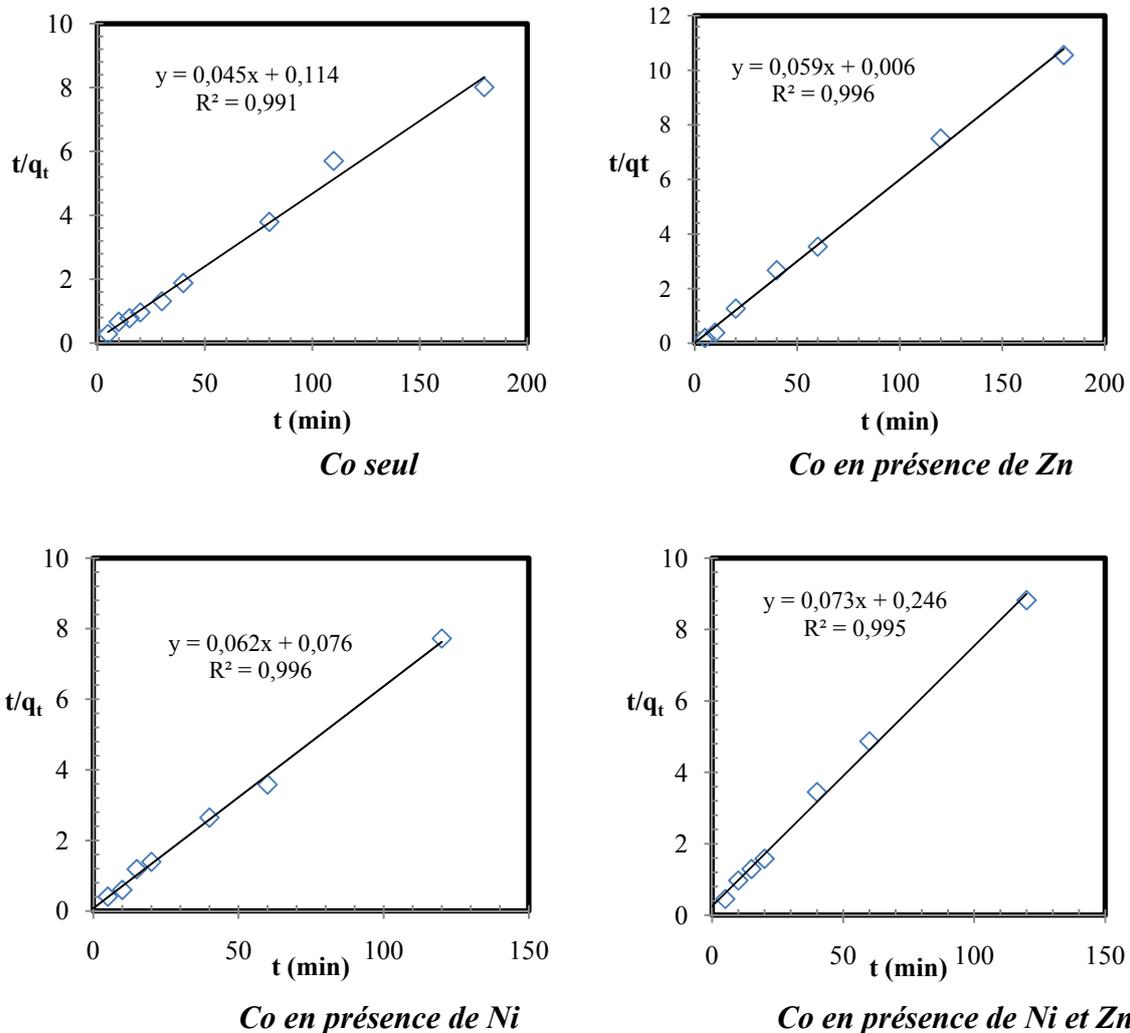


Figure V-20 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Co en système monocomposé et multicomposé sur la bentonite.

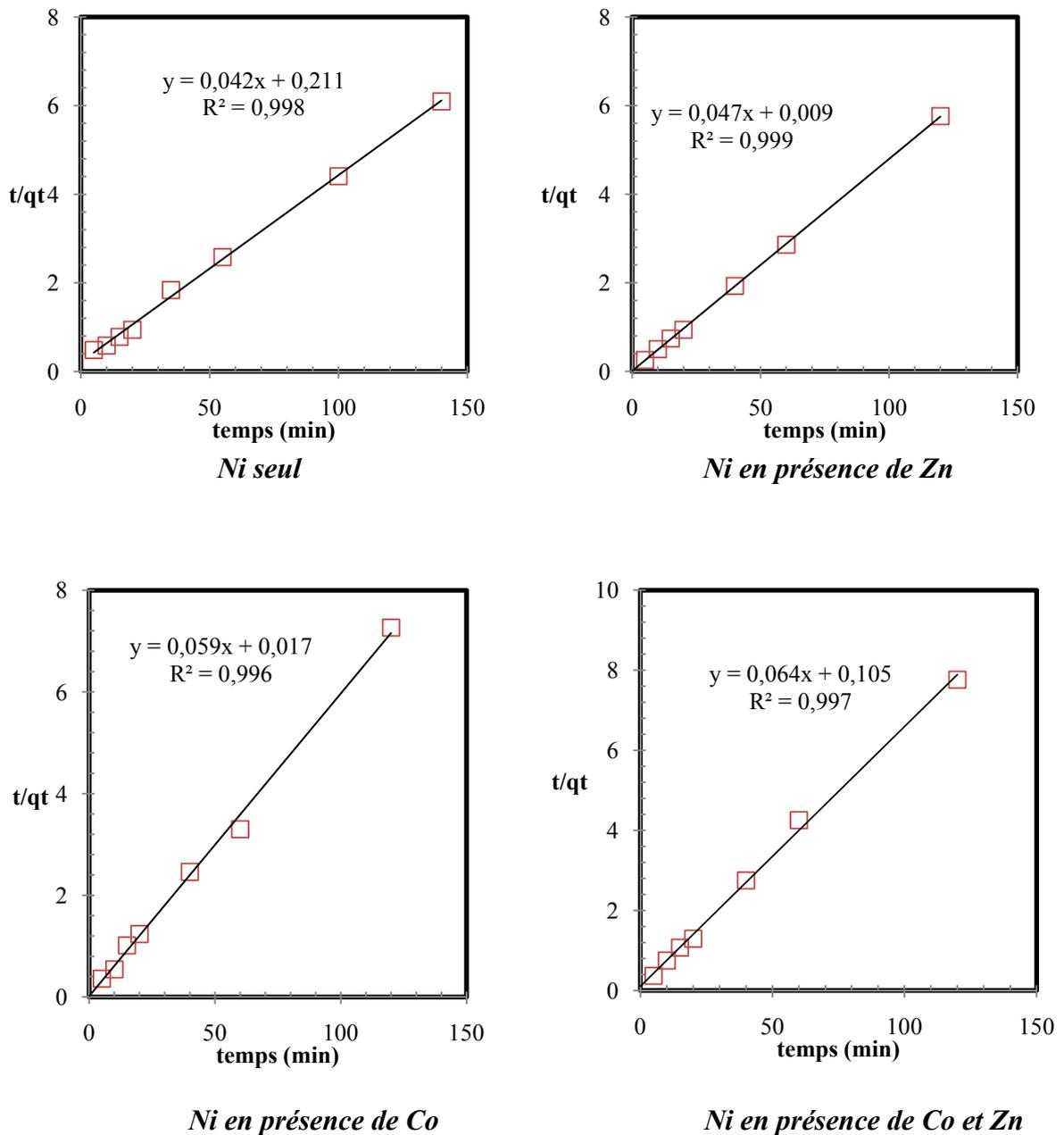


Figure V-21 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Ni en système monocomposé et multicomposé sur la bentonite.

D'après les résultats de tableau V-9, nous remarquons que la vitesse initiale d'adsorption de ces trois cations dans différents systèmes de mélange s'accorde avec l'évolution de leur capacité d'adsorption mentionnée dans les figures V-13, à V-16. La capacité d'adsorption théorique ($q_{e,cal}$ mg/g) de chaque cation, est similaire à sa capacité expérimentale (q_e mg/g).

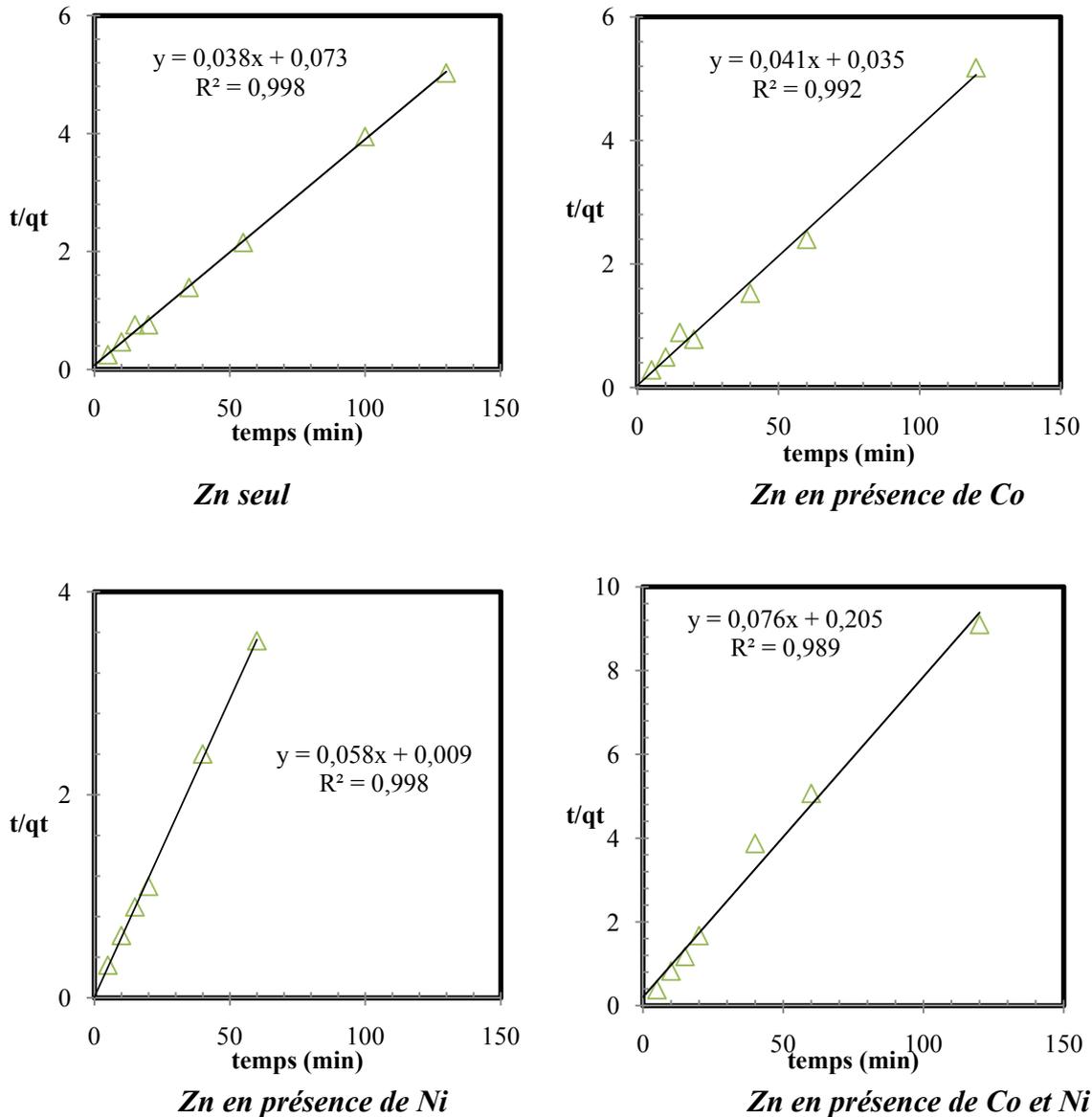


Figure V-22 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Zn en système monocomposé et multicomposé sur la bentonite.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre notamment les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e (mg/g)), suggère que la fixation des ions Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} en système mono et multicomposé sur la bentonite est en majeure partie imputable à la chimisorption (Ho et McKay, 1998). En effet, Ho et McKay (1998), indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux.

V.2.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution ; ceci est dû à l'implication de mécanismes qui sont à leur tour très dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques (Abollino et al., 2003).

L'adsorption des trois ions métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) séparément sur la bentonite à différents pH est montrée sur la figure V-23. D'après cette figure, nous remarquons que la capacité d'adsorption de ce matériau augmente d'autant plus que le pH augmente. Ce comportement est reproduit par les trois métaux. Ainsi, nous constatons qu'à un pH acide de 3, l'adsorption est un peu faible ; elle est de 17,9 mg/g et 16,2mg/g pour le Co et Ni respectivement.

En effet, à des pH acides, les ions métalliques sont en compétition avec les ions H^+ présents en grande concentration dans la solution. Ces ions hydronium sont donc plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs grande mobilité (Abollino et al., 2003) .

À des pH légèrement acides (4-6), l'effet compétitif des ions H^+ diminue d'autant plus que le pH augmente, ce qui explique l'adsorption élevée de ces trois métaux dans cette gamme de pH. L'élimination est due en grande partie à l'adsorption proprement dite par échange d'ions qui se fait entre les ions métalliques en question et les métaux alcalins et alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) de la bentonite (Kaya & Ören, 2005).

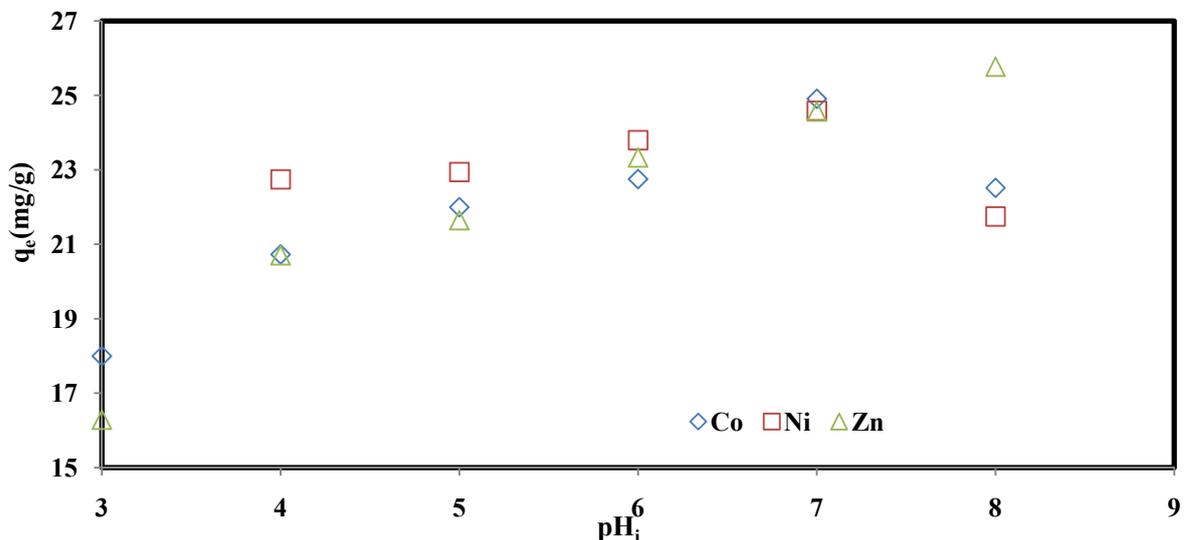


Figure V-23 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Co, Ni et Zn

Séparément sur la bentonite. Conditions opératoires : $t=120\text{min}$, $C_A=3\text{g/L}$, $C_0=80\text{mg/L}$.

Cependant, l'élimination presque totale des ions Co (93,39 %) et Ni (92,20 %) est obtenue à pH 7, et pH 8 pour le Zn (96,63 %).

V.2.5. Effet tampon de la bentonite en présence des cations métalliques

La mesure des pH finaux des solutions métalliques en système monocomposé et multicomposé mises initialement à différents pH initiaux en présence de la bentonite, nous a permis de remarquer les variations du pouvoir tampon de cette dernière, et ce après comparaison avec les résultats de la détermination des pH_{PCN} faites avec une solution de KNO_3 . Les résultats de cette comparaison sont montrés sur la figure V-24.

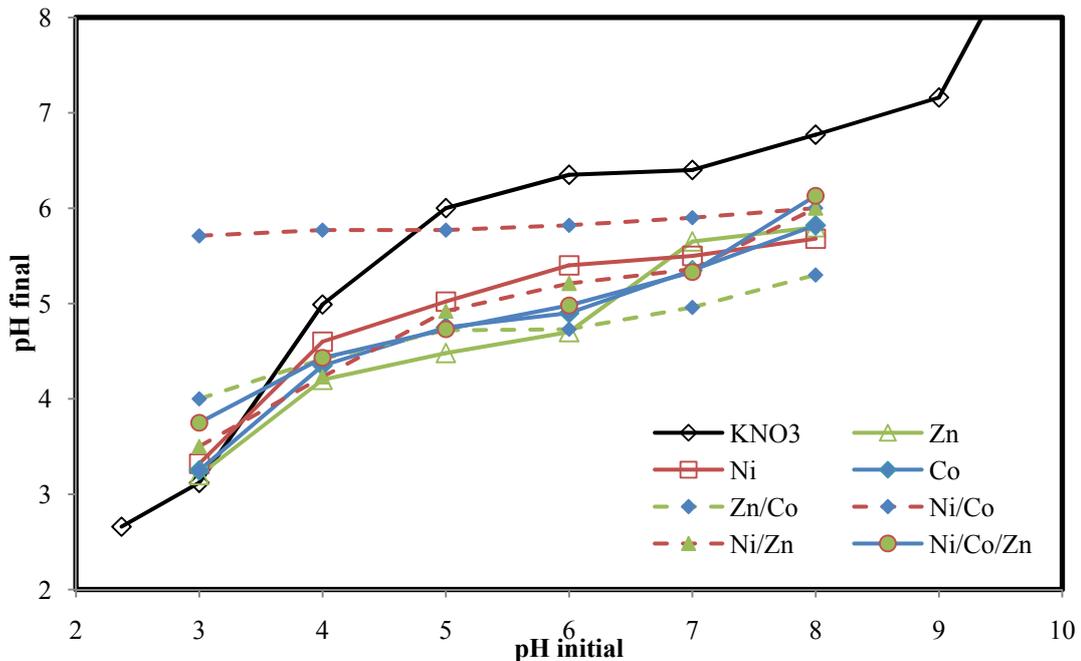


Figure V-24 : Variation du pH final en fonction du pH initial après contact de la bentonite avec KNO_3 ou les ions métalliques (Co, Ni, Zn) en système monocomposé et multicomposé : ($t = 120 \text{ min}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$, $C_0 = 80 \text{ mg/L}$).

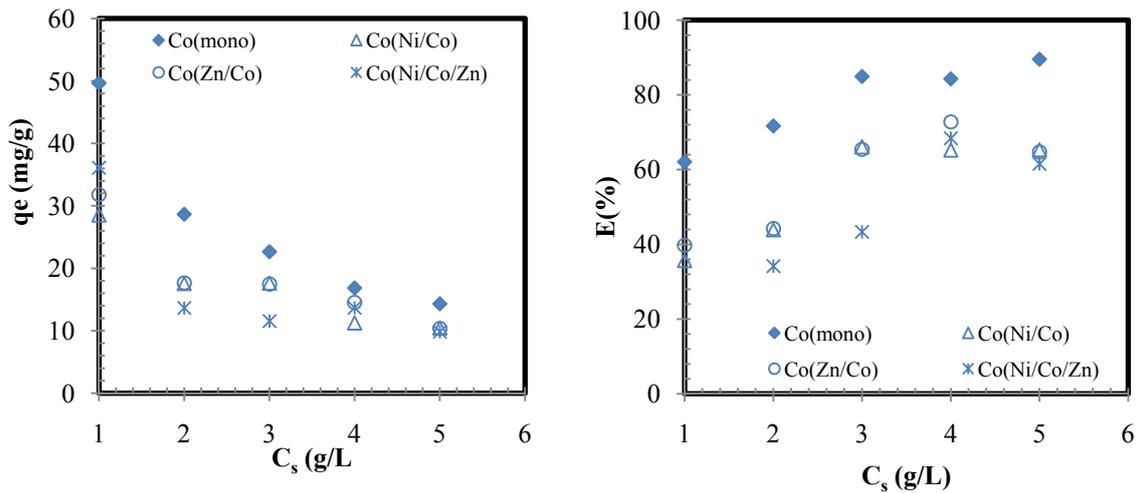
À première vue, nous remarquons que le plateau caractérisant le pH de point de charge nulle de la bentonite (6,4) est déplacé légèrement vers un pH inférieur qui varie de 4,5 à 6 notamment pour les solutions contenant le Zn et le Co. Ceci explique probablement l'existence de quelques ions H^+ sur la surface de la bentonite susceptible de s'échanger contre ces cations métalliques (Bradbury et Baeyens, 1997). Ainsi, cet échange engendre l'acidification de la solution et donc la diminution de son pH après adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de Smiciklas et al qui rapportent la diminution du pH_{PCN} de leur adsorbant de 6,1 à 5,1 (Smiciklas et al., 2006).

En plus, on remarque que ce plateau s'étale de 4 à 6 pour la solution de Zn et de Co, de 4 à 7 pour Zn/Co et de Ni/Co/Zn, de 5 à 7 pour Ni/Zn et de 3 à 8 pour Ni/Co ; alors qu'il s'étale de 5 à 9 quand on utilise l'électrolyte inerte KNO_3 .

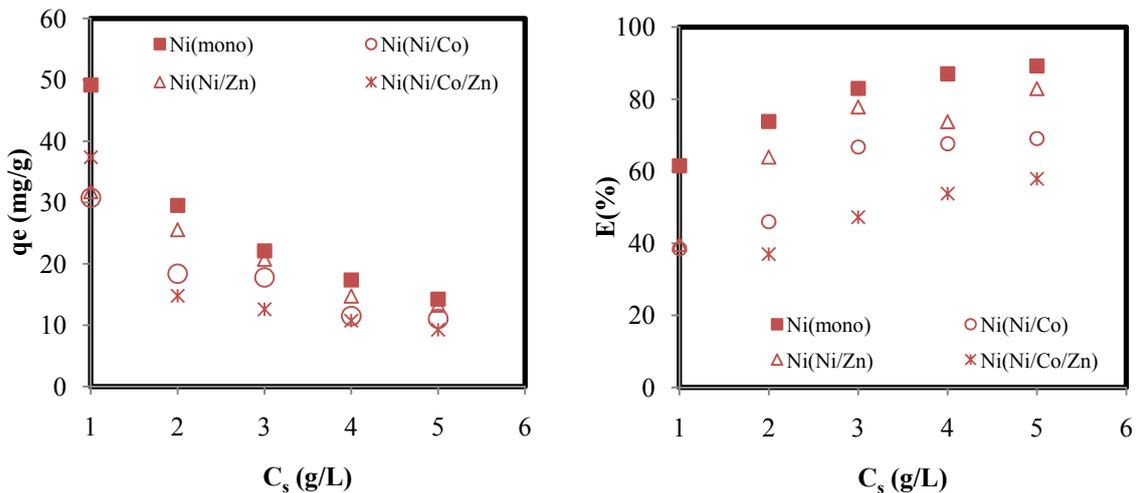
D'après ces résultats, nous constatons que la gamme de pH où s'exerce l'effet tampon de la bentonite, n'est pas vraiment influencée par l'adsorption de ces ions métalliques, à l'exception de l'adsorption de Co et Ni simultanément.

V.2.6. Effet de la concentration en adsorbant

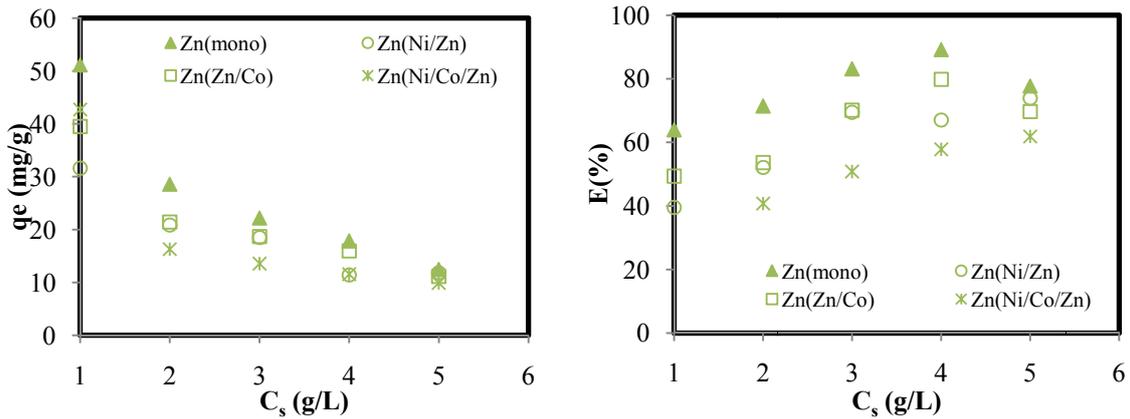
Afin de déterminer la concentration optimale en bentonite pour éliminer les ions métalliques (Co, Ni, Zn) en système mono et multicomposé, nous avons opté pour la représentation des réponses en terme de capacité d'adsorption (q en mg/g), et de taux d'élimination (E en %), les résultats sont montrés sur les figures V-25 à V-27.



Figures V-25 : Effet de la concentration initiale en bentonite sur l'adsorption du Co en système monocomposé, binaire et ternaire : ($t= 120$ min, $pH 5,5$ et $C_0= 80$ mg/L).



Figures V-26 : Effet de la concentration initiale en bentonite sur l'adsorption du Ni en système monocomposé, binaire et ternaire : ($t= 120$ min, $pH 5,5$ et $C_0= 80$ mg/L).



Figures V-27 : Effet de la concentration initiale en bentonite sur l'adsorption du Zn en système monocomposé, binaire et ternaire : ($t= 120$ min, pH 5,5 et $C_0= 80$ mg/L).

Nous constatons d'après ces figures, que le taux d'élimination des trois métaux que ce soit en système mono ou multicomposé par la bentonite augmente avec la quantité d'adsorbant mise en solution. En effet, plus cette quantité est élevée, plus le nombre de sites de rétention à la surface de l'adsorbant est grand. Ce comportement est en accord avec les résultats de Karapinar et Donat qui ont utilisés la bentonite comme adsorbant (Karapinar & donat, 2009).

Toutefois, nous constatons une régression de taux d'élimination à partir d'une concentration en bentonite de 3g/L (augmente que de 10% au maximum au-delà de cette concentration), à l'exception de système ternaire où les taux d'élimination maximaux relevés vont de 61,86 à 68,37% pour les trois métaux et qui ne sont obtenues qu'avec des teneurs en bentonite de 5g/L et 4g/L respectivement qui suggère, qu'à ces concentrations, les sites de fixation sur la bentonite sont totalement saturés (Kaya & Ören, 2005). Pour mieux visualiser cette régression pour cette gamme de concentration (3, 4 et 5g/L), les taux d'élimination de ces trois métaux sont représentés dans les histogrammes des figures V-28, V-29 et V-30.

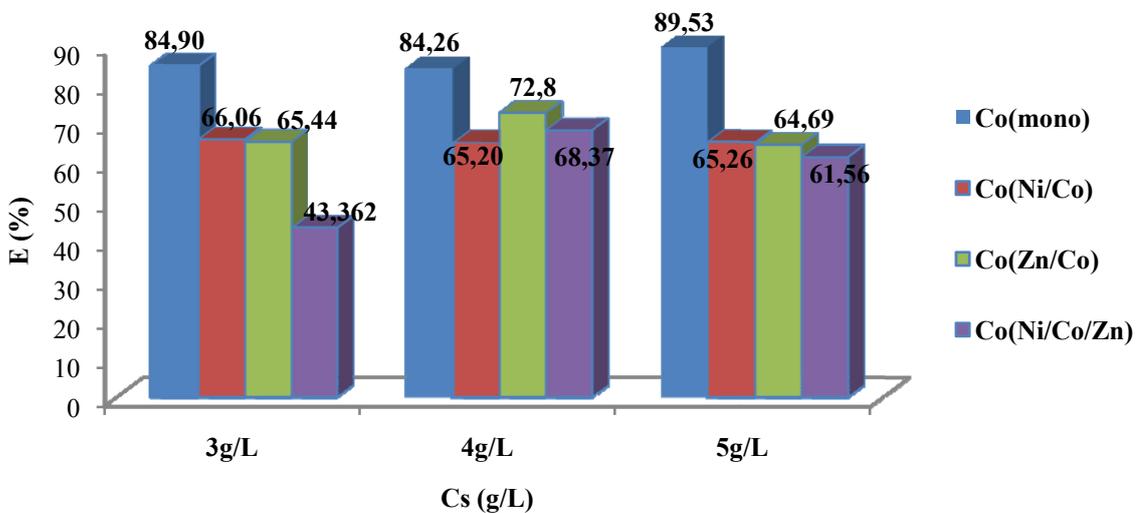


Figure V-28 : Taux d'élimination de Co par la bentonite en système mono et multicomposé.

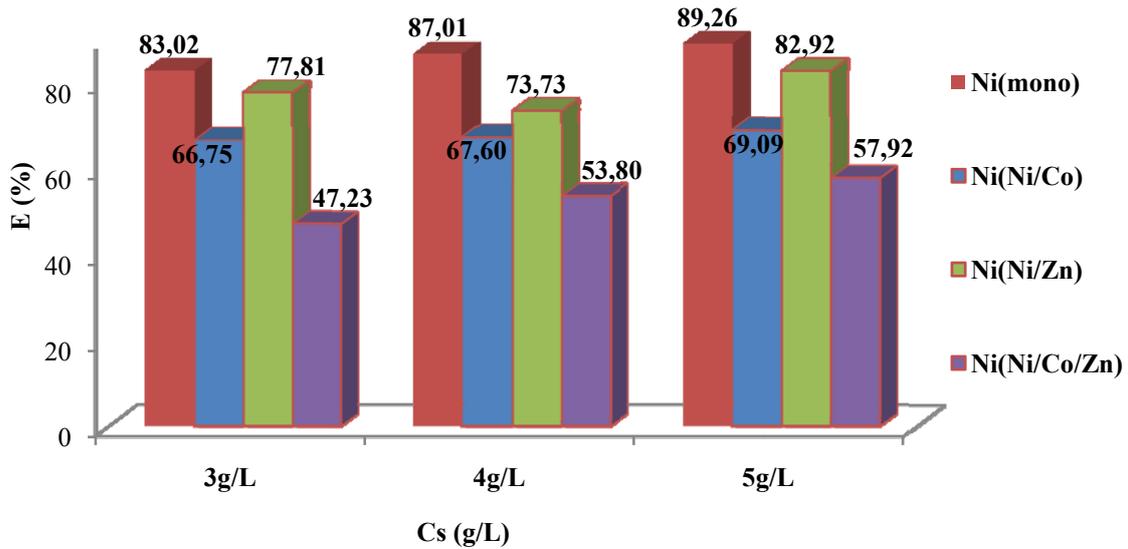


Figure V-29 : Taux d'élimination de Ni par la bentonite en système mono et multicomposé.

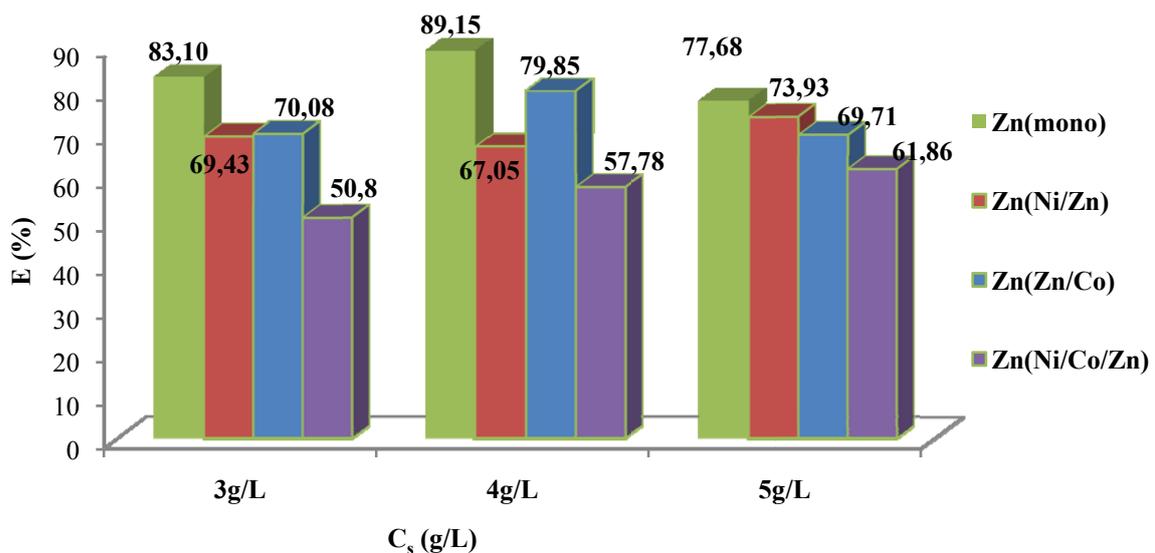


Figure V-30: Taux d'élimination de Zn par la bentonite en système mono et multicomposé.

D'après ces histogrammes, nous constatons que les taux d'élimination de ces trois métaux dans cette gamme de concentration (3, 4, 5g/L) sont pratiquement inchangés. À la différence du taux d'élimination, la capacité d'adsorption sur la bentonite diminue progressivement en augmentant la quantité d'adsorbant mise en contact avec les métaux.

De ces résultats, nous maintenons la valeur de 3g/L comme teneur optimale en bentonite, elle représenterait un bon compromis entre efficacité technique (bonne capacité d'adsorption) et économique (quantité raisonnable en adsorbant).

V.2.7. Effet de la charge initiale en métaux lourds

Cette investigation permettra de :

- déduire l'efficacité du présent système d'adsorption avec des effluents métallifères de concentrations et de composition variables.
- d'étude le mécanisme mis en jeu à travers les différentes isothermes d'adsorptions.

Les graphes des figures V - 31, V - 32et V - 33 montrent la variation des capacités d'adsorption à l'équilibre de la bentonite en fonction des concentrations en Co, Ni et Zn (de 10 à 140 mg/L) dans différents systèmes de mélanges (monocomposé, binaire et ternaire).

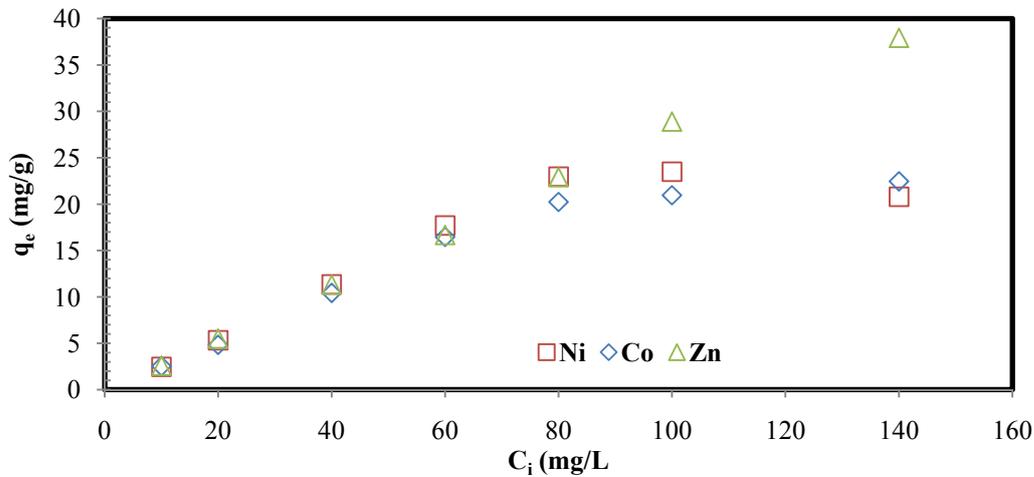


Figure V-31 : Effet de la concentration initiale en Co, Ni et Zn en système monocomposé sur leurs adsorption par la bentonite : ($t=120\text{min}$, pH_i 5,5 et $C_A=3\text{g/L}$).

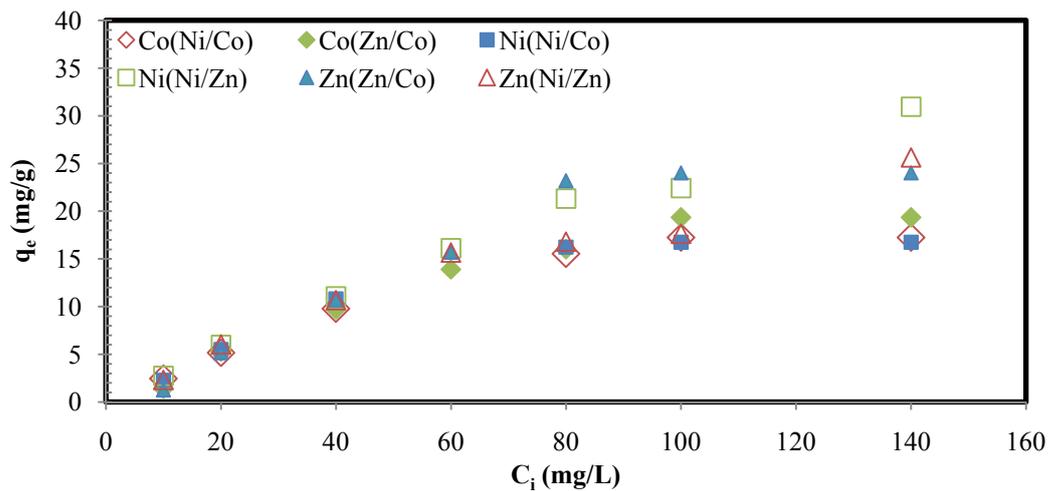


Figure V-32 : Effet de la concentration initiale en Co, Ni et Zn en système binaire sur leurs adsorption par la bentonite : ($t=120\text{min}$, pH_i 5,5 et $C_A=3\text{g/L}$).

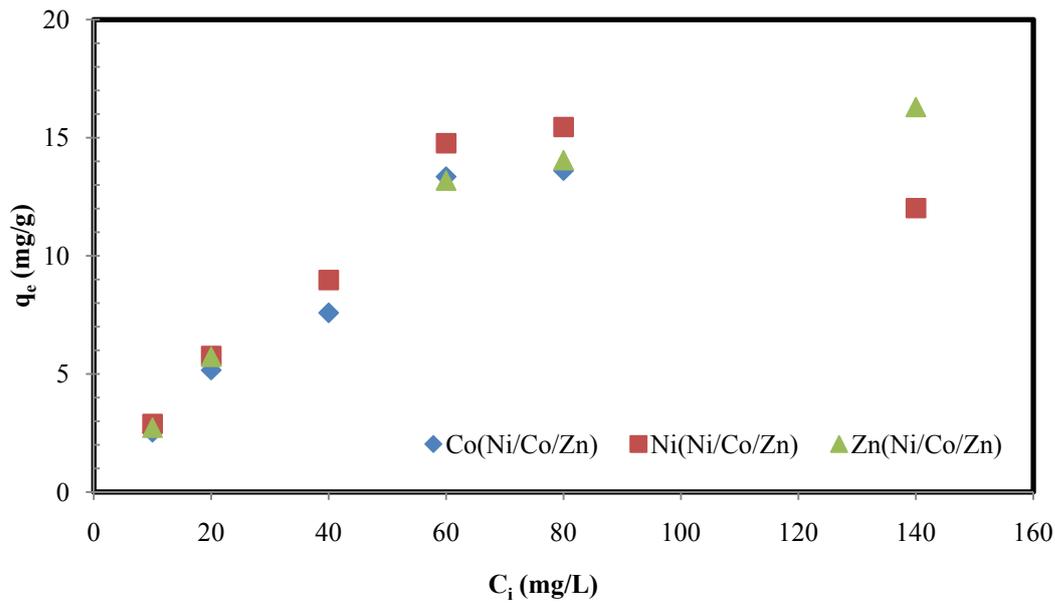


Figure V-33 : Effet de la concentration initiale en Co, Ni et Zn en système ternaire sur leurs adsorption par la bentonite : ($t=120\text{min}$, $pH_i 5,5$ et $C_A=3\text{g/L}$).

D'après ces figures (V-31, V-32, V-33), la capacité d'adsorption à l'équilibre de la bentonite pour les trois métaux en système monocomposé, binaire et ternaire augmente avec l'augmentation de la charge initiale en métaux lourds.

Toutefois, nous remarquons que l'augmentation de l'adsorption s'achève quand la bentonite atteint sa capacité maximale illustrée par l'établissement d'un palier à partir d'une concentration initiale de 80mg/L.

V.2.8. Modélisation des isothermes d'adsorptions

Afin de déterminer les mécanismes impliqués dans l'adsorption des métaux testés (Co, Ni et Zn) en système mono et multicomposé sur la bentonite, ainsi que les paramètres d'adsorption, nous avons établi les isothermes d'adsorption du chaque métal dans différents systèmes de mélange (Figure V-34, V-35, V-36).

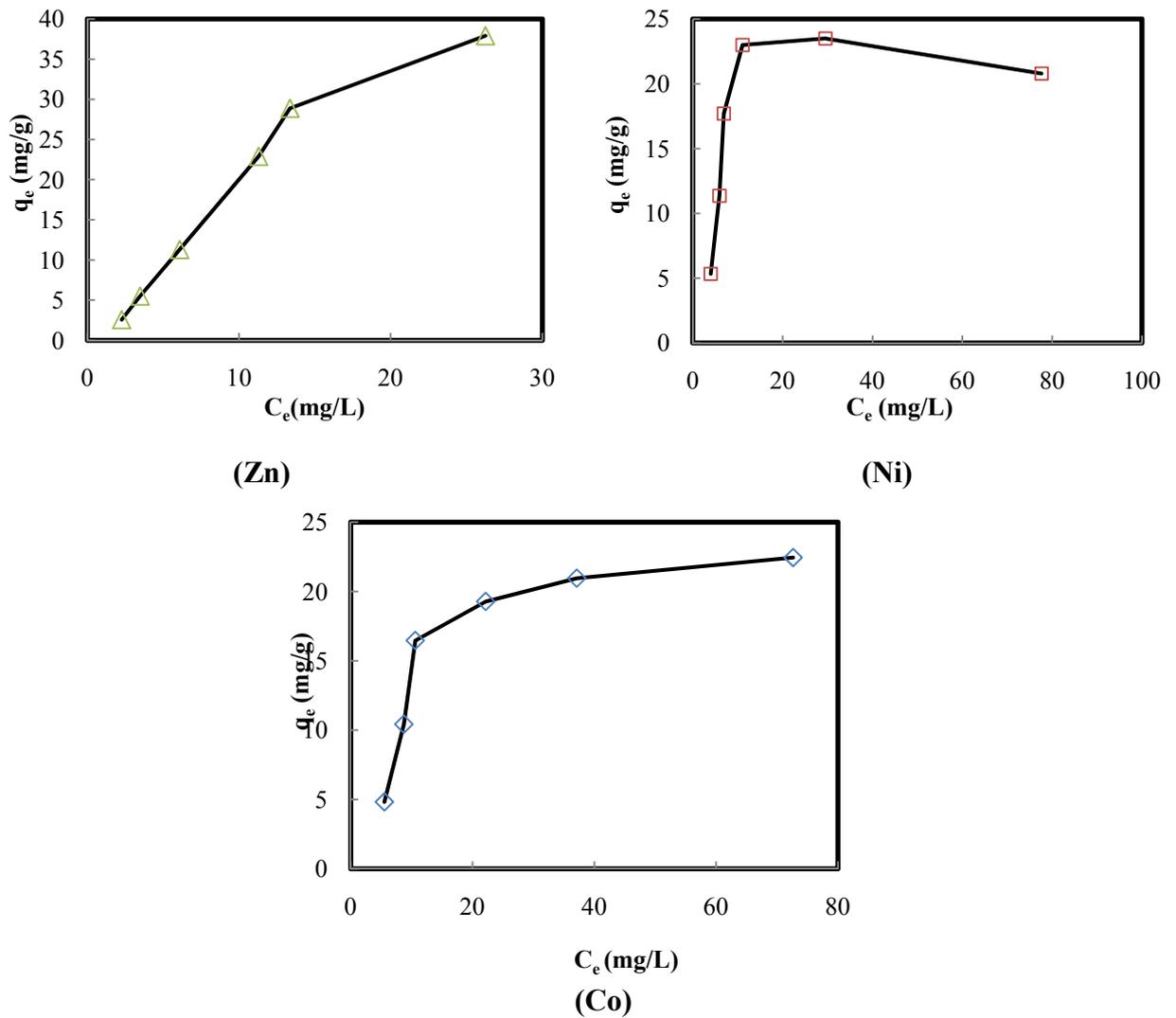


Figure V-34 : Isothermes d'adsorption en système monocomposé de Zn, Ni et Co sur la Bentonite : ($t = 120 \text{ min}$; $\text{pH}_i = 5,5$; $C_A = 3 \text{ g/L}$).

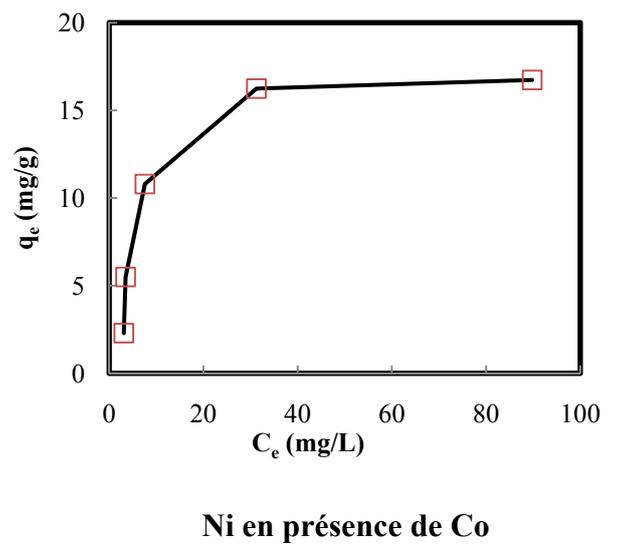
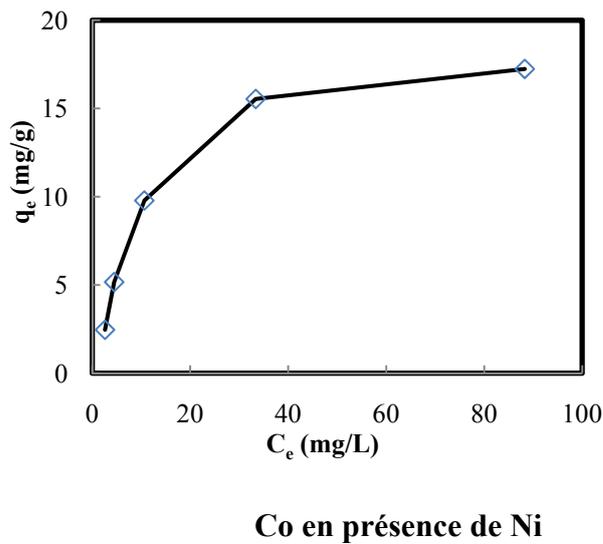
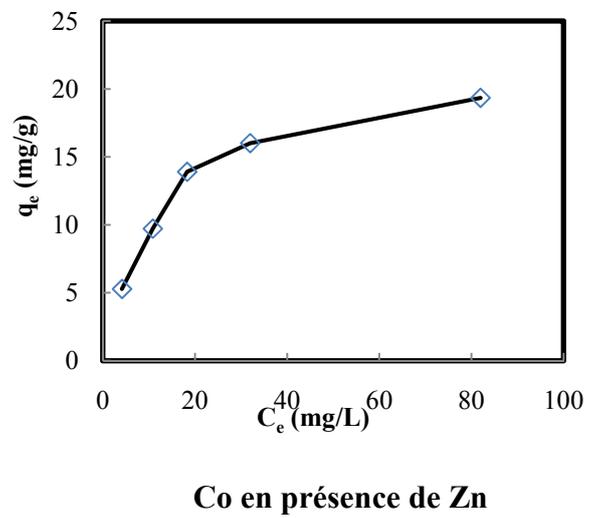
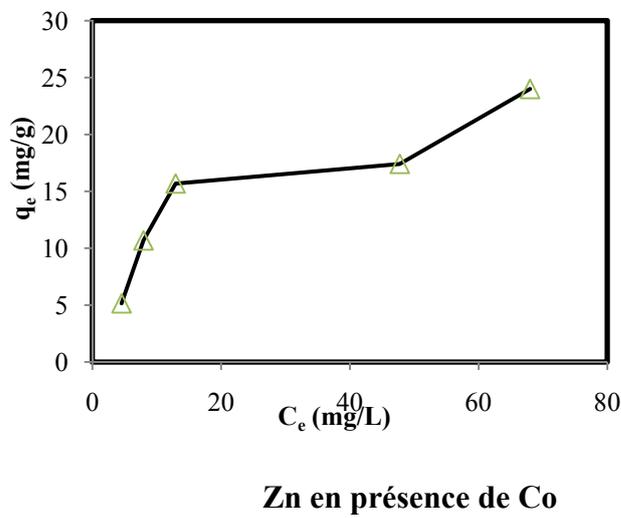
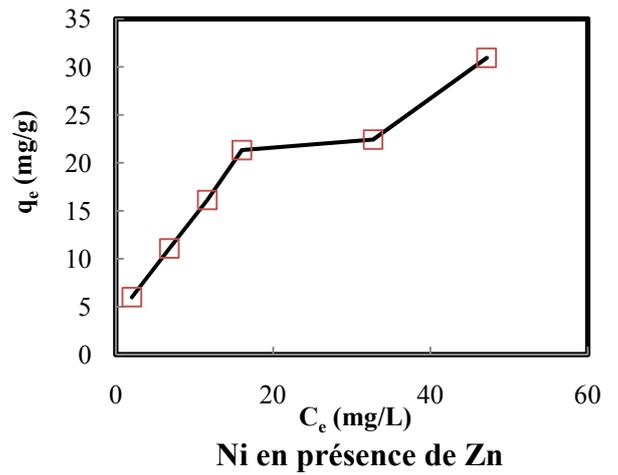
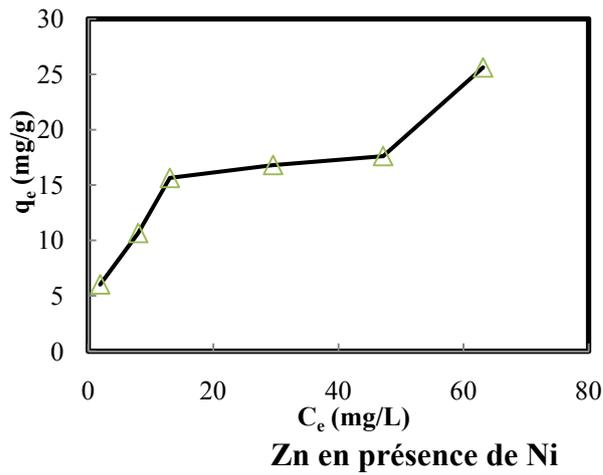


Figure V-35 : Isothermes d'adsorption du Co, Ni et Zn en système binaire sur la Bentonite : ($t = 120$ min; $pH_i 5,5$; $C_A = 3$ g/L).

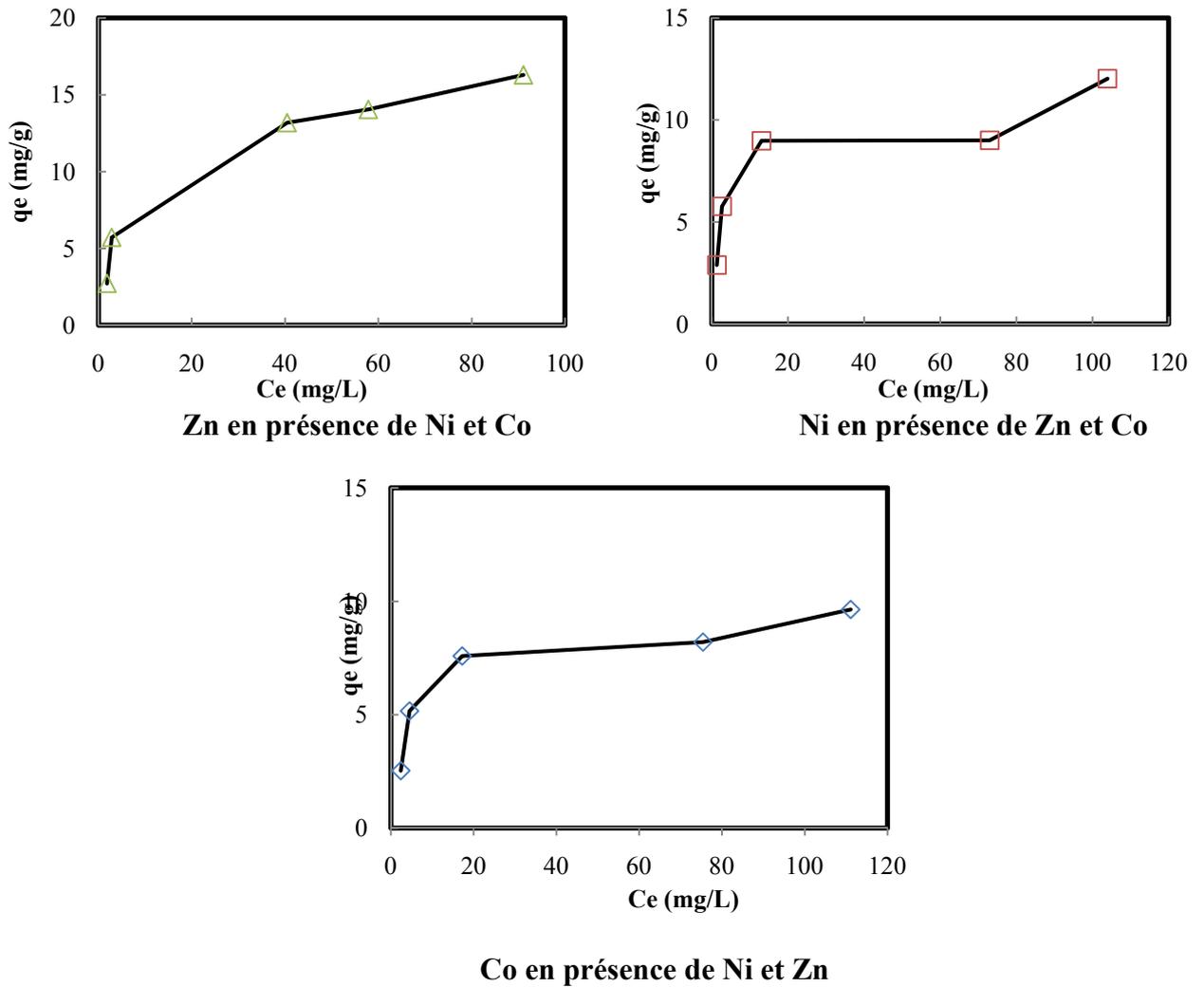


Figure V-36 : Isothermes d'adsorption du Co, Ni et Zn en système ternaire sur la Bentonite : ($t = 120 \text{ min}$; $pH_i = 5,5$; $C_A = 3 \text{ g/L}$).

V.2.8.1. Isothermes d'adsorptions de Co, Ni et Zn en système monocomposé

Les résultats présentés sur la figure V-34 montrent que les isothermes ont une allure générale similaire, notamment pour les faibles concentrations. Elles sont caractérisées par une pente qui décroît en fonction de la concentration en ion métallique en question. Néanmoins, l'allure de l'isotherme de Zn est étendue pour des concentrations élevées par rapport à celle de Ni et Co.

Ces isothermes correspondent sans ambiguïté à des isothermes de type I pour le Ni, Co et Zn (figure II-11). Compte tenu de l'allure de ces courbes, la modélisation par les équations de Langmuir et Freundlich semble pertinente. Les résultats de l'application de leurs formes linéaires (Éq. 14 et Éq. 17) sont portés sur le tableau V-10.

Tableau V-9: Coefficients de corrélations et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et Freundlich après adsorption du Ni, Co et Zn séparément sur la bentonite.

		Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
Modèle de Langmuir	R^2	0,990	0,990	0,445
	$K_L (L.mg^{-1})$	0,807	0,119	0,017
	$q_{m(L)}$	21,73	25,64	125
	R_L	0,008-0,110	0,056-0,456	0,295-0,847
Modèle de Freundlich	R^2	0,955	0,951	0,964
	$K_f (L.g^{-1})$	0,578	1,348	1,324
	n_f	0,615	1,226	0,914

D'après les résultats présentés sur le tableau V-10 concernant les facteurs de corrélation (R^2), on déduit que :

- Les isothermes d'adsorption du Ni et Co sur la bentonite sont bien représentées par le modèle de Langmuir, avec des valeurs des capacités maximales d'adsorption de 21,73 mg Ni/g et 25,64 mg Co/g. Nous constatons que la valeur (q_m) de Ni est très proche de la valeur expérimentale (22,97 mg Ni/g), mais celle de Co est légèrement supérieure (22,9 mg Co/g). La valeur de R_L étant comprise dans l'intervalle de 0 à 0,5 pour les deux cations, ce qui reflète une adsorption très forte de type chimique, notamment pour le nickel. Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité (Errais, 2011).
- L'isotherme d'adsorption de Zn est représentée par le modèle de Freundlich. La valeur de $1/n_f$ légèrement supérieure à 1 suggère que les liaisons d'adsorption sont fragiles (Errais, 2011) & (Bouras, 2003).

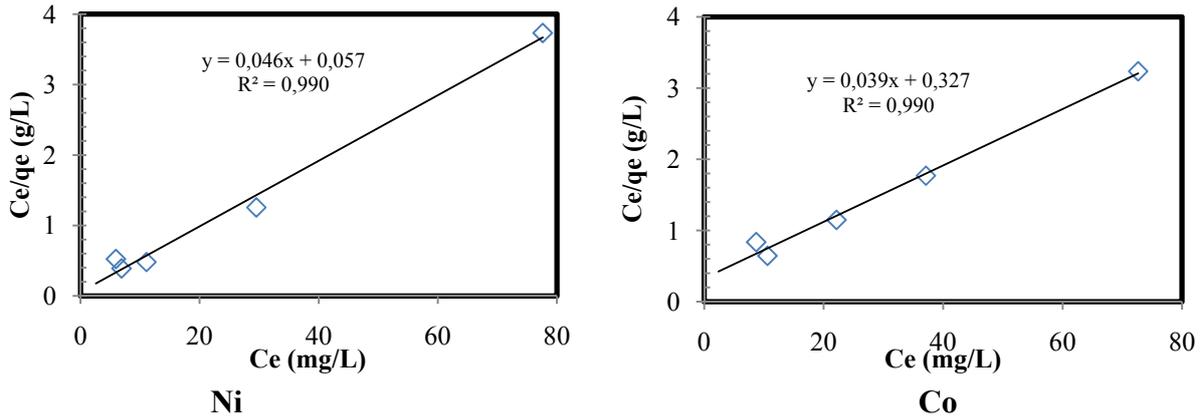


Figure V-37 : Application du modèle linéaire de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Ni et Co en système monocomposé sur la bentonite.

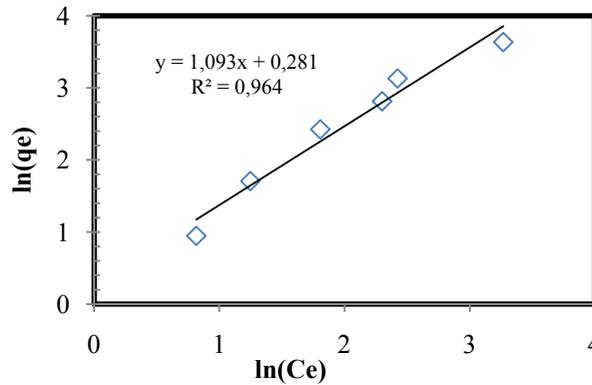


Figure V-38 : Application du modèle linéaire de Freundlich sur l'isotherme d'adsorption du Zn sur la bentonite.

V.2.8.2. Isothermes d'adsorptions de Co, Ni et Zn en système multicomposé

D'après la littérature, il n'y a pas de modèle théorique spécifique caractérisant ce type d'adsorption (multi adsorption). Mais dans le but d'identifier le mécanisme de rétention du Ni, Co et Zn en système multicomposé, et identifier l'isotherme qui représente le mieux l'adsorption simultanée de ces métaux sur la bentonite, nous avons testé trois modèles théoriques sur nos résultats expérimentaux, à savoir Langmuir-Freundlich selon Limousin (2007), Redlich Peterson et B.E.T.

La démarche adoptée consiste à représenter la forme linéaire de chaque modèle théorique précité en utilisant les paramètres (q_m , K_L et n_f) des modèles de Langmuir et Freundlich préalablement calculer. Ainsi, comparer les facteurs de corrélations R^2 de ces dernières. Les formes linéaires de ces modèles ainsi que les facteurs de corrélations sont représentés dans les figures V-39, V-40, V-41 et le tableau V-11 respectivement.

D'après les résultats cités dans le tableau V-11, les modèles théoriques susceptibles de représenter les données expérimentaux de l'adsorption de Ni, Co et Zn en système multicomposé sur la bentonite, sont le modèle de *Redlich Peterson* et *B.E.T*.

Tableau V-10 : Coefficients de corrélations déduits des modèles de Langmuir-Freundlich de Limousin, Redlich Peterson et B.E.T après adsorption du Ni, Co et Zn en système multicomposé sur la bentonite.

		Langmuir-Freundlich (Limousin, 2007)	Redlich Peterson	B.E.T
		R²		
Ni²⁺	en présence de Co	0,855	0,995	0,979
	en présence de Zn	0,770	0,973	0,986
	en présence de Co et Zn	0,985	0,987	0,995
Co²⁺	en présence de Ni	0,918	0,961	0,971
	en présence de Zn	0,939	0,998	0,970
	en présence de Ni et Zn	0,894	0,995	0,977
Zn²⁺	en présence de Ni	0,947	0,999	0,989
	en présence de Co	0,934	0,999	0,967
	en présence de Co et Zn	0,671	0,998	0,986

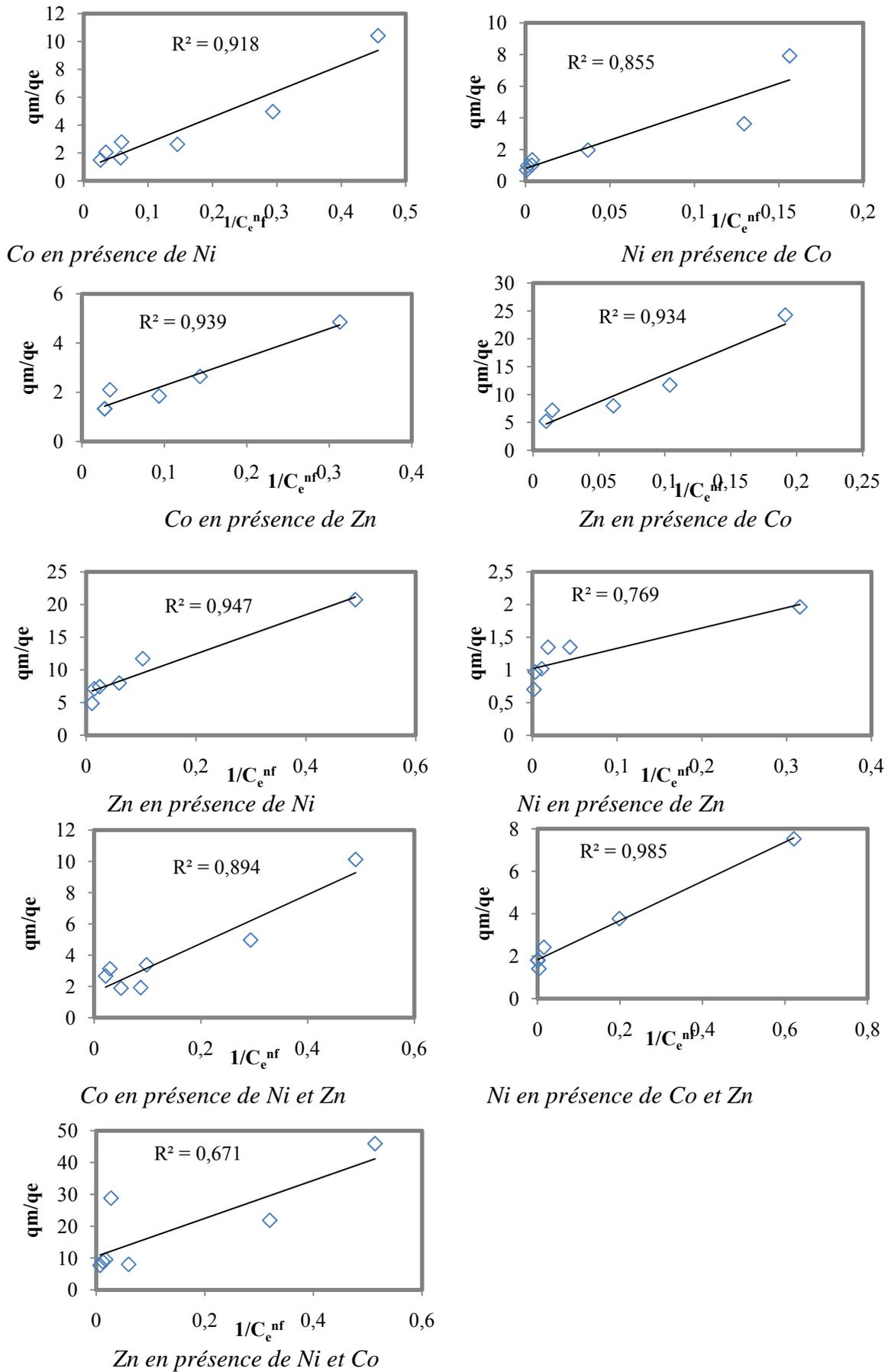


Figure V-39 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Frendlich de Limousin sur les isothermes d'adsorption du Ni, Co et Zn en système multicomposé

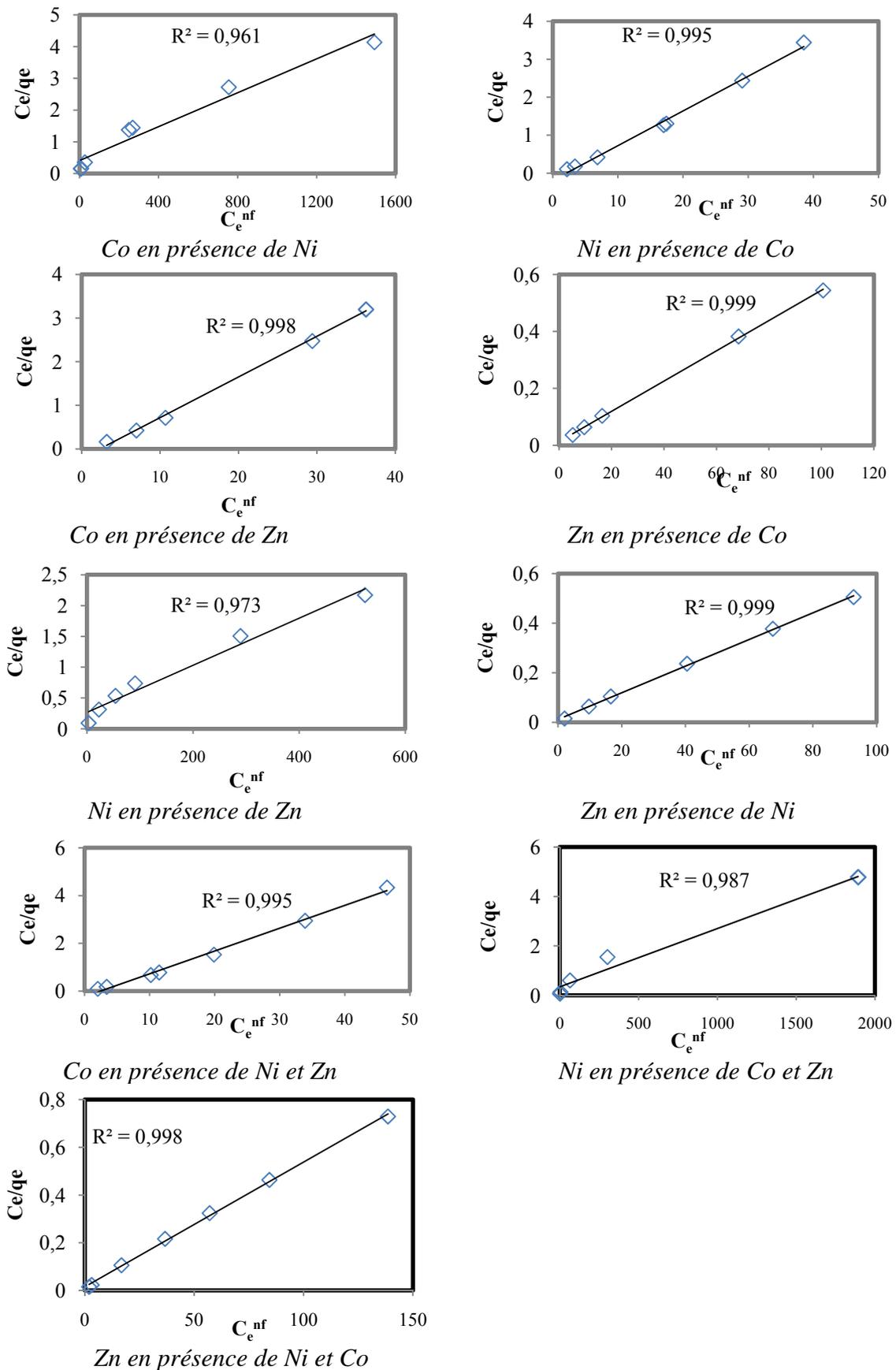


Figure V-40 : Application du modèle linéaire de Redlich Peterson sur les isothermes d'adsorption du Ni, Co et Zn en système multicomposé

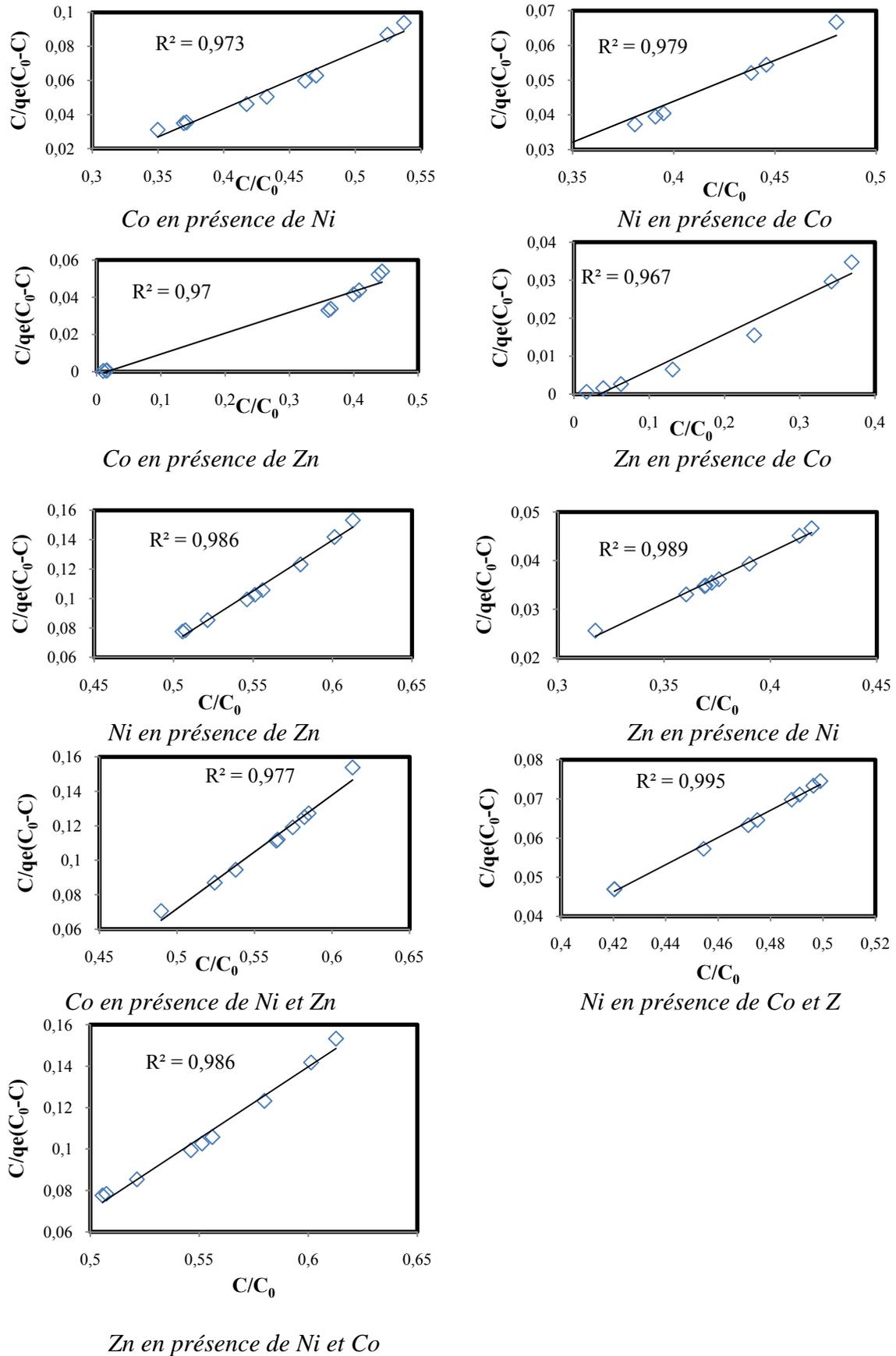


Figure V-41 : Application du modèle linéaire de B.E.T sur les isothermes d'adsorption du Ni, Co et Zn en système multicomposé

V.3. Coagulation floculation des suspensions turbides de la bentonite

V.3.1. Suivi de la décantation naturelle de la bentonite sodique

L'étude de la cinétique de décantation naturelle de l'échantillon est montrée sur la figure V-42, qui présente l'évolution du taux d'abattement de la turbidité dans le temps. Le calcul du taux d'abattement se fait par la relation suivante :

$$A (\%) = \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) \times 100 \quad (35)$$

T_0 = turbidité initiale de la suspension (NTU)

T = turbidité résiduelle de la suspension (NTU)

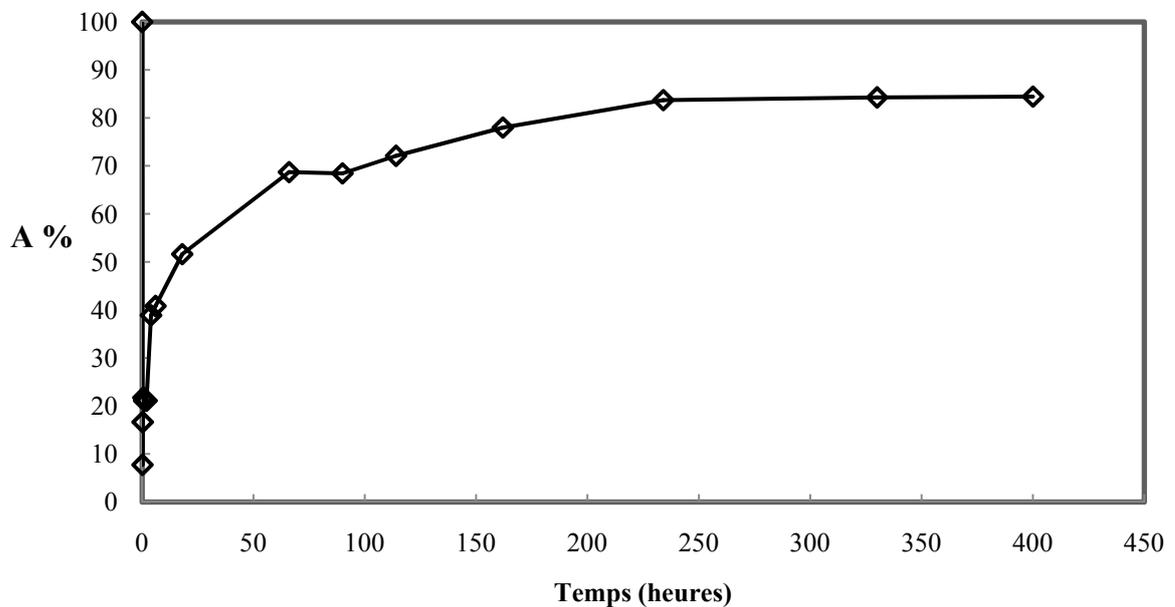


Figure V-42 : Évolution du taux d'abattement de la turbidité dans le temps d'une suspension à base de la bentonite : ($C_A=3g/L$, $T_0=1100$ NTU).

D'après cette figure, nous observons que le taux d'abattement de la turbidité d'une suspension à base de la bentonite ne dépasse pas les 84% au bout de 17 jours de décantation. Ce résultat reflète la lenteur de décantation naturelle de cette dernière. Pour remédier à ça, nous avons opté à utiliser un biofloculant le chitosane (chit D7-T35) préalablement préparé et caractérisé, d'un degré de désacétylation (DDA), poids moléculaire (PM) et pKa estimé à 89 % ; 387 kDa et 6,35 respectivement.

V.3.2. Optimisation de la coagulation floculation

V.3.2.1. Effet de la dose du chitosane

L'effet de la dose du chitosane sur les suspensions de la bentonite est étudié en ajustant le pH de la suspension à 7 avant chaque test. Les résultats sont représentés sur la figure V-43.

En analysant les courbes d'évolution de la turbidité avec des quantités de chitosane allant de 0,05 à 2,50 mg, nous remarquons que l'élimination de la turbidité est réalisable avec le chitosane comme coagulant. La turbidité résultante au bout de 2 heures de décantation varie entre 9,7 à 700 NTU dépendamment de la dose injectée.

Une forte chute de la turbidité est observée durant les 10 premières minutes pour les doses allant de 0,25 à 2,50 mg, correspondant à l'abattement de l'ordre de 99,11% à 96,53% respectivement. Des taux d'élimination de la turbidité appréciables sont observés avec des doses de chitosane se situant entre 0,25 et 0,50 mg.

Pour déduire la dose optimale en chitosane, nous avons porté les turbidités des suspensions mesurées après 30 minutes de décantation en fonction de différentes doses sur la figure V-44.

Nous remarquons pour chaque suspension étudiée que la turbidité résiduelle diffère selon la quantité de chitosane ajoutée. Ainsi, pour des doses trop peu élevées ou trop élevées, l'efficacité du chitosane diminue. En fait, à des fortes doses, les surfaces de toutes les particules de bentonite seront chargées de la même charge (Letterman et al., 1999) à cause de leur couverture par le chitosane, induisant la déstabilisation (répulsion) des suspensions (Letterman et al., 1999).

On déduit que la dose optimale en chitosane est de 0,50 mg, à cette dose, on peut considérer que toutes les charges de surface sont neutralisées.

V.3.2.2. Approche du mécanisme impliqué dans la coagulation/floculation

Le comportement des suspensions de bentonite face aux différentes doses de chitosane dévoile un mécanisme de floculation impliquant l'adsorption et la neutralisation de charge (Crini et al., 2009). L'ajout de chitosane à une suspension de bentonite provoque une attraction entre les feuillets et les macromolécules organique, entraînant une coagulation mutuelle de l'argile et du chitosane.

Dans ce mécanisme, nous suggérons que l'adsorption se fait soit, par échange des cations interfoliaires de la bentonite par les groupements cationiques ($-\text{NH}_3^+$) de chitosane et/ou par complexation entre les groupements aminés ($-\text{NH}_2$) de chitosane et les cations interfoliaires de la bentonite (Crini et al., 2009).

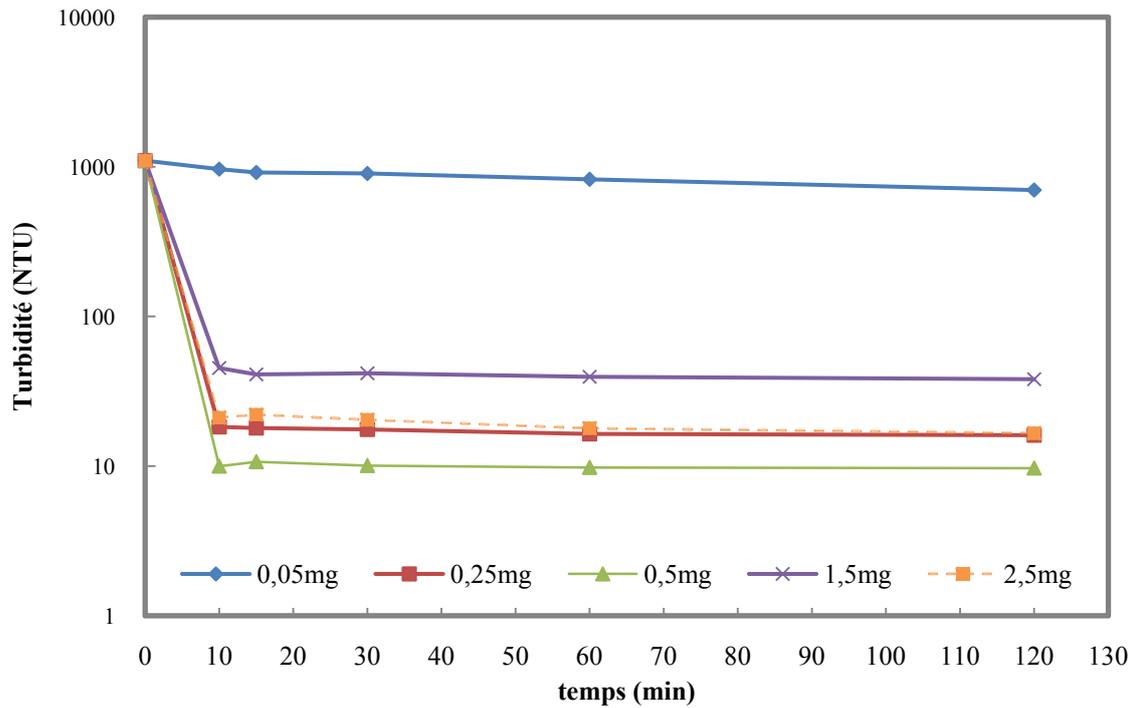


Figure V-43: Cinétique de décantation d'une suspension de bentonite après coagulation floculation par différentes doses de chitosane : ($pH=7$, $m_A=750$ mg v_1 (200 tpm/3min), v_2 (40 tpm/20min), $V=250$ ml $T_0= 1100$ NTU).

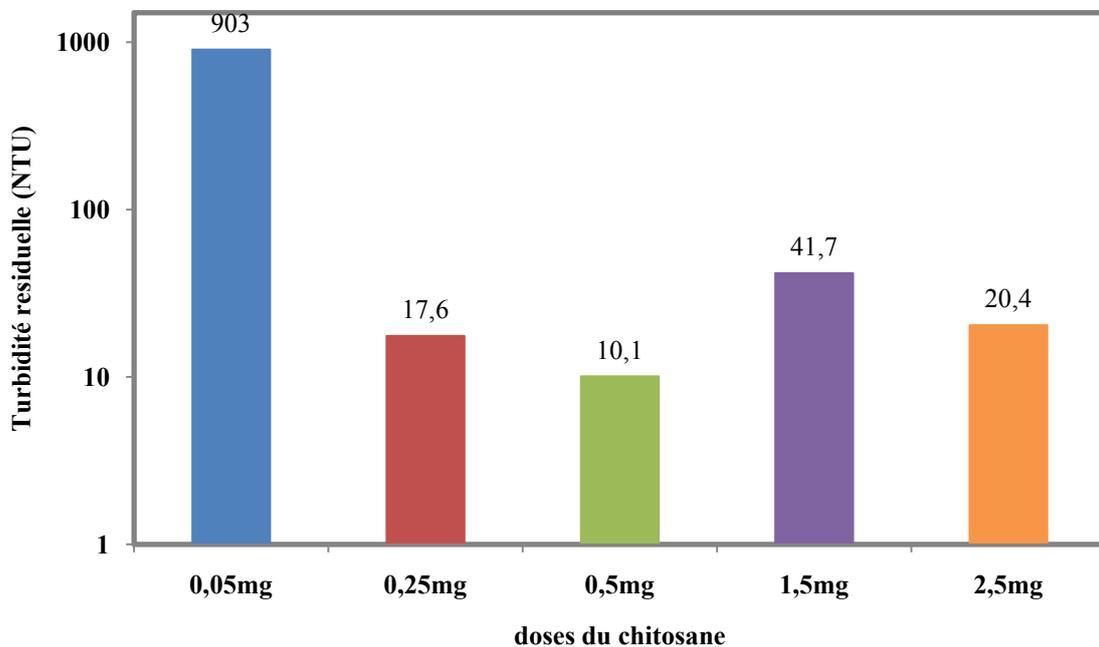


Figure V-44: Turbidités résiduelles des suspensions de bentonite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation-floculation par différentes doses de chitosane : ($pH 7,1$ (200 tpm/3min), v_2 (40 tpm/20min), $V=250$ ml $T_0= 1100$ NTU).

V.3.2.3. Effet de pH sur la coagulation-floculation des suspensions turbides de bentonite

Les résultats de l'effet du pH sur la coagulation-floculation des suspensions de bentonite sont portés sur le graphe de la figure V-45. Nous remarquons qu'aux pH acides (pH 5 à 6) et basique (pH 8) une forte diminution de l'efficacité du chitosane, qu'on peut justifier par le fait qu'à ces deux gammes de pH, la bentonite et le chitosane auront la même charge en solution.

Le pH optimal pour une bonne coagulation-floculation d'une suspension de bentonite est déduit après comparaison de la turbidité résiduelle au bout de 30 minutes de décantation (figure V-46). Ainsi, on remarque à première vue que le pH optimal est entre 6,5 et 7.

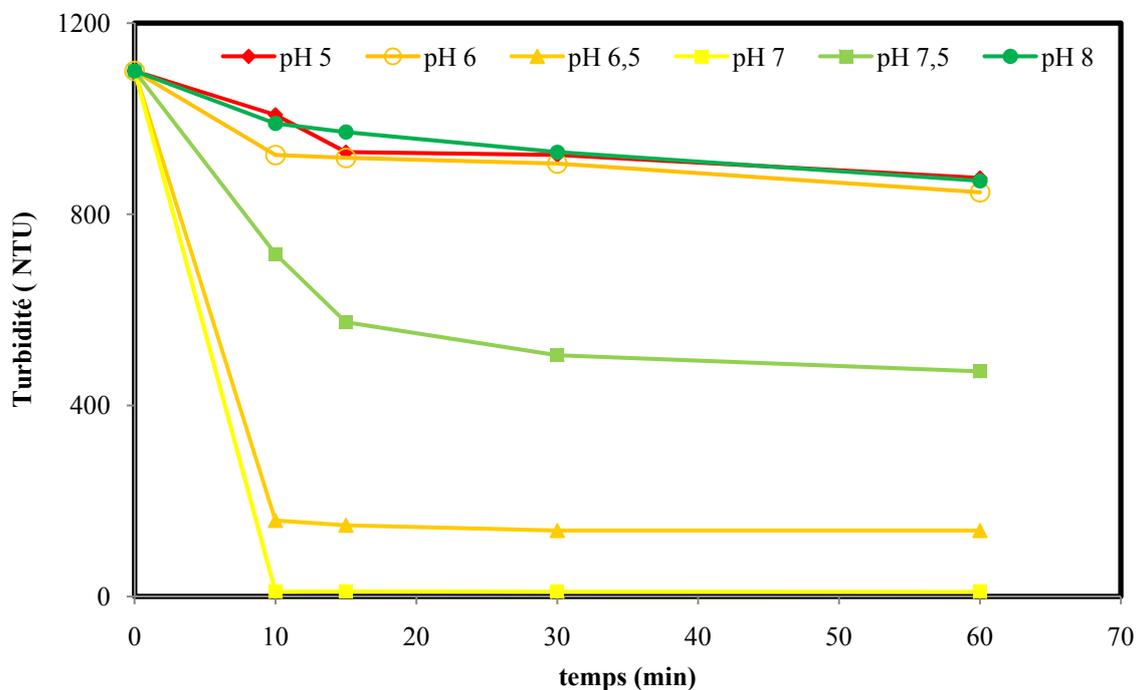


Figure V-45 : Cinétique de décantation des suspensions de bentonite après Coagulation-floculation à différents pH : (v_1 (200 tpm/3min), v_2 (40 tpm/20min), $V=250$ ml $T_0= 1100$ NTU).

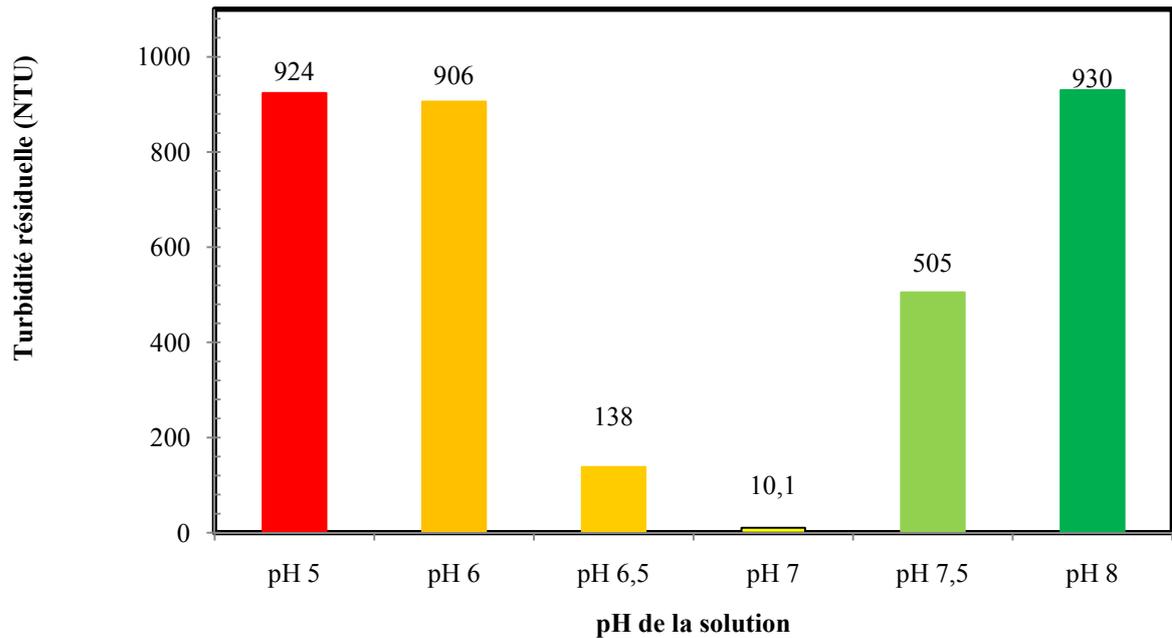


Figure V-46 : Turbidités résiduelles des suspensions de bentonite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation-floculation à différents pH : (v_1 (200 tpm/3min), v_2 (40 tpm/20min), $V=250\text{ml}$ $T_0= 1100$ NTU).

Ces résultats confirment que le mécanisme impliqué dans la coagulation-floculation de système bentonite-chitosane est en majeure partie assignable à une adsorption par formation des liaisons de coordinations entre les groupements aminés ($-\text{NH}_2$) du chitosane et les cations métalliques interfoliaires de la bentonite (Crini et al., 2009) ; et ce par le fait qu'à un pH 7 les groupement cationiques ($-\text{NH}_3^+$) se transforment par déprotonation en groupement aminés ($-\text{NH}_2$) (Alvarenga et al., 2010) par entendement que le pKa du chitosane (chit D7-T35) est $6,35 \pm 0,1$.

V.4. Couplage adsorption-floculation des suspensions turbides de la bentonite

V.4.1. Effet de la présence des cations métalliques sur la coagulation-floculation

La figure V-47 montre la cinétique de décantation de la bentonite après adsorption du Ni, Co et Zn en système mono et multicomposé.

Pour une meilleure comparaison, la turbidité résiduelle après coagulation-floculation de l'adsorbant seul, et après adsorption-floculation en présence des cations métalliques est aussi représentée ; et ce après 30 minutes de décantation (figure V-48).

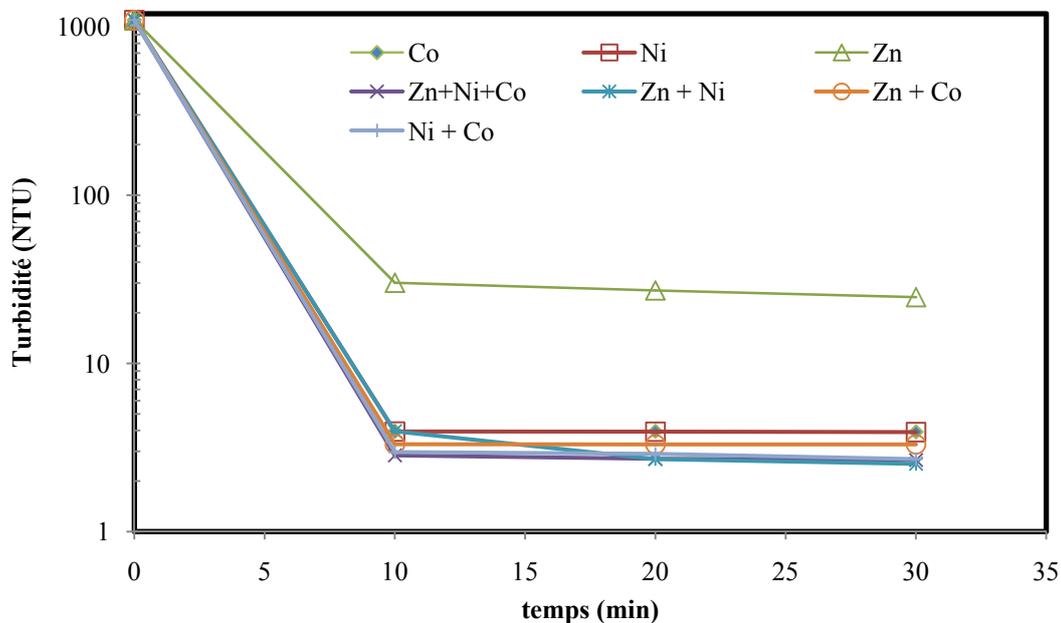


Figure V-47 : Cinétique de décantation des suspensions de bentonite après adsorption-floculation des cations métalliques Ni, Co et Zn en système mono et multicomposé :
 ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$, $C_A = 3 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7$, $C_{\text{chitosane}} = 2 \text{ mg/L}$, $T_0 = 1100 \text{ NTU}$).

D'après les résultats illustrés dans les figures V-47 et V-48, nous constatons que la présence des ions métalliques avec les suspensions du bentonite, n'affecte pas l'efficacité de floculation du chitosane. Des valeurs de turbidités plus basses sont enregistrées en présence de tous les métaux à l'exception de Zn seul.

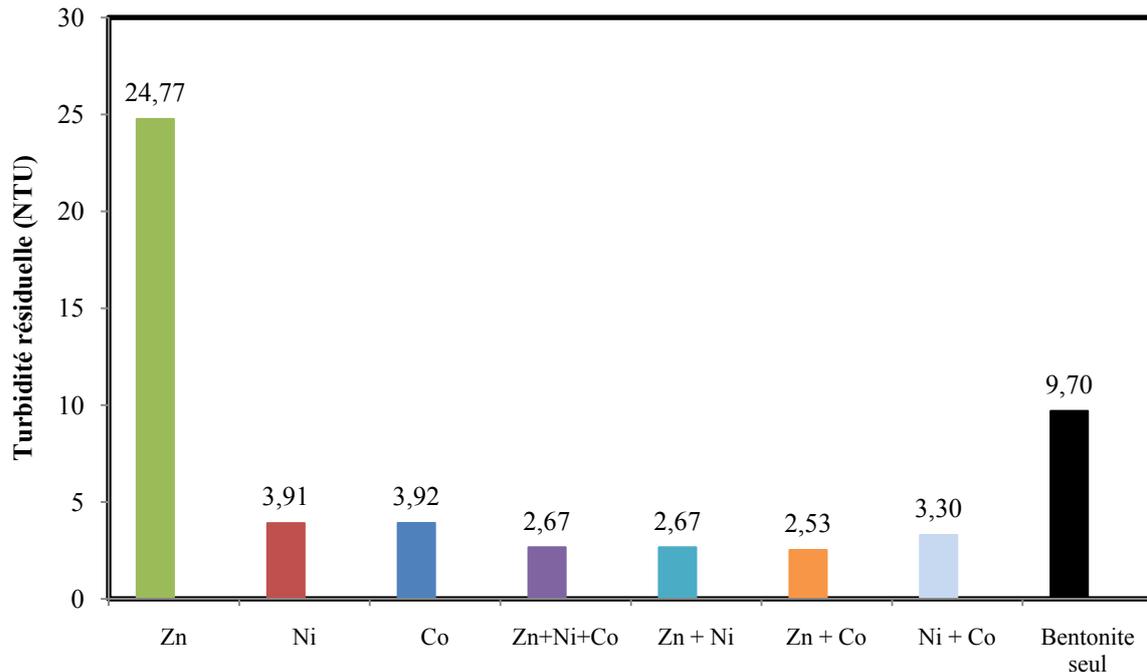


Figure V-48 : Turbidités résiduelles au bout de 30 minutes de décantation de bentonite seul et après adsorption-floculation des suspensions de bentonite en présence des ions métalliques Ni, Co et Zn en système mono et multicomposé.

V.4.2. Effet de la présence du chitosane sur l'adsorption des cations métalliques

Pour évaluer l'efficacité de la bentonite à adsorber les cations métalliques après 30 minutes de contact seulement et en présence du chitosane, les mesures des concentrations résiduelles avant et après l'ajout de chitosane de chaque métal dans différent système de mélange (monocomposé, binaire et ternaire) sont effectuées. Pour mieux visualiser cette évaluation, les capacités d'adsorption de chaque métal avant et après l'ajout de chitosane sont portées sur la figure V-49.

En analysant ces histogrammes, nous remarquons que l'adsorption des cations Co^{2+} et Ni^{2+} dans différent système de mélange n'est pas affectée par la présence du chitosane, à l'exception de Ni en présence de Zn et de Zn plus Co. Cependant, nous constatons que l'élimination de Co en présence de Ni après adsorption-floculation est de 99,30% contre 56,73% après adsorption seule. De ce fait, on suggère que les ions libres de Co non adsorbés par la bentonite sont éliminés par le chitosane.

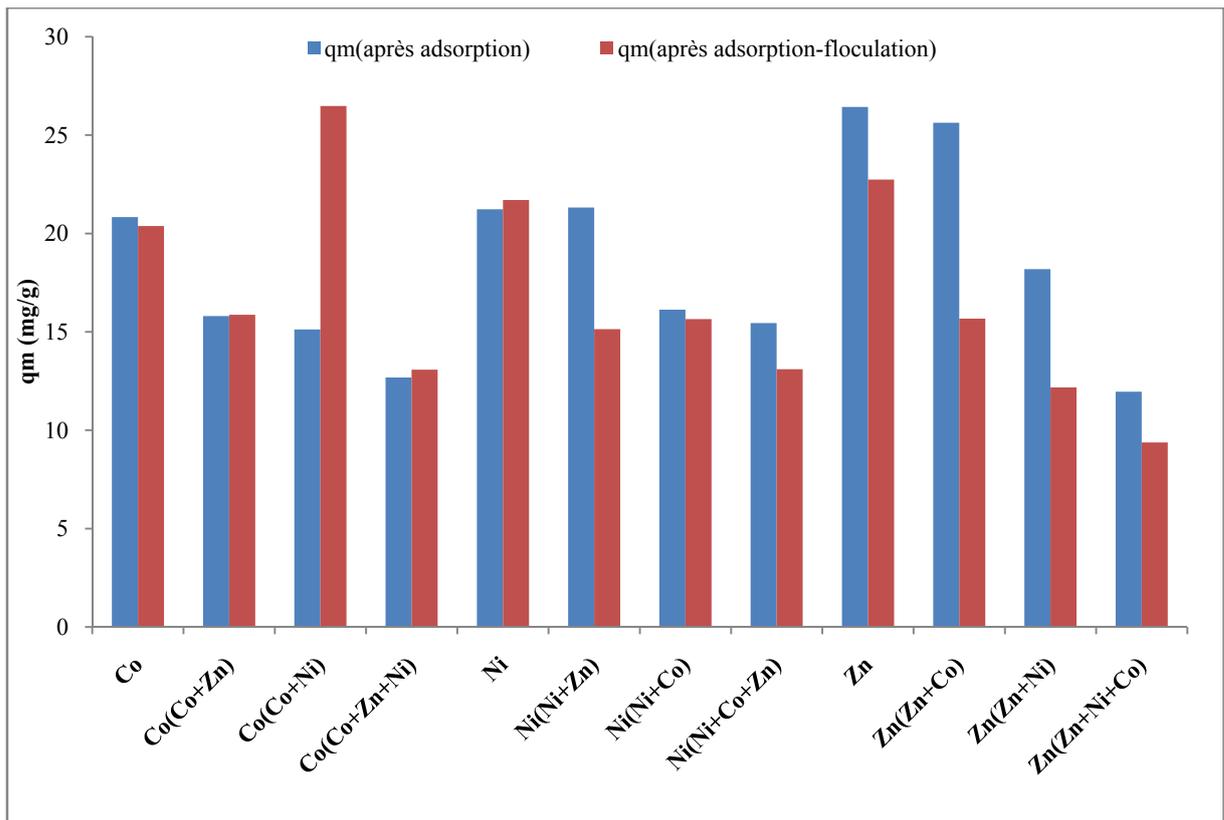


Figure V-49 : Capacités d'adsorption des cations métalliques Ni, Co et Zn en système monocomposé, binaire et ternaire après adsorption et après adsorption-floculation sur la bentonite : ($C_0 = 80\text{mg/L}$, $\text{pH} 7$, $C_A = 3\text{g/L}$).

Toutefois, nous remarquons que l'adsorption de Zn en système mono et multicomposé est globalement affectée par la présence de chitosane, car dans tous les cas, les capacités d'adsorption après adsorption-floculation sont inférieures aux capacités d'adsorption après adsorption seule. La diminution de cette dernière est due probablement au fait que les ions Zn^{2+} forment des liaisons fragiles avec les sites d'adsorption de la bentonite. Ces ions sont susceptibles d'être échangés par les groupements cationique ($-\text{NH}_3^+$) de chitosane dès le premier contact (Crini et al., 2009).

De ces résultats, on peut suggérer que le mécanisme impliqué pendant la coagulation-floculation de système bentonite-chitosane en présence des cations métalliques est un mécanisme impliquant en premier lieu, un échange cationique entre les groupements ($-\text{NH}_3^+$) du chitosane et les cations métalliques adsorbés sur la surface de la bentonite, et en second lieu par complexation, en formant des liaisons de coordinations entre les groupements aminés ($-\text{NH}_2$) de chitosane et les cations métalliques adsorbés par la bentonite (Crini et al., 2009).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail avait trois objectifs principaux. Le premier concerne l'étude de la performance de la bentonite sodique obtenue par modification de la bentonite Algérienne de Maghnia dans l'élimination des cations métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} dans une solution aqueuse synthétique de différents mélanges (monocomposé, binaire et ternaire) et ceci, dans différentes conditions expérimentales.

Le second objectif de ce travail consistait en l'obtention d'un chitosane ayant les propriétés d'un bon flocculant et le moins coûteux, à partir d'une valorisation des déchets de crevettes.

Le troisième objectif concerne l'étude de la performance du chitosane préalablement préparé dans l'élimination des suspensions turbides générées par la bentonite utilisée, ainsi que l'étude de l'effet de l'utilisation combinée du chitosane et de la bentonite dans l'élimination de ces cations.

Dans cette étude, différents paramètres ont été étudiés, soient le pH, les concentrations initiales en adsorbant et adsorbat, ainsi que la teneur en chitosane utilisées dans l'élimination des suspensions turbides. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes.

Les échantillons du chitosane, obtenus par désacétylation de la chitine, extraite des carapaces de crevettes, ont été caractérisés par un degré de désacétylation (DDA) qui varie proportionnellement avec le temps d'incubation, de 75 à 99% pour les échantillons incubés à 35°C et de 54 à 88% pour ceux incubés à 20°C (tableau V-2) et par un poids moléculaire (PM) qui décroît avec le temps d'incubation, de 1221 à 170 KDa (tableau V-4).

L'étude de l'adsorption des trois cations métalliques précités dans différents systèmes de mélange sur la bentonite sodique a montré l'efficacité de celle-ci à éliminer ces métaux lourds, avec comme détail, les points suivants :

- La capacité d'adsorption sur la bentonite est de 22,90 à 26,43 mg/g pour le système monocomposé, de 16,95 à 25,63 mg/g pour le système binaire et de 11,96 à 15,45 mg/g pour le système ternaire.
- L'ordre d'affinité de la bentonite vis-à-vis des trois métaux séparément est de l'ordre $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ et pour l'adsorption de ces derniers simultanément l'ordre d'affinité est $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn}$.
- La modélisation de la cinétique a révélée sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre.
- La cinétique d'adsorption sur la bentonite est très rapide, particulièrement dans le système multicomposé.
- L'étude de l'effet du pH et celui de la concentration en adsorbant a donnée comme résultats un pH optimal de 7 et une charge d'adsorbant optimale de 3 g/L.

- L'examen de l'effet de l'adsorption des trois métaux sur le pouvoir tampon de la bentonite a montré un léger abaissement de son pH_{PCN} de 6,4 à une valeur qui varie entre 4,5 à 6, mais sans aucun changement notable de l'intervalle de pH où s'exerce cet effet tampon.
- L'étude de l'effet de la charge cationique initiale et des isothermes d'adsorption des trois métaux (Co, Ni et Zn) en système mono et multicomposé sur la bentonite a révélé une bonne adsorption avec des isothermes d'adsorption de modèle de Langmuir et Freundlich dans le système monocomposé et des isothermes d'adsorption de Redlich Peterson et B.E.T dans le système multicomposé.

Cependant, l'utilisation de la bentonite comme adsorbant à générer des suspensions turbides, qui sont difficilement décantables : le suivi de la décantation naturelle a démontré que le processus est très lent, un abattement de 84% de la turbidité n'est atteint qu'au bout de 17 jours de décantation.

L'utilisation de l'échantillon du chitosane (chit D7-T35), choisi pour son DDA et son PM qui sont 89 % et 387 kDa respectivement, ainsi que le temps de sa préparation (7 jours) comme agent coagulant floculant a donné les résultats suivants :

- Une très bonne efficacité dans l'élimination des suspensions turbides de la bentonite. Le taux d'élimination au bout de 10 minutes de décantation seulement dépasse les 99%, à comparer au meilleur taux obtenu dans le cas de décantation non assistée qui est 84 % après 17 jours de traitement
- La plage optimale des doses en chitosane est 1 à 2 mg/L et ce pour des pH optimisés entre 6,5 et 7.
- Le couplage entre l'adsorption (bentonite) et la coagulation-floculation (chitosane) présente un effet synergique dans l'élimination de la turbidité, ainsi que dans l'élimination des cations métalliques Ni^{2+} et Co^{2+} à l'exception de Zn^{2+} et ce dans différents systèmes de mélange.

Au final ; les résultats de notre étude peuvent être qualifiés d'encourageants et originaux, tous en mettant un accent sur la valorisation des déchets pour la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu ; puis l'essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés, et d'autre part la valorisation des boues argileuses par exemple dans la briqueterie et la valorisation des eaux traitées dans l'industrie ou dans l'irrigation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T. Z. & Gaid A., «Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria» *Analisis*, 16 (1988) 292-299.
- Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasli E., «Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substance». *Water research* 37 (2003) 1619-1627.
- Al-Degs. Y., Khraisheh. M. A. M., Allen. S. J., Ahmad. M. N., Walker. G. M. « Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems ». *Chemical Engineering Journal* 128 (2007) 163-167.
- Almardini. F. «Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles». Thèse de doctorat. (2008). Université de Poitiers.
- Alvarenga E. S., Oliveira C. P., Bellato C. R. « An approach to understanding the deacetylation degree of chitosane». *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 1155-1160.
- Andrés, Y., Faur _Brasquet, C., Gérente, C., & Le Cloirec, P. (2007). « Elinimation des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau». *Techniques de l'ingénieur* (M 8000), PP. 1-14.
- Arris, S. « Etude Expérimentale de l'Elimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales ». Thèse de doctorat (2008). Université de Constantine.
- Asaad E. « Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition ». Thèse de Maîtrise (2006), Université du Québec.
- Assaad E, Azzouz A, Nistor D, Ursu AV, Sajin T, M iron DN, Monette F, Niquette P, Hausler R. *Applied Clay Science* 37 (2007) 258.
- Avena M. J. et De Pauli C. P. « Proton adsorption and electro Kinetics of an Argentinean montmorillonite». *J. Colloid Interf. Sci.*, 1998, 202, pp. 195-204.
- Baltpurvins K.A., Burns, R.C. et Lawrance, G.A. «Use of the solubility domain approach for the modeling of the hydroxide precipitation of heavy metals from wastewater». *Environ. Sci. Technol.*, 30 (2006b)1493-1499.
- Baltpurvins. K. A., Burns R.C. et Lawrance G.A. «Heavy metals in wastewater: modelling the hydroxide precipitation of copper (II) from wastewater using lime as the precipitation». *Waste Manag.* 16(8) (1996a) 717-725.
- Beaudry J P. «Traitement des eaux». Québec : Le Griffon d'argile (1984) 231.
- Belkhouche N.E., Didi M.A. et Villemin D. «Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2 ethylhexylphosphoric acide-based synergistic mixture». *Solvent Extraction Ion Exchange.* 23(5) (2005) 677-693.
- Ben Frarès N., Taha S. et Dorange G. «Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration». *Desalination*, 185(2005) 245-253.

- Benaoumeur Kacem. « Adsorption des Métaux Lourds sur Support Minérale, L'hydroxyapatite ». Mémoire de Magister (2011). École Nationale Polytechnique Elharache.
- Benefield, L. D., & Morgan, J. M. (1999). Chemical precipitation. Dans R. D. Letterman (Ed.), *Water quality and treatment A Handbook of Community water Supplies* (éd. 5th Edition, pp. 10.1-10.60). McGRAW-HILL, INC.
- Besq, A., «Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil». Thèse de doctorat (2000) de l'Université de Poitiers.
- Besq. A., Malfoy. C., Pantet. A., Monnet. P., Righi. D. «Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds». *Applied Clay Science* 23 (2003) 275-286.
- Bouras O. «Propriétés Absorbantes D'argiles Pontées organophiles : Synthèse et Caractérisation». These de doctorat (2003). Université de Limoges.
- Bouras O., Bollinger J., Baudu M., Khalaf H. «Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays». *Applied Clay Sciences* 37 (2007) 240-250.
- Brad Bury M. H. et Daeyens B. A. «mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite». Part II: modeling. *J. contam. Hydro* 1997, 27, pp. 223-248.
- Bradl, H. B. « Heavy metals in the environment » *Interface science and technology*. (2005) (Vol. 6). ELSEVIER.
- Brugnerotto J., J. Lizardi, F.M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbières and M. Rinaudo. « An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization ». *Polym.*, 42 (2001) 3569-3580.
- Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau. «Minéralogie des argiles» Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p (1982).
- Callet A. «Administration orale d'insuline par double encapsulation: développement du système nanoparticulaire par coacervation complexe insuline/chitosane». Thèse de doctorat (2010). Université de Strasbourg.
- Chatelet, C., O. Damour, and A. Domard. «Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films». *Biomater.*, 22 (2001) 261-268.
- Chatterjee. T, Chatterjee. S, Han Woo. S. «Enhanced Coagulation of Bentonite Particles in water by a modified Chitosan biopolymer». *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 414-419.
- Chauvel, G. Monnier. «Sur signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux». *C. R. Acad. Sci.*, 264, series in geology, 1953.
- Chen, R.H., J. R. Chang, and J. S. Shyr. «Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan». *Carbohydr. Res.*, 299 (1997) 287-294
- Chen. L, Chen. D, Wu. C. «A new approach for the Flocculation Mechanisms of Chitosan». *Journal Polymer Environ.* 11 (2003) 87-92.

- Chitour S. E, « Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse». Edition OPU. Alger (1981).
- Couillard D. et Mercier G. «Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration». Can. J. Chem. Eng., 70 (1992)1021-1029.
- Crine M., Baldewijns J. M., Schlitz M. & Salmon T. « Cd, Cu and Zn uptake by sulfate reducing bacteria in an upflow fixed bed reactor». 8th International Biotechnology Symposium, (1988) page 236, paris.
- Crini G., Badot P. M., «Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature». Progress in Polymers Sciences. 33 (2008) 399-447.
- Crini, G., Guibal, E., Morcellet, M., Torri, G., & Badot, P.-M. (2009).« Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications». Dans G. Crini, P.-M. Badot, & E. Guibal (Éds.), Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application (pp. 19-54). Presses universitaires de Franche-comté.
- Dabrowski A., Hubicki, Z., Podkoscielny P. et Robens E. «Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method». Chemosphere 56 (2004) 91-106.
- Darder M, Colilla M, Ruiz-Hitzky E. Chem Mat 15 (2003) 3774.
- Davis .P, D. Matange and M. Shokouhian (1998). «Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column». Journal of Soil Contamination, 7: 371-393.
- Dechow, F. J. (1989). «Separation and purification techniques in biotechnology. Noyes Publications».
- Degremont. (1989). Mémento technique de l'eau (éd. 9). Paris, France: Lavoisier.
- Degremont. (1989). Mémento technique de l'eau (éd. 9). Paris, France : Lavoisier
- Demirbas, A. (2008). « Heavy metal adsorption on to agro-based waste materials: A review». Journal of Hazardous Materials , 157, pp. 220–229.
- Desjardins R. Le traitement des eaux. 2^{ème} éd., Montreal : École Polytechnique de Montréal (1988) 304] et (21)[Benfield LD, Judkins JF, Weand BL. Process chemistry for Water and Wastewater treatment. Prentice-Hall: englewood Cliffs (1982) 510.
- Dion P., Alcover J.F., Bergaya F., Ortega A., Lewelly PL and Rouquerol F., Clay
- DiPalma L., Ferrantelli P., Merli C. et Petrucci E. «Treatment of the solution extracted from metal contaminated soils by reverse osmosis and chemical precipitation». Annali Di Chimica, 93(12) (2003) 1005-1011.
- Divakaran. R & Pillai. V.N.S. «Flocculation of Rivier Silt using Chitosan». Water Research 36 (2002) 221-229.
- Djedidi Z., Drogui P., Ben Cheikh R., Mercier G. et Blais J.F. «Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery». J. Environ. Eng. Div. ASCE 131(2) (2005) 305-314.
- Do, D. D. (1998). «Adsorption analysis: Equilibria and kinetics». Imperial College Press.

- Draxler J., Marr R. & Prötsch M. «Commercial-scale extraction of zinc by emulsion liquid membranes». Separation Technology, Proc.Of the Engng. Found. Conf. (1987) 204-214. Éd. Li N. N. et Strathmann H. Pub. AiChE, New York.
- Edeline. F. « L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau Ed». Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- Errais E. «Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques». Thèse de doctorat (2011). Université de Strasbourg.
- Fang,N., Chan,V., Mao,H.Q. & Leong, K. W. 2001. Interactions of phospholipid bilayer with chitosan: effect of molecular weight and pH. Biomacromol., 2,1161-1168.
- Fouillac and A. Criaud (1984). «Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: critical revaluation of stability constants». Geochemical Journal, 18: 297-303.
- Franchi A, O'Melia CR. Environ Sci Technol 37 (2003) 1122.
- Gérard Miquel M (Sénateur). Rapport sur "Les effets des Métaux Lourds sur l'environnement et la santé". Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Session ordinaire de 2000-2001 N° 261. SENAT.
- Götzelmann W. Recycling mit Hilfe von Ionenaustauscher. Wasser, Luft, Betrieb, 20 (1976) 473.
- Gupta K. C., Jabrail. F. H., Effects of degree of deacetylation and Cross-linking on physical characteristics, Swelling and release behavior of chitosan microspheres. Carbohydrate Polymers 66 (2006) 43-54.
- Hahne H. C. H. and W. Kroontje (1973). «Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant: mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II)». Journal of Environmental Quality, 2: 444-450.
- Hajjaji M. et El Arfaoui H. «Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco». Applied Clay Science 46 (2009) 418-421.
- Hendrik VO. «An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists, and soil scientists». New York: Interscience Publishers (1963) 301.
- Hernández R. B., Franco A. P., Yola O. R., López-Delgado. A., Feleman J., Recio M. A. L., Mercê A. L. R., «Corrdination stuty of chitosane and Fe³⁺». Journal of Molecular Structure 877 (2008) 89-99.
- Heux,L., Brugnerotto,J., Desbrieres,J., Versali,M.F. & Rinaudo,M. «Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan». Biomacromol., 1 (2000) 746-751.
- Ho Y. S et McKay G., «Kinitic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood». Journal Environnement sciences. Health Part B: Process Safety environnement Protect 76 (1998) 267-312.
- Huang C, Chen Y. J Chen Technol Biotechnol 66 (1999) 227.
- Huang. C.P, Chen.S.C, Pan. J.R.S. «Optimal condition for modification of Chitosan: a biopolymer for Coagulation of Colloidal particles». Water Research. 34 (2000) 1057-1062.
- Inglezakis, V., & Grigoropoulou, H. (2004). «Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors». Journal of Hazardous Materials , B112, pp. 37-43.

- Janice LB, Carle MP, John OP. *Clays Clay Minerals* 42 (1994) 301.
- January, M. C., Cutright, T. J., Van Keulen, H., & Wei, R. (2008). «Hydroponic phytoremediation of Cd, Cr, Ni, As, and Fe: Can *Helianthus annuus* hyperaccumulate multiple heavy metals». *Chemosphere* (70), pp. 531–537.
- Jaouen, D. «Chitine, Chitosane et Dérivés». PhD Thèse en pharmacie, (1994) Université d'Angers, Angers (France).
- Jozja, N. «Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité». Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- Juang R.S., Lin S.H. et Wang T.Y. «Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin». *Chemosphere*. 53(10) (2003) 1221-1228.
- Karapinar, N., & Donat, R. (2009). «Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} on to natural bentonite». *Desalination*, 249, pp. 123–129.
- Kasaai, M. R., J. Arul, S. L. Chin et G. Charlet. «The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan». *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 120 (1999) 201-205.
- Kasaai, M.R. «Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data». *Carbohydrate Polymers*, 68 (2007) 477-488.
- Kassai, M. R. «A review of several reported procedures to determined the degree of N-acetylation for chitin and chitosane using infrared spectroscopy». *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 497-508.
- Kauczor H. W. «Reinigung von metallhaltigen Abwässern durch Ionenaustausch». *Metall*, 32 (1978) 339.
- Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). «Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite». *Journal of Hazardous Materials*, B125, pp. 183–189.
- Keck, G., & Vernus, E. (2000). «Déchets et risques pour la santé». *Techniques de l'ingénieur (G 2450)*, PP. 1-17.
- Keller, J. U., & Staudt, R. (2005). «Gas adsorption equilibria, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms». Springer.
- Kim, K.-W., & Kang, S.-Y. (2006). «Bacterial Biosorption of Trace Elements». Dans *T. e. environment*. Taylor & Francis.
- Ku Y. & Chen C. H. «Removal of chelated copper from wastewaters by iron cementation». *Ind. Eng. Res.* 31(4) (1992) 1111-1115.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). «Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals». *Chemical Engineering Journal* (118), pp. 83–98.
- Laffont L. «Fractionnement des isotopes stable de mercure bolivienne et dans les cheveux de populations humaines exposées». Thèse de doctorat (2009). Université de Toulouse.
- Laforest, V., Bourgois, J., & Hausler, R. (2010). «Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides». *Techniques de l'ingénieur (J 3965)*, pp. 1-20.

- Lai C.L. et Lin K.S. «Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation». *J. Hazard. Mater.* 136(2) (2006) 183-187.
- Lakshmanan et al. *The Mineral, Metal & Material Soc.*, (1993) 3-64.
- Lankford P.W. Removal of metal to nontoxic levels. *Toxic. Reduct. Ind. Effluents*, (1990) 98-124. Ed. Lankford P.W. et al. Pub. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, «Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays Rheol». *Acta* 44, 262-269 (2005).
- Le Coarer, J. (2003). *Chimie le minimum à savoir*. EDP Sciences.
- Leclerc O., Sarrazin M. J. Persin M. M. & Sniessen M. Couplage complexation électrolyse-technique membranaire pour la récupération de métaux difficilement électrodéposables. *Congrès Int. : Technologies propres et tech. Electriques de dépollution*. Paris (1993) 149-154.
- Letterman, R. D., Amirharajah, A., & O' Melia, C. R. (1999). Coagulation and flocculation. Dans R. D. Letterman (Éd), *Water quality and treatment, A Handbook of Community Water Supplies* (éd. 5th Edition, pp. 6.66). McGRw-HILL, INC.
- Levasseur. B., Blais. J.F. et Mercier. G. «Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators». *Environ. Technol.* 26(4) (2005) 421-431.
- Limousin. G, J.-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, pp.294-275, 2007.
- Lin S.H., Lai S.L. et Leu, H.G. «Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process». *J. Hazard. Mater.* 76 (2000) 139-153.
- Lin S.H., Wang T.Y. et Juang R.S. «Metal rejection by nanofiltration from diluted solutions in the presence of complexing agents». *Sep. Sci. Technol.* 39(2) (2004) 363-376.
- Liu D, Y. Wei, P. Yao and L. Jiang. «Determination of degree of acetylation of Chitosan by UV Spectrophotometry Using dual Standards». *Carbohydrate Research.* 341 (2006) 782-785.
- Liu. T. G, Li. B, Huang. W, Lv. B, Chen. J, Zhang. J. X, Zhu. L. P. «Effects and Kinetics of a novel temperature cycling treatment on the N-deacetylation of chitin in alkaline solution». *Carbohydrate polymers* 77 (2009) 110-117.
- Loureiro J. M., Costa C. A. & Rodrigues A. E. «Recovery of copper, Zinc and lead from liquid streams by chelating ion exchange resins». *Chem. Eng. Sci.*, 43(5) (1988) 1115-1123.
- Lucan-Bouche M. L., F. Habets, S. Biagianti-Risbourg and G. Vernet (1997). «The simultaneous influence of pH and temperature on binding and mobilization of metals in sand: 2 - Lead». *Fresenius Environmental Bulletin*, 6: 719-726.
- Luckham, P. F. and S. Rossi. «Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions Adv». *Colloid Interface Sci.* 82, 43-92 (1999).

- Maghami, G. G., and G. A. F. Roberts. 1988. «Evaluation of the viscometric constants for chitosan». *Die Makromolekulare Chemie*, 189 (1), 195-200.
- Marchat A. «Fixation du Cadmium par une Hydroxyapatite Phosphocalcique-Etude Cinétique et Thermodynamique». These de doctorat. (2005). Université de Limoges.
- Maurel, A. (1975). «Filtration membranaire – Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité» . *Techniques de l'ingénieur* (J 2790), pp. 1-23.
- Mazidji C. N. , Koopman B. & Bitton G. Chelating resin versus ion-exchange resin for heavy metal removal in toxicity fractionation. *Wat. Sci. Rech.*, 26(1-2) (1992) 189-196. *Minerals*, Vol. 33, 269 – 273, 1998
- Meunier N., Drogui P., Gourvenec C., Mercier G., Hausler R. et Blais J.F. «Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology». *Environ. Technol.*, 25(2) (2004) 235-245.
- Mirbagheri. S. A., Hosseini. S. N.«Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse». *Desalination* 171(1) (2004) 85-93.
- Miretzky. P., Saralequi. A., Cirelli. A. F., « Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes ». *Chemosphere* 62 (2006) 247-254.
- Mondal B.C. et Das A.K. «Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview». *J. Indian Chem. Soc.*, 81(2) (2004) 95-110.
- Montes-H. G., Geraud. Y., Duplay. J., Reuschlé. T. «ESEM observation of compacted bentonite submitted to hydration/dehydration conditions». *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 262 (2005) 14-22.
- Muzzarelli, R.A.A. *Chitin; Pergamon: Oxford, 1977.*
- No, H.K. and Meyers, S.P. 1995. « Preparation and characterization of chitin and chitosan--a review». *J. Aquatic Food Prod. Tech.*, 4, 27-52.
- No, H.K., Hur, E.Y. 1998. Control of Foam Formation by Antifoam during Demineralization of Crustacean Shell in Preparation of Chitin. *J. Agric. Food Chem.*, 46, 3844-3846.
- No, H.K., S.P. Meyers and K.S. Lee. 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 575-579.
- Nriagu J. O. & Pacyna J. M. Quantitative assessment of worlwide contamination of air, water and soils by trace elements. *Nature*, 333 (1988).
- Pal, A., & Paul, A. K. (2008). Microbial extracellular polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation. *Indian J. Microbiol.* (48), pp. 49–64.
- Pédro, G., *Les minéraux argileux dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)*. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, 47-64 (1994).
- Peng, J. f., Song, Y. h., Yuan, P., Cui, X. y., & Qiu, G. I. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* (161), pp. 633–640.
- Peter R. W. & Shem L. Separation of heavy metals: removal from indutrial waste weters and contaminated soil. *Emerging Separation Technologies for Metals and Fuels*. Ed. V.I.

- Peter R. W., Ku Y. Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metal from industrial wastewaters. *AIChE Symp. Series: Separation of heavy metal and other trace contaminants*, 81(243) (1985) 165-203.
- Peter, M.G. 1995. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A32, 629-640.
- Pillia. C. K. S., Paul. W., Sharma. C. P. Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and fibre formation. *Progress in Polymer Sciences* 34 (2009) 641-678.
- Pulford, I., & Watson, C. (2003). Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review. *Environment International* (29), pp. 529– 540.
- Raoul Calvet, *Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces*, Edition France Agricole, (2003).
- Renault. F, Sancey. P.-M, Crini. G. Chitosan for Coagulation/Flocculation processes- An eco-friendly approach. *European Polymer Journal* 45 (2009) 1337-1348.
- Rinaudo M., «Chitin and chitosane: properties and applications». *Progress in Polymer Sciences.* 31 (2006) 603-632.
- Ringbom (1967). "Les complexes en chimie analytique". Paris, 369.
- Roberts, G.A.F., Domszy, I.G., 1982. Determination of the viscometric constants for chitosane. *International Journal of Biological Macromolecules*, 4, 374-377.
- Röhrich M. , Weppen P. & Deckwer W. D. Abtrennung von schwermetallen aus Abwasserströmen. Biosorption im vergleich zu herkömmlichen Verfahren. *Chem. Ing. Tech.*, (1990).
- Roussy. J, Vooren. M. V, Dempsey. B. A, Guibal. E. «Influence of chitosane characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions». *Water Research* 39 (2005) 3247-3258.
- Roussy. J, Vooren. M.V, Dempsey. B.A, Guibal. E. Influence of Chitosan characteristics on the Coagulation and the Flocculation of Bentonite suspensions. *Water Research.* 39 (2005) 3247-3258.
- Schmidt V. Flasschel E. & Renken A. The use of chelating resin for the separation and recovery of heavy metals industrial wastewater. *Advances in Recovery and Recycling. Concepts and Technology Vol. III* (1993) 217-224 Genève.
- Schöller M. & Van Dijk J. C.(b). Recovery of heavy metal by crystallization. *Metal Finishing*, Nov (1987) 31-34.
- Shahidi, F. and Abuzaytoun, R. 2005. Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.*, 49, 93-135.
- Shawabkeh, R. A., Al-Khashman, O. A., Al-Omari, H. S., & Shawabkeh, A. F. (2007). Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite. *Environmentalist* , 27, pp. 357–363.
- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W.(2001). *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris, 567 pp.
- Silva J.E., Paiva A.P., Soares D., Labrincha A. et Castro F. «Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge». *J. Hazard. Mater.* 120(1-3) (2005) 113-118.

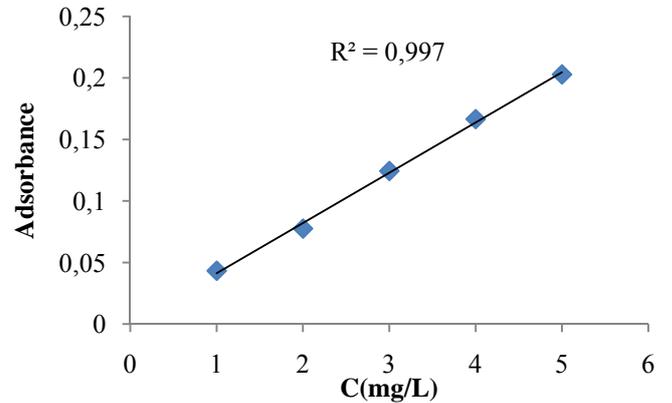
- Singh. J, Dutta. P. K, Dutta. J, Hunt. A. J, Macquarrie. D. J, Clark. J.H. «Preparation and properties of highly soluble chitosane-l-glutamine acid aerogel derivative». *Carbohydrate Polymers* 76 (2009) 188-195.
- Sljivic, M., Smiciklas, I., Plecas, I., & Mitric, M. (2009). The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of Cu²⁺ ions. *Chemical Engineering Journal* , 148, pp. 80–88.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., & Mitric, M. (2006). Removal of Co²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Research* , 40 , pp. 2267 – 2274.
- Smiciklas, I., Onjia, A., Raicevic, S., & Janackovic, D .M. (2008). Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* , 152, pp. 876–884.
- Suyatma N. E. Developement de films Biodegradable à base de chitosane : Etude du Mélange Chitosane/PLA, de la Plastification et de la Compatibilisation. Thèse de Doctorat, (2006). Université de REINS-CHAMPAGNE ARDENE.
- Tao Wa & Svetlana Zivanovic. Detrmination of the degree of acétylation (DA) of chitin and chitosane by an improved first derivative UV method. *Carohydrate Poymers*, (2008).
- Tels M. Advances in treating heavy metals containing wastes. *Resources and Conservation*, 14 (1987) 71-92
- Teramoto T. Deep ocean circulation-physical and chimical aspects. Amsterdam: Elsevier (1993) 382.
- Thi My Dung Huynh. Impacts des Métaux Lourds sur L'interaction Plante/Ver de terre/Microflore tellurique. Thèse de doctorat (2009).Université Pris Est.
- Tolaimate A., J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon et P. Vottero. 1999. «On The Influence of Deacetylation Process on The Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin». *Polymer*, vol. 41, p. 24632469.
- Tolaimate, A., J. Desbrieres, M. Rhazi and A. Alagui. 2003. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polym.*, 44, 7939-7952.
- Tombacz E., Liborz ., Illés E., Majzika . et Klumppe. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay minéral and iron oxide particles, *organic Geochemistry*, 2004. Vol. 35, pp. 257-267.
- Travis, C.C. Etnier, E.L, A survey of sorption relationships for reactive solutes. *Journal of Environmental Quality*,(1981).10,3-17.
- Uchiumi A., Tokunaga S., Eyamat T. & Shibayama H. Removal of heavy metals from industrial wastewaters Development of new cheleting resins for As (III), Sb(III) and Cu(II) ions. First Confernce on Processing Materials for Properties. Ed. Henein H. & Oki T. The Minerals, Metals & Materials Society, (1993) 101-104.
- Van Dijk J. C., SchÖller M. & Wilms D. Recovery of heavy metals by critallization in a pellet reactor. *Galvanotechnik*, 80(3) (1989) 792-799.
- Verma N., Rehal R. & Rao A. L. J. Scavenging toxic heavy metal ions from industrial waste weters – A survey. *Intern. J. Environmental Studies*, 43 (1993) 151-159.
- Viala A, 'Elément de toxicologie', Editeur Lavoisier, (1998).

- Viallis-Terrisse H., « Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles». Thèse de doctorat (2000). Université de Bourgogne.
- Wingenfelder Hansen C., Furrer G. et Schulin R. «Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites». *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 4606-4613.
- Yang B.Y. & Montgomery. R. «Degree of acetylation of heteropolysaccharides». *Carbohydrate. Research.* 323 (2000) 156-162.
- Yen M. T. Yang J. H., Mau J. L., «Physico-chemical characterization of chitin from crab shells». *Carbohydrate Polymers* 75 (2009) 15-21.
- Yu G., Morin. F. G., Nobes. G. A. R. N., Marchessault R. H. M. 1999. «Degree of Acetylation of Chitin and Extent of Grafting PHB on Chitosan Determined by Solid State ¹⁵N NMR». *Macromolecules*, vol. 32, p. 518-520.
- Zhou M. L., Martin G., Taha S., Santanna F. Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase on to activated carbon, *Wat. Res.*, vol. 32, N°4, pp.1109-1118, 1998.

ANNEXE 1

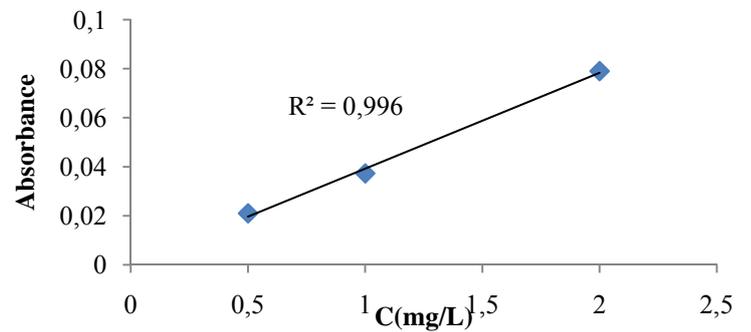
I. Courbe d'étalonnage du Cobalt :

C(mg/L)	A
1	0,0433
2	0,0776
3	0,1244
4	0,1666
5	0,2029



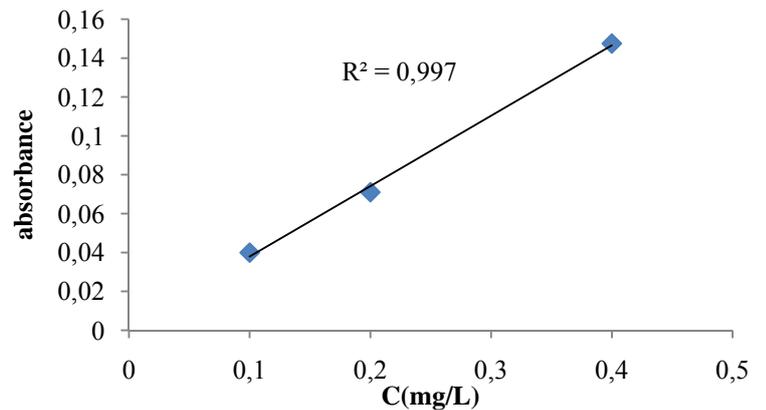
II. Courbe d'étalonnage de Nickel:

C(mg/L)	A
0,5	0,0210
1	0,0373
2	0,0790



III. Courbe d'étalonnage du Zinc

C(mg/L)	A
0,1	0,0399
0,2	0,0710
0,4	0,1475



ANNEXE 2

La spectrométrie d'absorption atomique

A. Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celui émis par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie adsorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents. Le nombre d'atomes excités est relié à toute température T au nombre d'atomes N_0 à l'état fondamental par l'expression suivante :

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} \exp\left(\frac{-E_j}{KT}\right)$$

Où :

P_j et P_0 désignent respectivement les poids statiques des états d'énergie E_j et E_0 .

La proportion d'atomes excités N_j/N_0 est donc fonction de la température et elle reste très faible même pour des éléments qui sont facilement excités comme le Sodium et le Potassium ; d'autre part, cette proportion varie énormément avec la température. La fraction absorbée du rayonnement incident est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = KCL$$

avec :

A : Absorbance

I_0 : Intensité de la radiation incidente

I : intensité de la radiation émergente

L : Longueur du chemin optique (épaisseur de la cuve)

C : Concentration massique de l'élément dosé (mg/L)

K : Coefficient spécifique d'absorbance massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($L.cm^{-1}.g^{-1}$).

B. Appareillage

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite :

- Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs λ_1 et λ_2 et centrée sur une valeur λ_0 fonction de l'élément à analyser. Le générateur de photons le plus répandu est la lampe à cathode creuse constituée du métal à doser qui est volatilisé et excité par décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à de basses pressions ;
- Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation), c'est un système de nébulisation suivi d'une chambre de pré mélange et de décantation, il alimente un brûleur de type laminaire muni d'une fente longitudinale pouvant atteindre 15 cm ou de plusieurs séries de fentes transversales ;
- Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur) ;
- Un ensemble électrique de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux adsorbés (détecteur).

C. Principe de fonctionnement de l'appareil

Le principe de fonctionnement de l'appareil est le suivant : la source de photons émet une raie étroite de spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié. Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption.

D. Spectrophotométrie de Flamme

En spectrophotométrie de Flamme les solutions sont pulvérisées par la flamme et l'eau ou le solvant s'évapore; les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme. Leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution et l'intensité est fonction de sa concentration.