

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES

-----  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

## MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par

**FARHI Tassadit**

et

**HAOUCHINE Farida**

Thème

**INTERACTION BENTONITE-CHITOSANE DANS LE TRAITEMENT  
DES EAUX USEES URBAINES**

Soutenu 19/09/2013 devant le jury composé de :

Mr	DELLAH Mouhamed	MAA - UMMTO	Président
Mr	KADOUCHE Slimane	MCB - UMMTO	Promoteur
Mr	FERHAT Mourad	DOCTORANT	Co-promoteur
Melle	CHEIKH Assira	MAA - UMMTO	Examinatrice
Melle	ALI Oumesssad	MAA-UMMTO	Examinatrice
Mme	IBOUKHOULEF Hamida	MAA-UMMTO	Examinatrice

# Remerciements

*Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail.*

*La première personne que nous tenons à remercier est Mr KADOUICHE S. d'avoir accepté de nous encadrer et qui a su nous laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de notre recherche, tout en y gardant un œil critique et avisé .merci pour votre rigueur scientifique et vos conseils toujours judicieux et aussi d'avoir eu la patience de corriger notre mémoire et de nous avoir responsabilisée du début jusqu'à la fin de notre travail.*

*Nous tenons à remercier vivement Mr FERHAT M .de nous avoir aidé et d'avoir suivi de proche notre travail.*

*Nous remercions Mr DELLAH M, le président du jury c'est un honneur pour nous, et Melle CHEIKH A .Melle ALI O. et Mme IBOUKHOULEF H. D'avoir acceptés d'examiner notre travail.*

*Un merci spécial pour nos camarades et amis (es) qui ont participé de près ou de loin pour accomplir notre recherche.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements et qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux,*

*A mon chère frère kamel, sa femme Hassina et leur enfant Ilias,*

*A ma sœur Karima, son mari Hocine et leurs enfants Katia, walid et lina,*

*A ma sœur Nouara, son mari Fouad,*

*A tous mes amis.*

*Tassadit*



# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents ;*

*A mes deux grands-mères ;*

*A ma sœur ZOHRA et sa petite famille ;*

*A mes frères SLIMANE et HAKIM ;*

*A mes tantes LYNDA et HOURIA et mes cousins ;*

*A tous mes amis(es) et mes camarades de promotion.*

*Farida*

## Liste des abréviations

---

**L'ONA** : l'office national d'assainissement.

**DCO** : demande chimique en oxygène.

**DBO<sub>5</sub>** : demande biologique en oxygène.

**MES** : matière en suspension.

**Chit** : Chitosane.

**T** : température.

**D** : duré.

**C°** : degré Celsius

**µl** : Microlitre.

**µm** : Micromètre

**DDA** : degré de désacétylation.

**[η]** : La viscosité intrinsèque.

**η<sub>sp</sub>** : la viscosité spécifique.

**η<sub>red</sub>** : la viscosité réduite.

**η<sub>inh</sub>** : La viscosité inhérente.

η<sub>rel</sub> : la viscosité relative.

**B-Na** : la bentonite sodique.

**kDa** : Kilo dalton.

## Liste des figures

---

- **Figure (III.1)** : Structures chimique de la chitine et du chitosane.
- **Figure(III.2)** : Procédé d'obtention de la chitine et de chitosane.
- **Figure (IV 1)** : un tube à vessie.
- **Figure (IV 2)** : Sédimentation de l'argile.
- **Figure (IV 3)**: Agitation 4 h de l'argile acidifiée.
- **Figure (IV. 4)**: la bentonite sodique B-Na.
- **Figure (IV 5)** Traitement de l'eau usée.
- **Figure (IV 6)** :l'eau avant traitement.
- **Figure (IV 7)** :l'eau après traitement.
  
- **Figure (V.1)**: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à T 25°C : ( $m_{\text{(chitosane)}}=150\text{mg}$ ,  $C_{\text{(HCl)}}= 0,1\text{N}$ ,  $C_{\text{(NaOH)}}= 0,1\text{N}$ ).
- **Figure(V.2)**: Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à T 20°C : ( $m_{\text{(chitosane)}}=150\text{mg}$ ,  $C_{\text{(HCl)}}= 0,1\text{N}$ ,  $C_{\text{(NaOH)}}= 0,1\text{N}$ ).
- **Figure (V.3)**: Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 25°C.
- **Figure(V.4)** : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 20°C.
- **Figure(V.5)** : variation de la turbidité en fonction de la dose de chitosane ajoutée.
- **Figure (V. 6)**: variation de la turbidité en fonction du pH.

## Liste des tableaux

---

- **Tableau (III.1) :** Sources potentielles de chitine (Mathur et Narang, 1990).
- **Tableau (III.2) :** Quelques propriétés du chitosane (Crini G ;Badot P.2007).
- **Tableau (III.3) :** Quelques applications du chitosane.
- **Tableau (V.1) :** Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée à T 25°C et T 20°C.
- **Tableau (V.2) :** Les résultats des caractéristiques physico-chimiques des eaux usées avant traitement.
- **Tableau (V.3) :** Variation des valeurs de la turbidité en fonction des quantités de chitosane (chit D36-T25) ajoutées.
- **Tableau (V.4):** Variation des valeurs de la DCO en fonction du pH.
- **Tableau(V.5) :** Variation des valeurs de la DCO en fonction de la masse de bentonite.
- **Tableau (V.6):** Les valeurs des caractéristiques après traitement.
- **Tableau (V.7) :** les valeurs des caractéristiques physico chimiques avant et après traitement.
- **Tableau (V.8):** Les résultats obtenu après traitement au laboratoire et celle de l'ONA.

# Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 01

## Partie bibliographique

### Chapitre I ; généralité sur les eaux usées

I.1.Introduction..... 03

I.2.Définition d'une eau usée ..... 03

I.3.Origine des eaux usées..... 03

I.3.1.Les eaux usées domestiques..... 03

I.3.2.Les eaux usées industrielles ..... 04

I.3.3.Les eaux usées agricoles ..... 04

I.4. Classification des polluants..... 04

I.4.1. Matière organique ou minérale ..... 04

I.4.2. Matière soluble ou insoluble ..... 05

I.4.3. Matières toxiques ..... 05

I.4.4. Matière vivante (micro-organismes)..... 06

I.5. Paramètres mesurés pour caractériser une eau..... 06

I.5.1. Les matières en suspension (MES) ..... 06

I.5.2. Les matières volatiles en suspension (MVES)..... 06

I.5.3. La demande chimique en oxygène ou DCO ..... 06

I.5.4. La demande biologique en oxygène ou DBO<sub>5</sub>..... 06

I.5.5. Les matières toxiques..... 07

I.5.6. La pollution azotée..... 07

I .5.7. La pollution phosphorée .....	07
I .5.8.conductivité.....	07
I .5.9. Germes pathogènes .....	08
I .5.10. Les autres caractéristiques (pH, température, turbidité) .....	08

## Chapitre II ; Les argiles

II. 1. Introduction .....	09
II.2. Classification des argiles .....	09
II.2.1.Les grandes familles d'argiles.....	10
II.2.1.1. La bentonite .....	10
II.2.1.2. Propriétés de la bentonite .....	10
II.2.1.2. 1.Propriétés de gonflement .....	10
II.2.1.2.2. Etat colloïdal.....	11
II.2.1.2.3.Capacité d'échange cationique.....	11
II.3. Mécanismes d'interactions chitosane-argile.....	11

## Chapitre III ; La chitine, le chitosane et ses caractéristique

III .1.Introduction .....	12
III .2 .Source de chitine et chitosane .....	12
III .3.structure de la chitine et du chitosane .....	13
III .4.Extraction de la chitine et sa transformation en chitosane .....	13
III .4.1.Purification de la chitine .....	13
III .4.2. Production de chitosane à partir de la chitine .....	14
III .5.Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et du chitosane .....	15
III .5.1.Le degré de Désacétylation (DDA).....	15
III .5.2.La viscosité.....	15
III .5.3.Le poids moléculaire .....	16
III .5.4.Solubilité .....	16
III .6. Les propriétés du chitosane .....	17
III .7.Applications du chitosane .....	18

# Partie Expérimentale

## Chapitre IV ; Matériels et méthodes

IV .1 Matériel .....	19
IV.1 .1 Solutions et réactifs utilisées .....	19
IV.1.2 Appareillages .....	19
IV.2. Méthodes .....	20
IV.2 .1. Obtention du chitosane.....	20
IV.2. 2. Caractérisation des chitosanes obtenues .....	20
IV.2.3 Caractérisation par dosage conductimétrique basique .....	20
IV.2.4. Viscosité et poids moléculaire .....	21
IV.2.5 .Obtention et modification de la bentonite brute de DRAA EL MIZAN. (Tizi-Ouzou) .....	23
IV.2 .5 .1. Origine et nature de l'argile .....	23
IV.2 .5 .2. Traitement de l'argile.....	23
IV.2.6. Adsorption des suspensions turbides de bentonite sodique .....	25
IV.2.6.1 Préparation de la solution de chitosane .....	25
IV.2.6.2. Optimisation des paramètres : masse de chitosane et pH .....	25
IV.2.6.3. Optimisation de la masse de chitosane .....	26
IV.2.6.4. Optimisation du pH .....	26
IV.2.7. Etude des caractéristiques physico chimiques de l'eau avant et après traitement ....	27
IV.2.7.1. Détermination de la conductivité .....	27
IV.2.7.2. Détermination du pH .....	27
IV.2.7.3. Détermination de la turbidité .....	27
IV.2.7.4. Détermination de la DCO .....	27
IV.2.7.5. Détermination de la DBO <sub>5</sub> .....	27
IV.2.7.6. Détermination des nitrates et des nitrites .....	28
IV.2.7.7. Détermination des MES .....	29

## Chapitre v ; résultats et discussions

V.1 Caractérisation des chitosanes obtenues.....	30
V.1.1. caractérisation par dosage conductimétrique.....	30
V.1 .2 . viscosité et poids moléculaire.....	31
V.2. Adsorption des suspensions turbides de bentonite sodique.....	34
V.2.1. Les résultats des caractéristiques physico chimiques de l'eau à analysé avant traitement.....	34
V.2.2. Optimisation des paramètres : masse de chitosane et pH .....	35
V.2.2.1 Optimisation de la masse de chitosane .....	35
V.2.2.2 Optimisation du pH .....	36
V.3. Etude des caractéristiques physico chimiques de l'eau après traitement .....	38
V. 4. Comparaison entre les valeurs des caractéristiques physico chimiques avant et après traitement.....	38
V.5. Comparaison entre les valeurs des caractéristiques physico chimiques obtenues à notre niveau et ceux obtenue au niveau de la station .....	39
Conclusion.....	41

Références Bibliographiques

Annexes

# Introduction générale

---

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Elle recouvre plus de 71% de la surface de la terre (**Cazenave et al, 2002**). Elle rentre dans toutes les compositions de la matière vivante. . Il n y a que 2,6 % de l'eau douce sur terre ; moins de 1% est directement accessible, le reste est sous forme de glace (**Hammami ,2008**). Cette eau est utilisée et souillée dans la nature et devient de plus en plus contaminée par des polluants générés par les activités humaines et ou naturelles.

La majeure partie de sa contamination est due aux différentes activités de l'homme à savoir l'activité industrielle, agricole et le transport. Parmi les activités qui polluent, on peut citer l'activité industrielle qui est responsable de la majorité de la pollution dans ses différentes formes. Il ya aussi l'utilisation intensive des engrais qui contiennent des métaux lourds et aussi l'utilisation des pesticides et insecticides. On peut citer aussi les rejets des médicaments par les services de soins ou par les foyers. Ajoutant à toutes ces pollutions, celle générée par la nature à savoir les volcans, les tremblements de terres, les tsunamis et les incendies de forêts. Donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel afin de préserver cette précieuse quantité d'eau nécessaire pour la survie de l'homme.

La pollution des eaux résiduaires urbaines peut se caractériser selon son état (solide, colloïdal ou en suspension) et sa nature (minérale ou organique).

Dans l'état actuel de nos connaissances, la voie biologique constitue, en raison de son efficacité, le mode le plus utilisé d'épuration secondaire des eaux résiduaires urbaines et de certaines eaux industrielles.

Son principe est de provoquer en présence ou non d'oxygène une prolifération plus ou moins Contrôlée de micro-organismes capable de dégrader les matières organiques apportées par l'effluent. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination de la turbidité des effluents urbains.

L'adsorption est l'une des techniques envisagées pour ce mode de traitement, les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que l'argile (la bentonite) qui est un produit naturel non toxique et non nocif pour l'environnement.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la production des chitosanes par désacétylation alcaline à différentes température (température ambiante et température de 25°C) à partir des chitines commerciales et la production de bentonite à partir de l'argile de

# Introduction générale

---

Draa EL-MEZAN, Pour montrer que le chitosane et la bentonite préparée au laboratoire peuvent utilisés dans le traitement biologique des eaux usées urbaines de la station d'épuration de L'ONA.

Ce mémoire de fin d'étude se compose de deux volets :

Le premier volet est la partie théorique constitué de trois chapitres, dont le premier et consacré aux généralités sur les eaux usées (définition des eaux usées et ses caractéristiques) (**Chapitre I**)

Le second englobe une étude sur Les argiles (classification, propriété) (**Chapitre II**)

Le troisième chapitre à été dédié aux chitines et chitosane et ces caractéristiques (natures, obtention, et propriété) (**chapitre III**)

Le deuxième volet est la partie expérimentale consacré aux matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences (**Chapitre IV**), il est réparti selon les étapes suivantes :

- Préparation des différents échantillons de chitosane par désacétylation alcaline de la chitine.
- Caractérisation des échantillons de chitosane par la détermination du degré de désacétylation (DDA) et du poids moléculaire(PM).
- Préparation de l'argile de DRAA- EL MIZAN
- Application de la bentonite et du chitosane dans le traitement des eaux usées urbaines (avant traitement biologique) da la station de L'ONA.

Le dernier chapitre (**chapitre V**) est réservé à la présentation des résultats ainsi qu'aux interprétations et discussions.

Enfin, une conclusion générale qui rassemblent les résultats de notre travail.

# *Partie bibliographique*

## I .1. Introduction

En Algérie, la quantité des eaux usées rejetées annuellement est estimée à environ cinq cent millions de mètres cubes. De ces quantités (**CHALALI, 1997**), seulement 6 % des eaux urbaines et 15 % des eaux industrielles son actuellement épurées.

## I .2 .Définition d'une eau usée

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive des propriétés physiques-chimiques et biologiques, produites directement ou indirectement par les activités humaines.

Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et industrielles, qui parviennent dans la canalisation d'assainissement très chargées en matières toxiques. Les eaux usées englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, et engendrant au milieu récepteur toutes sortes de pollutions et de nuisances (**Bechac et al, 1984**).

## I .3. Origine des eaux usées

Suivant l'origine et la qualité des substances polluantes, on distingue trois catégories d'eaux usées :

### I .3.1. Les eaux usées domestiques

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères chargées de graisses appelées eaux grises et de toilette chargées de matières organique azotées, phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires.

## I .3.2. Les eaux usées industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles sont chargées en différentes substances chimiques organiques et métalliques.

## I .3.3. Les eaux usées agricoles

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates et phosphatés, sous une forme ionique, leurs ruissellements causent un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des cours d'eaux (Loehr, 1977).

## I .4. Classification des polluants

Si l'on cherche à classer les matières polluantes, c'est pour essayer de s'y retrouver et de bien choisir les procédés qui permettront de les éliminer. La nature des matières polluantes de l'eau dépend de l'origine de l'eau usée. On les classe en fonction des caractéristiques décrites ci dessous.

### I .4.1. Matière organique ou minérale

· **Matière organique** : c'est la matière qui est principalement issue de la matière vivante (végétaux, animaux....) et de l'industrie chimique parfois. Sa composition est structurée autour du carbone. On y trouve des sucres, des protéines, des acides organiques (lactique, acétique...), des acides gras, des macromolécules comme l'amidon, la cellulose....

- **Matière minérale** : c'est la matière qui n'est pas organique c'est à dire qu'elle ne contient généralement pas de carbone. Cette matière minérale contient des sels, toutes les matières structurées autour du silicium, On y retrouve les métaux lourds, l'ammoniac, les nitrates, les phosphates, et le gaz carbonique (le CO<sub>2</sub>).

Pratiquement, les eaux usées contiennent toujours ces deux types de pollution à des quantités variables suivant son origine.

## I .4.2. Matière soluble ou insoluble

Cette matière organique ou minérale peut être sous forme soluble ou insoluble.

- **Matière soluble** : elle est dissoute dans l'eau et se trouve souvent sous forme d'unité chimique simple, la molécule, ou la macromolécule comme les protéines, les colloïdes.

- **Matière insoluble** : C'est des particules solides qui peuvent rester en suspension ou précipiter en fonction de leurs densités.

## I .4.3. Matières toxiques

Parmi les différentes matières présentes dans des eaux polluées, certaines ont une toxicité élevée pour le monde vivant. C'est à dire qu'à très faible concentration, elles ont un impact important sur l'équilibre du milieu naturel.

Par exemple le cyanure en très faible quantité peut avoir un effet dévastateur sur l'environnement.

**I.4.4. Matière vivante (micro-organismes)**

Ces micro-organismes (par exemple les bactéries) se développent dès que l'eau est souillée. Ils peuvent être pathogènes (donner des maladies) ou pas.

**I.5. Paramètres mesurés pour caractériser une eau****I.5.1. Les matières en suspension (MES).**

Il s'agit ici de la matière qui est sous forme particulaire et la matière colloïdale qui reste en suspension dans l'eau (de taille  $10^{-2}$  à  $10^{-8}$  mm). C'est peut être de la matière minérale ou de la matière organique, c'est souvent un mélange des deux. Elle est mesurée par pesée. Un volume connu d'eau usée est filtré ou centrifugé. On met la matière à sécher à  $105^{\circ}\text{C}$ .

**I.5.2. Les matières volatiles en suspension (MVES).**

C'est la fraction organique des MES. On les dit «volatiles » car elles sont mesurées en volatilissant les MES dans un four pendant 2 heures à  $525$  degrés C.

**I.5.3. La demande chimique en oxygène ou DCO**

C'est une méthode qui consiste à mesurer la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement et totalement les matières polluantes de l'effluent. La matière organique sera transformée en gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) et en eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

**I.5.4. La demande biologique en oxygène ou DBO<sub>5</sub>**

Sur le principe c'est le même type de réaction que ci-dessus, mais au lieu d'être une réaction chimique via «l'oxydant », c'est l'oxygène dissout présent dans l'eau polluée qui est mit en incubation avec des micro-organismes.

La différence fondamentale avec la DCO réside dans le fait que l'on considère que la DBO<sub>5</sub> mesure la pollution dégradable par les micro-organismes alors que la DCO mesure la quantité totale de matière potentiellement polluante (**Andreozzi, 1999**).

### I .5.5. Les matières toxiques

Ces produits toxiques sont des métaux (mercure, cadmium, arsenic, plomb...), des composés phénoliques, des organo-halogénés (Poly Chloro Benzènes...), des organophosphorés, leur excès nuit et met en danger le milieu aquatique.

### I .5.6. La pollution azotée

Elle est souvent responsable de la prolifération des algues et des végétaux aquatiques dans les étendues d'eau. En pourrissant ces végétaux polluent le milieu (eutrophisation).

L'azote peut se présenter sous plusieurs formes dans l'eau usée. On a :

- l'azote organique où l'azote se retrouve dans des molécules avec de l'hydrogène, du carbone, et du phosphore ;
- l'azote ammoniacal sous forme d'ion ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) ;
- Les ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  (qui sont une forme stable de l'azote dans la nature) ou les ions nitrites  $\text{NO}_2^-$  (**Jung et al, 1992**).

### I .5.7. La pollution phosphorée

Le phosphore est lui aussi responsable du développement d'algues, de végétaux aquatiques qui vont générer les mêmes problèmes que l'azote.

Il est sous forme organique ou sous forme minérale ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) .

### I .5.8. Conductivité

La conductivité dépend de la nature et de la concentration de la solution. La conductivité d'une solution ionique est la somme des conductivités des anions et des cations présents. Donc, la valeur de la conductivité est proportionnelle aux nombres d'ions présents en solution. Elle est exprimée en seimens/mètre (S/m), mS/cm ou en  $\mu\text{S/cm}$ .

### **I.5.9. Germes pathogènes**

Les eaux usées peuvent contenir des organismes (virus, bactéries, protozoaires...) qui peuvent être pathogènes.

### **I.5.10. Les autres caractéristiques (pH, température, turbidité)**

- **Le potentiel d'hydrogène (pH)**

Les organismes sont très sensibles aux variations du pH car le développement correct de la faune et de la flore aquatique n'est possible que si sa valeur est comprise entre 6 et 9.

L'influence du pH se fait également ressentir par le rôle qu'il exerce sur les autres éléments comme les ions des métaux dont il peut diminuer ou augmenter leur mobilité en solution.

- **Turbidité**

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence, Elle est de loin le paramètre de pollution indiquant la présence de la matière organique ou minérale sous forme colloïdale en suspension dans les eaux usées. Elle varie suivant les matières en suspension(MES) présentes dans l'eau.

- **Température**

La température est un facteur écologique important des milieux aqueux. Son élévation peut perturber fortement la vie aquatique (pollution thermique).Elle joue un rôle important dans la nitrification et la dénitrification biologique. La nitrification est optimale pour des températures variant de 28 à 32°C par contre, elle est fortement diminuées pour des températures de 12 à 15°C et elle s'arrête pour des températures inférieures à 5°C (**Lapalme, 2006**).

**II. 1. Introduction**

Une argile se forme essentiellement à partir de roches et de cendres volcaniques qui se sont transformées au cours de millions d'années. A l'état sec, une argile a une granulométrie très fine, et devient plus ou moins plastique en présence d'eau (**Guy, Roland et Claude, 1978**).

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques, agents gélifiants dans les peintures et dans le domaine pharmaceutique. Récemment sont utilisées comme barrière étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (géo membranes) et aussi dans la rétention des radios éléments.

**II.2. Classification des argiles**

Les argiles sont des roches constituées de variétés de minéraux très fins auxquels viennent s'ajouter des minéraux non argileux tels que le quartz, minéraux lourds, matières organiques .....

Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . (**Bouras, 2003**)

Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets.

- *Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Son épaisseur est d'environ 7 Å ;
- *Minéraux à 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Son épaisseur est d'environ 10 Å ;
- *Minéraux à 14 Å* : Le feuillet est constitué de couches octaédriques interfoliaires. (**S.Caillère, 1982**)

### **II.2.1. Les grandes familles d'argiles**

Les minéraux de l'argile se répartissent principalement en quatre grandes familles (**Guy, Roland et Claude, 1978**), qui sont:

- famille du kaolin  $\text{Al}_4 [(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  ;
- famille des micas: di octaédrique  $\text{K}_2\text{Al}_4 [\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  tri octaédrique  $\text{K}_2\text{Mg}_6 [\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  ;
- famille de la montmorillonite  $\text{Al}_2 [(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] .x\text{H}_2\text{O}$  ;
- famille des chlorites : entre deux feuillets de type talc se place un feuillet de type brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , d'où des formules du type  $(\text{Mg},\text{Al})_3 [(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \text{Mg}_3(\text{OH})_6$

#### **II.2.1.1. La bentonite**

Elle a été découverte au 19<sup>ème</sup> siècle dans la montagne Montmorillon près de Vienne (France). C'est une roche friable, onctueuse, sa couleur est blanche ou grise. La bentonite est constituée de moins de 75% de montmorillonite. Cependant, elle contient d'autres types d'argiles telles que la kaolinite et l'illite et des minéraux non argileux, sous forme d'impuretés.

#### **II.2.1.2. Propriétés de la bentonite**

##### **II.2.1.2.1. Propriétés de gonflement**

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et

l'hydratation des cations échangeables (**EI-Batouti, Sadek et Assaad, 2003**). Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'a pas été fait à une température élevée (**Déribéré et Esme, 1951**).

#### **II.2.1.2.2. Etat colloïdal**

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est due, tout d'abord, à la taille des ses particules (environ 2  $\mu\text{m}$ .) et aussi à sa charge négative. En effet, ces particules de bentonite sont dotées de charges négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes des autres lorsque elles flottent dans l'eau et elles demeurent en mouvement constant, qui s'appelle mouvement Brownien. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées et se disposent régulièrement dans l'espace en formant une double couche de matière à maintenir l'électro-neutralité du système (**Sandra García , 2006**).

#### **II.2.1.2.3. Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe (**Klug et Alexander, 1967**). Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

### **II.3. 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 s'adsorberait différemment sur la bentonite dont les propriétés de surface sont modifiées par échange avec des ions  $\text{Na}^+$  (**Darder et al , 2003**).

L'adsorption impliquerait la formation d'une couche simple ou double selon la capacité d'échange de l'argile. L'interaction des feuillets d'argiles chargés négativement avec le chitosane dissout est de nature électrostatique, et la formation de la première couche aurait lieu par échange des ions  $\text{Na}^+$  par des cations  $[\text{chitosane-NH}_3]^+$  (**Crini et al ,2009**).

### **III .1.Introduction**

Aujourd’hui, Les recherches se sont orientées vers des Procédés de traitements faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux tels que la Chitine et le chitosane, se sont des biopolymères plus attractifs économiquement dans le traitement des eaux usées, grâce à leurs propriétés intrinsèques, leur abondance et leur faible coût. En plus, ils sont biodégradables et biorésorbables, deux propriétés primordiales à notre époque où la protection de l’environnement joue un rôle important (**Benguella B., 2009**). Le chitosane a suscité beaucoup d’attention pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité dans l’environnement. Cependant, avant d’utiliser ce polymère, il convient de connaître son origine, sa nature et ses principales caractéristiques.

### **III .2 .Source de chitine et chitosane**

Les publications récentes dans le domaine montrant les teneurs de la chitine de nombreux crustacés et champignons sont illustrées dans le tableau (III.1). D’après ces teneurs, les carapaces d’invertébrés marins qui sont des sous-produits de la transformation alimentaires des crustacés seront les sources principales de la chitine.

**Tableau (III .1) : Sources potentielles de chitine (Mathur et Narang, 1990)**

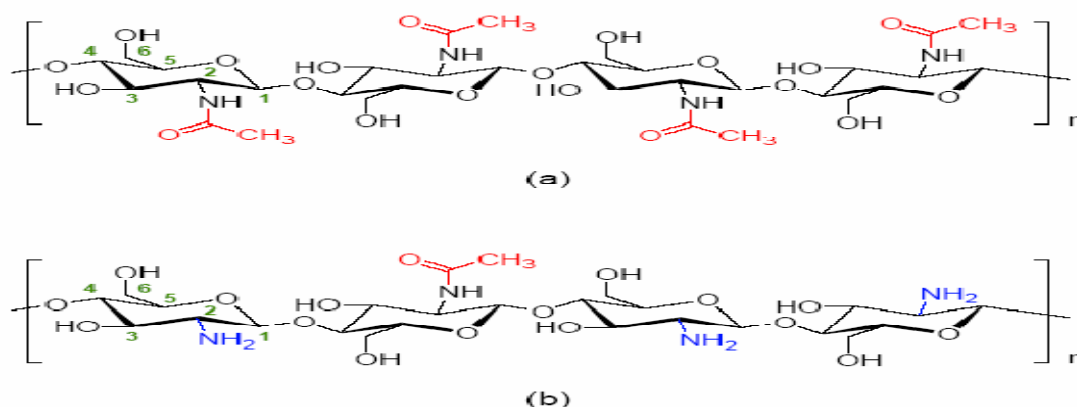
Source de chitine	Teneur en chitine (%)
Crabe marbré ( <i>Grapsus marmoratus</i> )	10
Crabe rouge ( <i>Portunus puber</i> )	10
Le crabe comestible	70
Crabe araignée ( <i>Maia squinada</i> )	16
Homard sauterelle ( <i>Scyllarus arctus</i> )	25
Langouste ( <i>Palinurus vulgaris</i> )	32
Crevette ( <i>Palaemon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

( <i>Aspergillusniger</i> )	42
( <i>Aspergillusphoenisis</i> )	23,7
( <i>Tricodermaviridis</i> )	12-22

### III .3.Structure de la chitine et du chitosane

La chitine est un copolymère de 2-acétamido-2deoxy-β-D-glucose et 2-amino-2-deoxy β(1-4). Elle diffère des autres polysaccharides par la présence en plus du carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la chaîne macromoléculaire( **chellat, 1999**).

Le chitosane est un polysaccharide non ramifié du type poly-,B(1-4)-D-glucosamines partiellement acétylé est obtenu par désacétylation alcaline de la chitine(**Johnson et Peniston, 1982**).



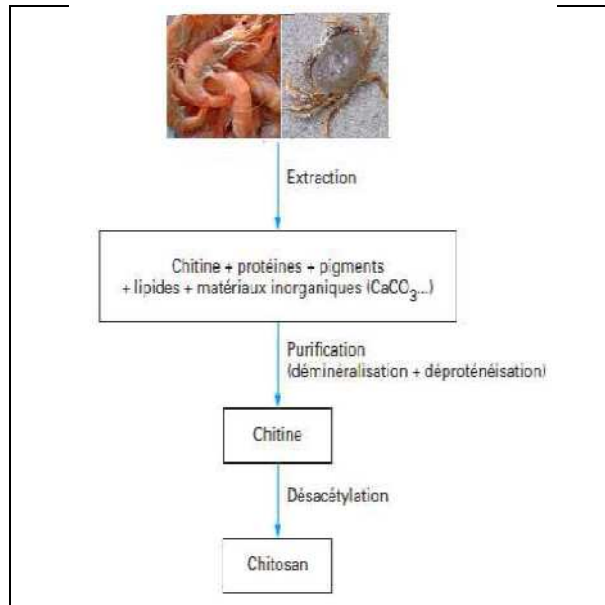
**Figure (III.1) : Structures chimique de la chitine(a) et du chitosane(b).**

Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué (**zohuriaan-mehr,2005**). Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs, un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub> respectivement. Grâce à ses groupements amines libres, ce composé possède des propriétés intéressantes très différentes de celles de la chitine (**Nugraha , 2006**).

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

### III .4.1.Purification de la chitine

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. 2**



**Figure(III.2) : Procédé d'obtention de la chitine et de chitosane**

**Démminéralisation** : c'est une étape qui consiste à éliminé la matière minérale liée à la chitine. Elle se fait par hydrolyse acide.

**Déprotéinisation** : c'est une étape qui consiste à éliminer les protéines liées à la chitine. Elle se fait par hydrolyse basique.

**Décoloration ou blanchissement** : c'est une étape qui comporte à éliminer les pigments qui sont liés à la chitine.

### III .4.2. Production de chitosane à partir de la chitine

L'obtention de chitosane se fait par désacétylation et l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupements amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par Ndésacétylation alcalines.

La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré. Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée, la concentration d'alcaline.

L'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique,...).

### **III .5.Les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et du chitosane**

Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire.

#### **III .5.1.Le degré de Désacétylation (DDA)**

C'est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyle. Ce paramètre (DDA) influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, ...) du chitosane et apparaît donc comme le plus important. La détermination du DDA est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et la préparation du chitosane.

De nombreuses méthodes sont proposées afin de déterminer le DDA :

Sur des échantillons solides:

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

Ou sur des échantillons en solution :

- Dosage UV (**Maghami et Roberts, 1988**) ;
- titrage colloïdal (**Chen, et al, 1997**) ;
- RMN liquide (**Yang et Montgomery, 2000**).

Dans notre travail on a déterminé le DDA avec le dosage conductimétrique (dosage des groupements  $-\text{NH}_3^+$  formés après protonation des groupements amines  $-\text{NH}_2$ ).

### **III .5.2.La viscosité**

La viscosité du chitosane dépend de son degré d'acétylation (plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante) de sa concentration, de la température, et du pH ( **Shahidi F., Abuzaytoun R. 2005**).

### **III .5.3.Le poids moléculaire**

Le poids moléculaire du chitosane peut être déterminé par HPLC. Toute fois, le viscosimètre demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire en utilisant la formule de Marc-Houwink et Sakurada (**Zemmouri H, 2008**).

$$[\eta] = k. (PM)^a$$

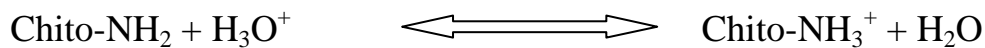
[ $\eta$ ] : viscosité intrinsèque

PM : poids moléculaire moyen

a et k : constantes dépendantes du système solvant soluté et de sa température

### **III .5.4.Solubilité**

La chitine est inerte insoluble dans l'eau et également dans la plupart des solvants (acides et bases) (**Crini et al, 2009**). Elle est soluble dans un mélange diméthylacétamide /chlorure de lithium. En revanche, sa désacétylation partielle par voie chimique ou enzymatique permet d'obtenir le chitosane qui est soluble en milieu aqueux d'acide dilué, et ce grâce à la protonation de ces fonctions amines selon l'équilibre suivant :



### III .6. Les propriétés du chitosane

Les propriétés du chitosane sont liées essentiellement à la présence de la fonction amine, le tableau(III.2) présent quelque propriétés du chitosane.

**Tableau (III.2) : Quelques propriétés du chitosane (Crini G ;Badot P.2007).**

Propriétés du chitosane	
Physiques et Chimiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>·capacité à former des liaisons hydrogène (pouvoir viscosifiant)</li> <li>·réactivité des groupements amines et hydroxyles</li> <li>·soluble dans les solutions acides diluées</li> </ul>
Polyélectrolytes (en milieu acide)	<ul style="list-style-type: none"> <li>·polymère cationique (interactions avec des molécules anioniques)</li> <li>·forte densité de charge</li> <li>·excellent flocculant</li> <li>·propriétés d'encapsulation</li> <li>·matériaux pour l'isolation de biomolécules</li> <li>·adhésion à des surfaces chargées négativement</li> </ul>
Biologiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>·biocompatibilité (absorbable, non fermentable)</li> <li>·non toxique</li> <li>·biodégradable</li> <li>·bioadhésif ( formation de films biologiques)</li> <li>·bioactif (activités antimicrobienne et antifongique, agents antiacide,antiulcère et antitumorale, propriétés anticoagulantes et anticholestérol)</li> </ul>
Autres	<ul style="list-style-type: none"> <li>·propriétés filmogènes</li> <li>·propriétés de rétention d'eau</li> </ul>

### **III .7.Applications du chitosane**

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques (Muzzarelli ,1985).le tableau (III.3) présent quelque application du chitosane dans différents domaines d'exploitation

**Tableau (III.3) : Quelques applications du chitosane**

<b>Champ d'application</b>	<b>Applications</b>	<b>Propriétés</b>
Pharmacie	Encapsulation de médicaments	Matériel absorbable avec possibilité de contrôle de libération de principes actifs (enzyme, médicament).
Clinique	Membrane de dialyse, pansements	Rétention d'eau, d'ions, stimulation de la régénération des tissus.
Cosmétiques	Crème,shampooing, démêlant	Rétention de l'humidité, antiélectrostatique, Surfactant.
Industrie agro-alimentaire	Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande	Formation de film, épaississant.
Traitement des eaux	Agent flocculant de cations	Polyélectrolytes ; chélation de métaux.

# *Partie expérimentale*

## IV .1 Matériel

### IV.1 .1 Solutions et réactifs utilisées

- Solution d'acide chlorhydrique (HCl), DP 37-38 %
- Solution de la soude (NaOH) concentrées, DP 97%.
- Acide acétique, DP 99 %.
- Chlorure de sodium NaCl, DP 99.5%
- Nitrates d'argent AgNO<sub>3</sub>
- Hydroxyde de potassium, DP 97% (quelques cristaux)
- Solution de digestion ( K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HgSO<sub>4</sub> )
- Réactif acide (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> )
- Réactif sulfophénique
- Ammoniaque
- Réactif de diazotation

### IV.1.2 Appareillages

- Spectrophotomètre UV-VISIBLE Medline MD-2100 UV
- pH mètre de marque HANNA instrument (type : pH 211)
- Turbidimètre de marque HANNA instrument (type : LP 2000)
- Agitateur mécanique
- Jar test de marque HANNA instrument (FP4 PORTABLE JAR TEST).
- DCO –mètre : termoréacteur (type : CR 2200)
- DBO mètre OxiTop (WTW).
- Balance analytique
- Verrerie courante du laboratoire (bêchers, fioles jaugé, burettes, éprouvettes, pipettes, erlenmeyer ...)

## IV.2. Méthodes

Les étapes du travail effectué sont citées ci-dessous :

### IV.2 .1. Obtention du chitosane

Le chitosane ; utilisé comme bio flocculent dans le traitement des eaux usées urbains ; à été obtenue par désacétylation de la chitine commercial. Pour ceci, on à mis 10 g de chitine commercial dans 500 ml de NaOH à 40% en poids dans un flacon de 1000 ml pendant 36 jours à deux températures différentes respectueuses pour l'environnement (20 et 25°C). Les échantillons produits à différents temps sont ensuite filtrés et lavés jusqu'à stabilité du pH, puis étuvés à 40 °C pendant 24 heures (Yu et al, 1999).

### IV.2. 2. Caractérisation des chitosanes obtenus

Pour caractériser les chitosanes préparés au laboratoire ces paramètres cités ci dessous sont étudiés :

- le degré de désacétylation,
- le poids moléculaire.

les échantillons de chitosanes étudiés sont : chitD 3-T25, chitD 3-T20, chitD 6-T25, chitD 6-T20, chitD 9-T25, chit D9-T20, chitD 12-T25, chit D12-T20, chit D15-T25, chitD 15-T20, chitD 18-T25, chit D18-T20, chit D21-T25 , chitD 21-T20 , chitD 24-T25 , chitD 24-T20 ,chitD 27-T25, chitD 27-T20 , chitD 30-T25 ,chitD 30-T20 ,chitD 33-T25, chitD 33-T20, chitD 36-T25 et chitD 36-T20 ou l'indice D représente le jour de l'arrêt de la désacétylation et T la température d'incubation ( d'hydrolyse).

### IV.2.3 Caractérisation par dosage conductimétrique basique

La caractérisation par dosage conductimétrique basique ; permet la détermination du degré de désacétylation DDA des échantillons de chitosanes , cela au moyen d'un conductimètre, en appliquant les lois de (Yu et al, 1999), selon les étapes suivantes :

- Solubilisation totale 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;
- Titrage 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 degré de désacétylation à été calculé d'après la formule suivante :

$$DDA = \frac{203 \cdot (v_2 - v_1) \cdot N}{m + 42 \cdot (v_2 - v_1) \cdot N} \cdot 100 \quad (\text{éq IV.1})$$

DDA représente le degré de désacétylation (%),  $N$  la normalité de la solution de NaOH (N);  $V_2$  et  $V_1$  les volumes équivalents de NaOH comme présenté dans la figure V.1;  $m$  la masse de l'échantillon (g); 203 (g/mol) la masse moléculaire du monomère acétylé et 42 (g/mol) la différence entre la masse moléculaire du monomère acétylé et la masse moléculaire du monomère désacétylé (Yu et al, 1999).

#### IV.2.4. Viscosité et poids moléculaire

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):

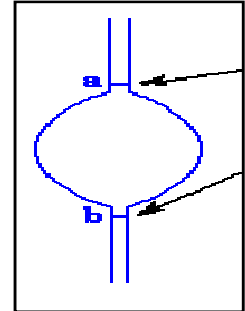
$$[\eta] = kM^a \quad (\text{éq IV.2})$$

$k$  et  $a$  : sont des constantes ;

$M$  : poids moléculaire (daltons);  $a = 0,72$ ;  $k = 4,74 \cdot 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ , (Kasaai, 2007). celles-ci dépendent essentiellement du solvant utilisé. D'après Rao, qui a utilisé le même solvant.

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.



La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  : à été calculé a partir de la viscosité

Spécifique dant la loi  $\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0}$  (éq IV.3)

Figure IV 1 : un tube à vessie

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

$t_0$  : le temps d'écoulement du solvant.

Et réduite dant la loi:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_i} \quad (\text{éq IV.4})$$

$C_i$  représente les différentes concentrations de chitosanes (0,01 ; 0,025 ; 0,05, 0,075 et 0,1 g/dl)

et inhérente ( $\eta_{inh}$ ) dont la loi :  $\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C_i}$  (éq IV.5)

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

Nous extrapolons la valeur de la viscosité intrinsèque à l'intersection de l'axe y pour une valeur de concentration égale à zéro.

## IV.2.6 .Obtention et modification de la bentonite brute de DRAA EL MIZAN (Tizi Ouzou)

### IV.2 .6 .1. Origine et nature de l'argile

L'échantillon argileux est extraite d'un gisement qui se situe dans les hauteurs de DRAA EL MIZAN à quelques kilomètres de Tizi Ouzou, sous formes de gros morceaux de couleur blanc grisâtre, elle peut être réduite en poudre par temps sec et peut gonfler par temps humide.

### IV.2 .6 .2. Traitement de l'argile

- L'argile extraite sous forme de gros blocs est réduite en morceaux de diamètres inférieur ou égale à 0,2 mm par broyage, purifiée des impuretés par lavage, et rendue à un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  (avec utilisation du tamis de 50  $\mu\text{m}$ ) par sédimentation successive et la **figure IV 2** montre la sédimentation.



Figure IV 2 : Sédimentation de l'argile

- **Lavage à l'acide chlorhydrique** : ce lavage permet l'élimination des carbonates et des hydroxydes qui couvrent les surfaces des particules argileuses , il est fait en ajoutant l'acide chlorhydrique (HCl 0.05 N) jusqu'à avoir pH compris entre 2 et 3 , le culot obtenue est agité pendant 4 heures dans deux litres d'une solution de HCl à  $10^{-3}$  N , la (figure IV 3) montre l'agitation 4 h de l'argile acidifiée , et lavage à l'eau distillé jusqu'à avoir un liquide opalescent ; ainsi l'argile est récupérée par séchage .



**Figure IV 3: Agitation 4 h de l'argile acidifiée**

- **Saturation par NaCl**

La saturation est faite par agitation mécanique de la bentonite récupérée après lavage à l'acide chlorhydrique au sein d'une solution de NaCl 1 N ; lavage à l'eau distillé pour enlever les ions  $\text{Cl}^-$  ; et évaporation de l'eau et récupération de la bentonite sodique **B-Na**.



Figure IV 4 : la bentonite sodique B-Na.

### IV.2.7. Adsorption des suspensions turbides de bentonite sodique

#### IV.2.7.1 Préparation de la solution de chitosane

Le chitosane choisi pour le reste de ce travail de coagulation floculation est le chitosane obtenu après le 36<sup>ème</sup> jour et à la température 25 °C (chitD36-T25). Il est préparé par dissolution de 100 mg de chitD36-T25 dans une solution diluée d'acide acétique (1ml d'acide acétique à 98% dans une fiole de 100 ml et complété d'acide acétique jusqu'à trait de jauge sous agitation).

#### IV.2.7.2. Optimisation des paramètres : masse de chitosane et pH

La coagulation floculation est un procédé qui permet d'éliminer les particules en suspension non décantables, il s'effectue en deux étapes, la coagulation qui s'accomplit à grande vitesse d'agitation (environ 200 rpm) et en quelques minutes (3 minutes), puis la floculation à faible vitesse d'agitation (environ 40 rpm) et en vingtaine de minutes [(Degremont ,1989) & (Roussy, 2005)]. Ces deux étapes permettent la déstabilisation de la suspension particulaire et la formation de floccs dont la taille détermine la vitesse de décantation.

Ces expériences d'optimisation sont faites sur les échantillons de bentonite sodique

B-Na ; et deux paramètres sont étudiés dans cette optimisation, à savoir : la dose du chitosane (allant de 0.5 à 6 mg/l), et le pH (allant de 6 à 9).

### IV.2.7.3. Optimisation de la masse de chitosane

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

Mètre des échantillons de bentonite sodique : 1 et 1,5 et 2 g dans des béchers contenant 500 ml d'eau, ces derniers sont mis sous agitation rapide à 200 rpm, suivi de l'ajout des quantités de chitosane (allant de 0.5 à 6 mg/l); l'agitation pendant 3min suffit à répartir le chitosane dans tout le volume d'essai après les 3 min la vitesse est réduite à 45 rpm pendant 20 min.

Arrêt de l'agitation et début de la décantation, prélèvement de 10 ml du surnageant et détermination de leur turbidités. La **figures IV5** montrent l'étape de traitement de l'échantillon de l'eau usée et les **figures IV6, IV7** montrent l'eau à analyser avant et après traitement.



**Figure IV 5 :**  
*Traitement de l'eau usée*

**figure IV 6 :***l'eau  
avant traitement*

**figure IV 7 :***l'eau  
après traitement*

### IV.2.7.4. Optimisation du pH

Les étapes sont les mêmes que celles pour l'optimisation de la masse de chitosane à part que ici la quantité de chitosane est fixée à 6 mg/l et le pH varie entre 6 et 9 ; les résultats sont présentés dans le **tableau V7**.

#### IV.2.7.5. Optimisation de la masse de bentonite

Mètre des échantillons de bentonite sodique : 1 et 1,5 et 2 g dans des béchers contenant 500 ml d'eau, les derniers sont mis sous agitation rapide à 200 rpm les résultats sont présentés dans le **tableau V8**.

#### IV.2.8. Etude des caractéristiques physico chimiques de l'eau avant et après traitement

Les différentes caractéristiques physico chimiques aux quelles on s'intéresse sont La conductivité, pH , Turbidité , DCO , DBO<sub>5</sub> , Nitrate ,Nitrite ,MES .

##### IV.2.8.1. Détermination de la conductivité

La détermination est faite au moyen d'un conductimètre.

##### IV.2.8.2. Détermination du pH

La détermination est faite au moyen d'un pH mètre.

##### IV.2.8.3. Détermination de la turbidité

La turbidité est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des particules de matières organiques ou minérales.

Prélèvement de 10 ml du surnageant et détermination de la turbidité au moyen d'un turbidimètre.

##### IV.2.8.4. Détermination de la DCO

La DCO est la concentration, exprimée en mg.l<sup>-1</sup> de dioxygène O<sub>2</sub>, équivalente à la quantité de dichromate Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> consommée par les matières dissoutes et en suspension, lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans les conditions définies par la norme.

On met dans les kits de la DCO 1,5ml d'eau +3,5ml du réactif acide + 1,5ml de la solution de digestion ; après 2 h aux DCO mètre, on li l'absorbance au Spectrophotomètre UV-VISIBLE à la longueur d'onde 600 nm

**IV.2.8.5. Détermination de la DBO<sub>5</sub>**

La DBO est un paramètre global qui exprime la quantité d'oxygène qu'une biomasse épuratrice va consommer pour décomposer les matières organiques contenues dans l'effluent. Pour la mesure de la DBO<sub>5</sub> on a utilisé les bouteilles de marque OxiTop.

On introduit 164 ml de l'eau dont le pH est compris entre 6 et 8 dans un flacon contenant un barreau magnétique, on introduit dans la nacelle 2 à 3 grains d'hydroxyde de potassium sur lesquels on ajoute 1 à 2 gouttes d'eau, l'échantillon est agité en continu à une température de 20 °C, on fait la lecture après 5 jours.

**IV.2.8.6. Détermination des nitrates et des nitrites****a) Les nitrates**

- ❖ Prélèvés à l'aide d'une pipette 2,5ml de l'eau analysé, introduire dans un bécher ;
- ❖ Evapores à sec ;
- ❖ Laisser refroidir et ajouter 1ml de réactif sulfofinique ;
- ❖ Attendre 10min, ajouter ensuite 7,5ml d'eau distillée et 7,5ml d'ammoniaque qui dévoile la couleur jaune ;
- ❖ Compléter à 25ml avec de l'eau distillé ;
- ❖ Effectué un essai à blanc avec de l'eau distillée ;
- ❖ Effectué la lecture sur le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda=440\text{nm}$ .

**b) les nitrites**

- ❖ Prélèvé à laide d'une pipette 10ml de l'eau analysée ;
- ❖ Ajouté 1 $\mu\text{l}$  du réactif de diazotation ;
- ❖ Effectué un essai à blanc avec de l'eau distillée ;
- ❖ Effectué la lecture sur le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda=537\text{nm}$ .

**IV.2.8.7. Détermination des MES**

- Dans un entonnoir de filtration, placer un papier filtre déjà pesé ; soit  $m_0$  la masse du papier filtre pesée en mg ;
- Filtrer ensuite un échantillon d'eau à analysé de volume  $V_{ech} = 10$  ml ;
- Retirer le papier filtre et le placer dans l'étuve à  $105^\circ\text{C}$  pendant 24 h, jusqu'à évaporation de l'eau ;
- Laisser refroidir l'échantillon, dans un dessiccateur sous vide, puis peser la masse  $m_1$  en mg.

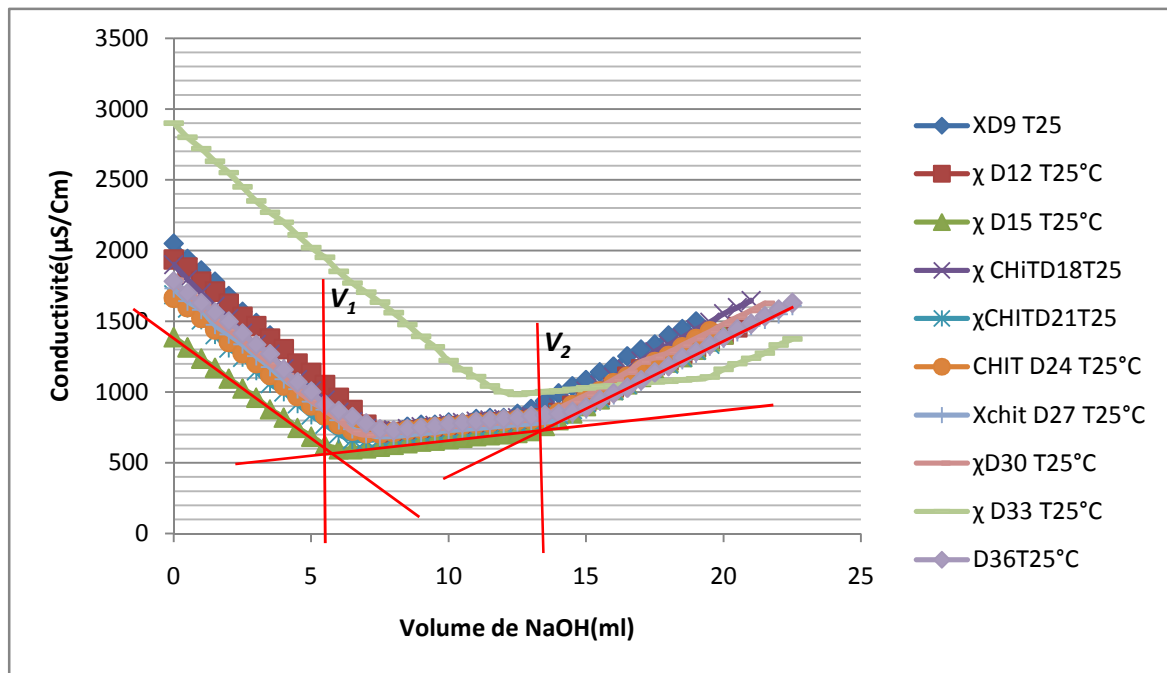
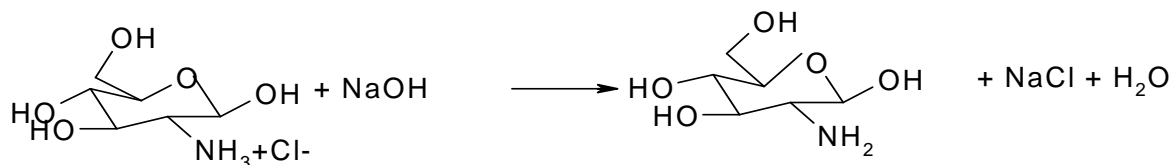
La concentration en MES, exprimée en mg/l est donnée comme suit :

$$\text{MES} = [(m_1 - m_0) / V_{ech}] \times 1000$$

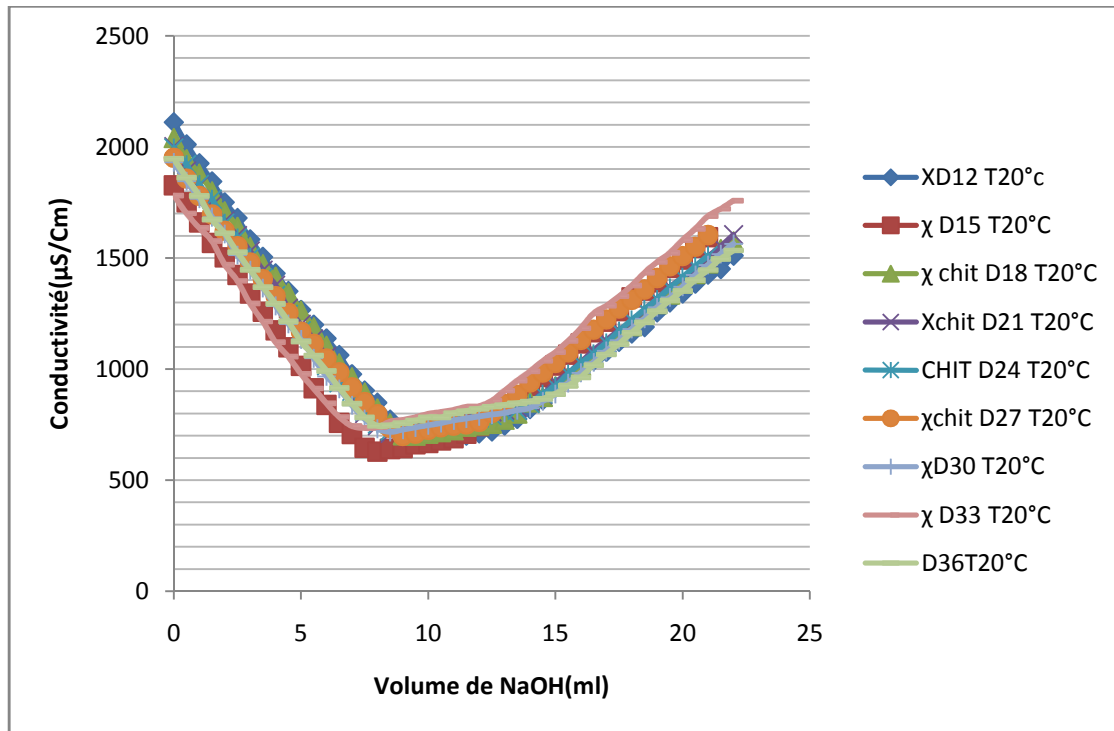
## V.1 Caractérisation des chitosanes obtenues

### V.1.1. caractérisation par dosage conductimétrique basique

Cette caractérisation a été faite au moyen d'un conductimètre, les mesures du changement des conductivités permettent de tracer les courbes présentées dans les figures V.1 et V.2. Ces courbes présentent deux points d'inflexion. La différence de volume de NaOH entre ces deux points (**Figure V.1**) correspond à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements aminés de chaque échantillon de la chitine désacétylée, (**De Alvarenga et al, 2010**) selon la réaction suivante :



**Figure (V.1): Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à T 25°C : (m<sub>(chitosane)</sub>=150mg, C<sub>(HCl)</sub>= 0,1N, C<sub>(NaOH)</sub>= 0,1N)**



**Figure(V.2): Dosage conductimétrique basique des échantillons de la chitine désacétylée à  $T 20^\circ\text{C}$  : ( $m_{\text{(chitosane)}}=150\text{mg}$ ,  $C_{\text{(HCl)}}= 0,1\text{N}$ ,  $C_{\text{(NaOH)}}= 0,1\text{N}$ ).**

Les graphes sont composés de 3 palliés ; le 1<sup>er</sup> indique l'élimination des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$  en excès par ajout de NaOH ; le 2<sup>ème</sup> l'élimination des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$  inclus dans le monomère, le 3<sup>ème</sup> c'est la conductivité des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ .

La solubilité du polymère dans l'acide acétique dilué (1% en poids) est la méthode la plus simple de vérification, de la transformation de celui-ci en chitosane dont le DDA  $\geq$  à 50 %

(Pillai 2009).

### V.1 .2 . viscosité et poids moléculaire

Le poids moléculaire de chaque échantillon de la chitine désacétylée a été calculé à partir de sa viscosité intrinsèque notée  $[\eta]$  en appliquant l'équation de Marke-Houwink (éq V.1) où K et a sont des constantes et M le poids moléculaire (daltons) (Kasaai, 2007).

$$[\eta] = kM^a \quad (\text{éq V.1})$$

En se référant à Rao (1993) qui a utilisé le même solvant à 30°C nous avons adopté la valeur 0,72 pour a et  $4,74.10^{-5}$  dl.g<sup>-1</sup> pour k.

L'évolution des viscosités réduites ( $\eta_{red}$  (dl/g)) et des viscosités inhérente ( $\eta_{inh}$  (dl/g)) en fonction des concentrations en chitine désacétylée sont représentées sur des mêmes graphiques (Figures V.3 et V.4).

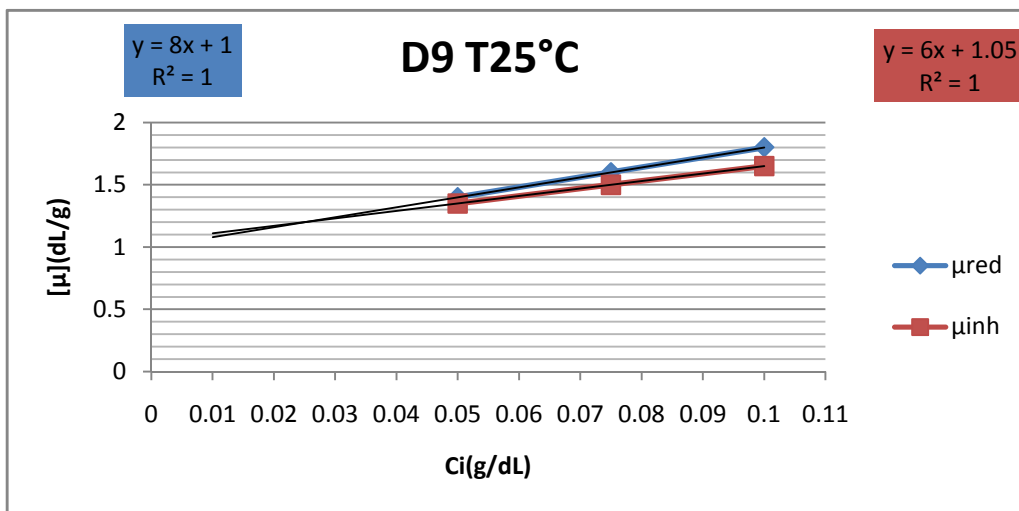
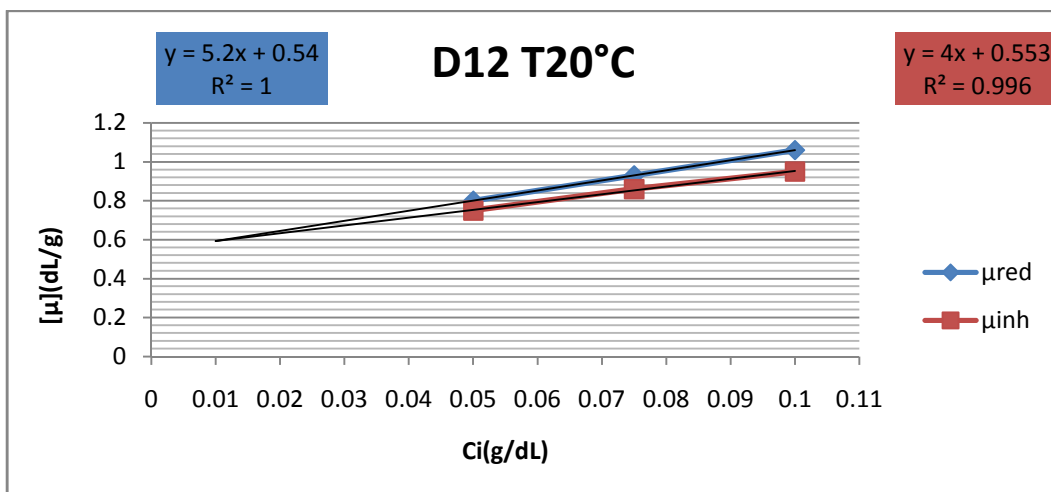


Figure (V.3): Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 25°C



Figure(V.4) : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 20°C

**Tableau (V.1) : Viscosité intrinsèque, poids moléculaire, DDA et la solubilité des échantillons de la chitine désacétylée à T 25°C et T 20°C.**

Échantillon	Solubilité Dans CH <sub>3</sub> COOH à 1%	Viscosité intrinsèque [ $\eta$ ] (dL/g)	Poids moléculaire PM (kDa)	DDA(%)
chit D3-T25°C	Insoluble	//	//	//
chit D6-T25°C	Insoluble	//	//	//
chit D9-T25°C	Soluble	1	1024,87	60,39
chit D12-T25°C	Soluble	1,4	1636,01	71,49
chit D15-T25°C	Soluble	0,8	751,56	82,02
chit D18-T25°C	Soluble	0,6	503,85	77,31
chit D21-T25°C	Soluble	0,76	699,84	86,64
chit D24-T25°C	Soluble	1,4	1636,01	82,03
chit D27-T25°C	Soluble	0,9	885,25	81,94
chit D30-T25°C	Soluble	0,46	348,26	75,39
chit D33-T25°C	Soluble	1	1024,87	87,55
chit D36-T25°C	Soluble	0,98	996,49	88,45
chit D3-T20°C	Insoluble	//	//	//
chit D6-T20°C	Insoluble	//	//	//
chit D9-T20°C	Insoluble	//	//	//
chit D12-T20°C	Soluble	0,56	457,78	53,02
chit D15-T20°C	Soluble	0,54	435,2	53,28
chit D18-T20°C	Soluble	1,02	1053,47	57,26
chit D21-T20°C	Soluble	1,7	2142,85	66,52
chit D24-T20°C	Soluble	0,86	831,04	67,53
chit D27-T20°C	Soluble	0,9	885,25	58,61
chit D30-T20°C	Soluble	1,06	1111,33	77,31
chit D33-T20°C	Soluble	1,04	1082,3	68,53
chit D36-T20°C	Soluble	0,9	885,25	84,81

Nous constatons d'après ces graphiques (Figure V.3 et V.4), que les deux droites obtenues engendrent des ordonnées à l'origine très proches (exactitude de l'expérimentation), dont la moyenne donne directement la valeur des viscosités intrinsèques de nos échantillons. En remplaçant les valeurs des viscosités intrinsèques dans l'équation (1) nous obtenons le poids moléculaire de chaque échantillon. Les valeurs de ces derniers sont illustrées dans le tableau (V.1).

La viscosité du chitosane dépend de sa concentration, de la température, du pH et de son degré désacétylation. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le polymère chitosane possède une chaîne assez longue et plus sa viscosité est importante.

Les conditions opératoires (températures 20 et 25° C) influent sur la valeur du poids moléculaire (la longueur de la chaîne) ; dans notre travail, on a trouvé un poids moléculaire relativement élevé car on a opéré à des températures assez clémentes (qui gardent la chaîne de polymère intacte) et qui respectent l'environnement. Par contre en littérature on trouve des chitosanes avec des poids moléculaires compris entre 100 et 500 KDa, car ils sont obtenus à des hautes températures (150°C) (Crini et al. 2009).

Nos résultats ont montré l'efficacité du chitosane autant que bio flocculent dont le poids moléculaire est acceptable dans le traitement des eaux.

## **V.2. Adsorption des suspensions turbides de bentonite sodique**

### **V.2.1. Les résultats des caractéristiques physico chimiques de l'eau à analysé avant traitement**

Dans notre travail, nous avons analysé et traité un échantillon d'eau usée (avant traitement biologique) de l'office national d'assainissement (l'ONA), On lui a fait une série d'analyses qui sont résumées dans le tableau ci-dessous

**Tableau (V.2) : Les résultats des caractéristiques physico-chimiques des eaux usées avant traitement**

La conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1045
pH	6,91
Nitrate (mg/l)	2,1
Nitrite (mg/l)	49
DCO (mg/l)	666,67
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	319
La turbidité (NTU)	246
MES (mg/l)	278

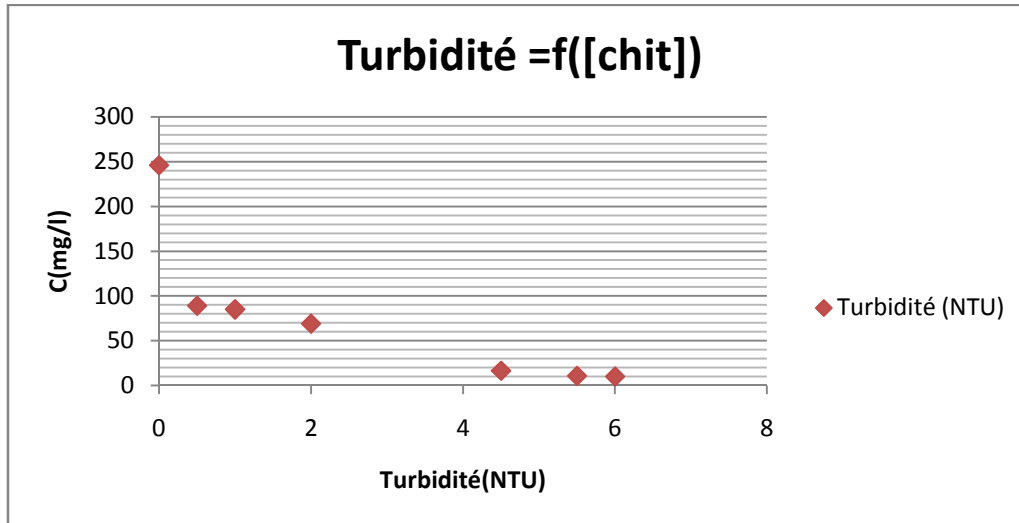
## V.2.2. Optimisation des paramètres : masse de chitosane et pH et de la masse du bentonite

### V.2.2.1 Optimisation de la masse de chitosane

Les résultats des manipulations sont regroupés dans les tableaux ci-dessous

**Tableau (V.3) : Variation des valeurs de la turbidité en fonction des quantités de chitosane (chit D36-T25) ajoutées**

Doses de chit (mg/l)	0,5	1	2	4,5	5,5	<b>6</b>
Turbidité (NTU)	89	85	69	16,47	10,68	<b>10,08</b>



Figure(V.5) : variation de la turbidité en fonction de la dose de chitosane ajoutée

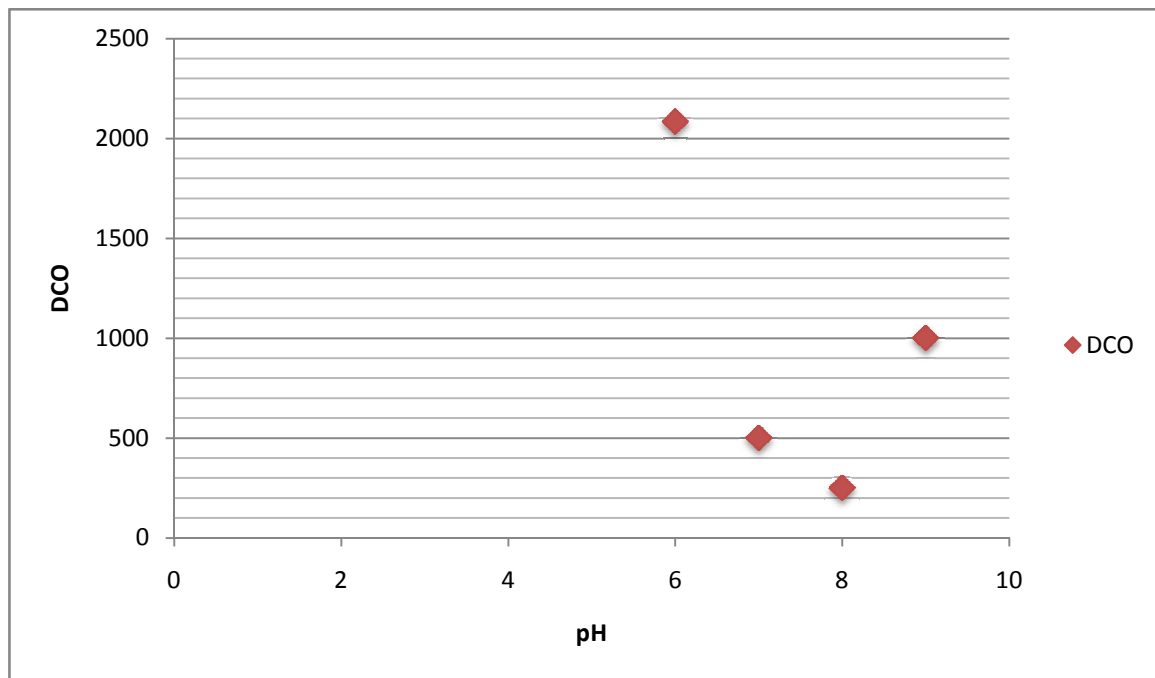
Nous remarquons que la turbidité diffère selon la quantité de chitosane ajoutée. Ainsi, pour des doses faibles (0,5 ; 1 ; 2 mg) la masse de chitosane n'est pas suffisante pour éliminer la turbidité et pour les doses allant de (4,5 ; 5,5 ; 6) on a constaté une bonne réduction de la turbidité.

On déduit que la dose optimale en chitosane est de 6 mg, à cette dose on peut considérer que toutes les charges de surface de la bentonite sont neutralisées par les charges de surface du chitosane. Ainsi, cette dose a été adoptée dans l'étude de l'effet du pH.

### V.2.2.2 Optimisation du pH

Tableau (V.4): Variation des valeurs de la turbidité en fonction du pH

pH	6	7	8	9
Turbidité(NTU)	12,37	11,59	<b>10,43</b>	40,96
DCO (mg/l)	2083.33	500	<b>250</b>	1000



**Figure (V. 6): variation de la DCO en fonction du pH**

Les résultats de l'effet du pH sur les suspensions de bentonite sont portés sur le graphique de la **Figure (V. 6)**. Nous remarquons qu'à pH acide (pH= 6) et basique (pH = 9) 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 floculation du bioadsorbant des suspensions turbides est un pH légèrement basique 8.

### V.2.2.3.Optimisation de la masse de la bentonite

**Tableau (V.5): Variation des valeurs de la DCO en fonction de la masse de la bentonite**

<b>Masse de bentonite(g)</b>	1	1,5	<b>2</b>
<b>DCO</b>	416,66	250	<b>83</b>

On remarque que la valeur de la DCO dans l'échantillon prélevé est de 666,67 mg d'O<sub>2</sub>/L et l'addition progressive des doses de bentonite a entraîné une diminution de cette valeur jusqu'à 83 mg d'O<sub>2</sub>/L correspondant à une masse de 2 g de bentonite. Cela est dû à l'introduction des

particules du bentonite qui piègent les matières organiques et diminuent la demande en oxygène.

### V.3. Etude des caractéristiques physico chimiques de l'eau après traitement

Le traitement est fait par le procédé d'adsorption des suspensions turbides sur la bentonite suivi d'une floculation par le biofloculant chitosane pour accélérer la décantation. Dans des conditions de pH = 8 et la masse de chitosane = 6 mg/l en variant la masse de la bentonite. Les valeurs des caractéristiques physico chimique après traitement sont présentées dans le tableau (V.5) ci-dessous

**Tableau (V.5): Les valeurs des caractéristiques après traitement**

Masse de bentonite (g)	Turbidité (NTU)	pH	DCO (mg/l)	Conductivité ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	MES (mg/l)	Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) (mg/l)	Nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) (mg/l)	DBO5 (mg/l)
1	11,07	7,07	416,66	346,5	80	1,58	35	38
1,5	9,36	7,13	250	216,5	10	1,4	29	28
<b>2</b>	<b>9,27</b>	<b>7,30</b>	<b>83,33</b>	<b>196,5</b>	<b>0</b>	<b>1,05</b>	<b>7</b>	<b>13</b>

### V. 4. Comparaison entre les valeurs des caractéristiques physico chimiques avant et après traitement

Les valeurs du tableau illustrées dans l'histogramme ci-dessous représentent les résultats obtenus avant et après traitement avec 2g de bentonite sodique et 6 ml de chitosane à un pH 8.

**Tableau (V.6) : les valeurs des caractéristiques physico chimiques avant et après traitement**

caractéristiques	Avant traitement	Après traitement (2g de B-Na, pH 8, chit 6 ml)
La conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	<b>1045</b>	<b>196.5</b>
pH	<b>6,91</b>	<b>7.30</b>
Nitrate (mg/l)	<b>2,1</b>	<b>1.05</b>
Nitrite (mg/l)	<b>49</b>	<b>7</b>
DCO (mg/l)	<b>666,67</b>	<b>83.33</b>
DBO5 (mg/l)	<b>319</b>	<b>13</b>
La turbidité (NTU)	<b>246</b>	<b>9.27</b>
MES (mg/l)	<b>278</b>	<b>0</b>

### V.5. Comparaison entre les valeurs des caractéristiques physico chimiques obtenues à notre niveau et ceux obtenue au niveau de la station

Le tableau et l'histogramme ci-dessous représentent la comparaison entre les valeurs des caractéristiques physico-chimiques de l'ONA et ceux obtenus au laboratoire de chimie de l'environnement.

**Tableau (V.7): Les résultats obtenu après traitement au laboratoire et celle de l'ONA**

Caractéristique	Résultats après traitement au laboratoire de chimie	Résultats après traitement à l'ONA
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	<b>196.5</b>	<b>882</b>
pH	7.30	7,8
Turbidité (NTU)	9.27	10
DCO (mg/l)	83.33	80
DBO5 (mg/l)	<b>13</b>	<b>26,5</b>
Nitrate (mg/l)	<b>1.05</b>	<b>5,96</b>
Nitrite ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	7	6,3
MES (mg/l)	<b>0</b>	<b>6</b>

La comparaison entre les valeurs des caractéristiques physico chimiques (conductivité ; pH ; DCO ; DBO<sub>5</sub> ; MES ; nitrate ; nitrite ; turbidité) obtenus au laboratoire et celle de la station de l'ONA indiquent que l'utilisation du bioadsorbant (bentonite) et du biofloculent (chitosane) donnent des meilleurs résultats, cela est expliqué par la présence des particules anioniques de la bentonite qui sont attirées électrostatiquement par les groupements aminés protonés du chitosane. Cette réaction permet de neutraliser les charges anioniques qui peuvent se lier ensemble et décanter rapidement.

## Conclusion

---

L'objectif principal de notre travail, est la préparation d'un bio adsorbant « bentonite » Et d'un bio flocculant « chitosane » et ceci en vue de les utiliser respectivement pour l'adsorption des suspensions turbides des eaux usées urbaines et pour accélérer la décantation de l'ensemble.

Dans un premier temps, nous avons formé nos produits ; la bentonite par traitement de l'argile brute de Draa El Mizan et le chitosane par désacétylation alcaline de la chitine commercial en milieu fortement alcalin. Les produits formés sont caractérisés, d'une part ,le chitosane par dosage conductimétrique basique et par détermination du poids moléculaire et d'autre part l'argile par analyse aux rayons x(voir annexes).

Dans un deuxième temps, nous avons traité l'échantillon d'eau usée urbain par le procédé d'adsorption sur la bentonite de Draa El Mizan et ensuite ajouté le chitosane pour accélérer la décantation .Ceci après optimisation des paramètres pH et masse de chitosane nécessaire pour une bonne floculation.

Enfin, nous avons comparé entre les résultats des caractéristiques physico chimiques obtenus à notre niveau et ceux obtenus au niveau de la station de l'ONA et nous avons conclu que le traitement avec 2g de bentonite et 6 mg/l de chitosane à pH 8 donnent de meilleurs résultats par apport à ceux obtenus après traitement à la station.

## Références Bibliographiques

---

- Cazenave, A. and Nerem, S. 2002. Redistributing earth's. *Science*, 297, 783-784
- Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre 2008.
- Chalal H, Pollution par les effluents liquides et les déchets. Plan d'action national pour l'environnement. Rapport phase I (Bilan et analyse), juillet, (1997).
- Lapalme, Robert, 2006. *Protéger et restaurer les lacs*. Bertrand Dumont Éditeur, Boucherville, 192 p
- Loehr R.C., Pollution Control for Agriculture. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53- 51-59, 1999.
- Jung R., Steinle D., Anliker R., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30- 635-660, 1992.
- Benguella, B.; Yacouta-Nour, A.; 2009. Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous Solutions by natural and acid-activated bentonite. *Desalination* 235, 276-292
- Mathur, N.; K., Narang, C.K. (1990). Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *J. Chem. Educ.* 67, 938-942.
- Bechac, J. P., P. Boutin, B. Mercier et P. Nuer. 1984. *Traitement des Eaux Usées*. Paris, Eyrolles, 281 p.
- Guy, A., P. Roland et G. Claude. 1978. *Précis de minéralogie*. Paris, Masson, 335 p.
- Bouras Omar, 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'université de Limoges.
- S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau, 1982. *Minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature*; Editions Masson; Paris.
- Guy, A., P. Roland et G. Claude. 1978. *Précis de minéralogie*. Paris, Masson, 335 p.

## Références Bibliographiques

---

- EI-Batouti, M., O. IVI. Sadek et F. F. Assaad. 2003. «Kinetics and Thermodynamics Studies of Copper Exchange on Na-montmorillonite Clay Mineral». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, p. 223-227
- Déribéré, M, et A. Esme. 1951. *La bentonite*, Paris, Dunod, 224 p.
- Sandra García-García, Mats Jonsson, Susanna Wold, 2006. Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 694–705
- Klug, H. P. et L. E. Alexander. 1967. «X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials». New York, J. Wiley, 716 p.
- Roussy.J,Vooren.M.V.Dempsey.B.A,Guibal.E. « Influence of chitosane characteristics on the couagulation and the flocculation bentonite suspensions »*Water Research* 39 (2005) 3247-3258
- Derder M,Colilla M,Ruiz-Hitzky E.*chem Mat* 15 (2003)3774
- 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* (19-54). Presses universitaires de Franche-comté
- Benguella, B., Yacouta-Nour, A., 2009. Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite. *Desalination* 235, 276–292.
- Mathur, N.K., Narang, C.K. (1990). Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *J. Chem. Educ.* 67, 938-942.
- Fatiha Chellat Biocompatibilité et influence de la stérilisation sur le complexe – Xantane.Thèse de Maitrise Es Sciences appliquées (M-SC-A) Polytechnique de montréal, Novembre 1999.
- Johnson, E.L. and Peniston, Q.P. Utilization of shellfish waste for chitin and chitosan production. In *Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products*; Martin, R.E., Flick, G.J., Hebard, C.E., Ward, D.R., Eds.; AVI Publishing:Westport, CT. 1982; Chapter 19.
- Jalal Zohuriaan-Mehr M, *Advances in Chitin and Chitosan Modification through Graf Copolymerization*, *Iranian Polymer Journal* 14 (3) (2005) 235-265.

## Références Bibliographiques

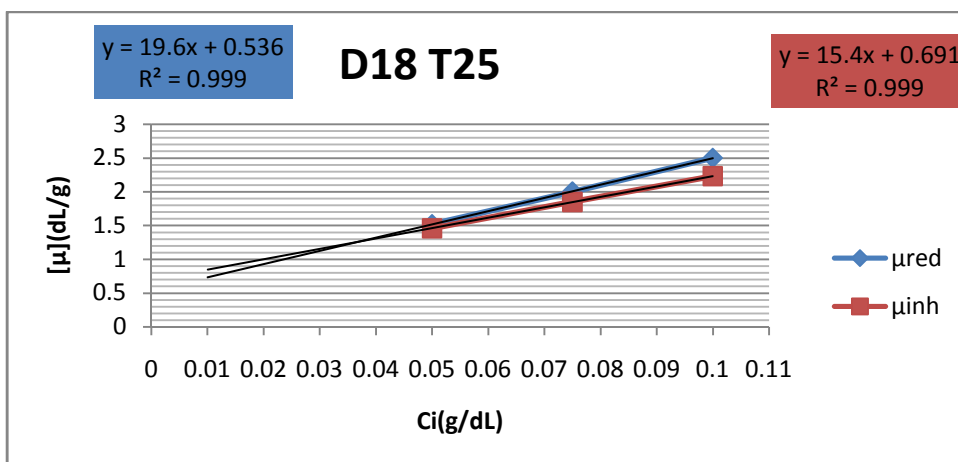
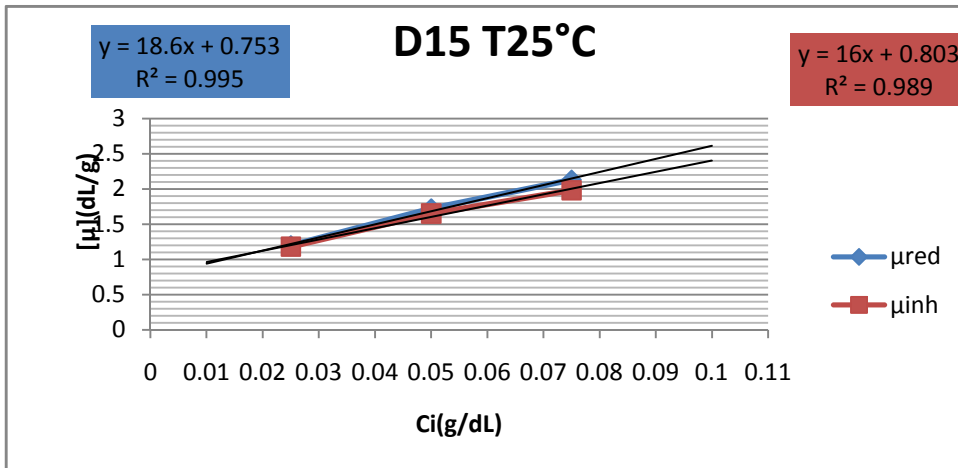
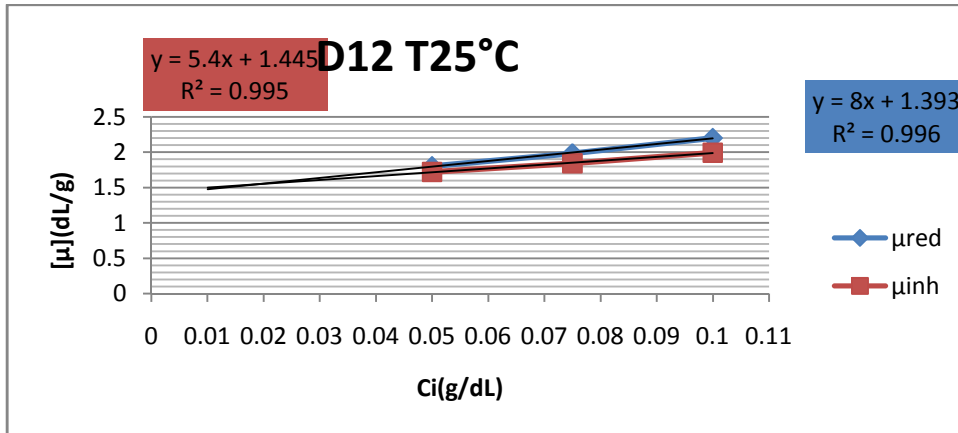
---

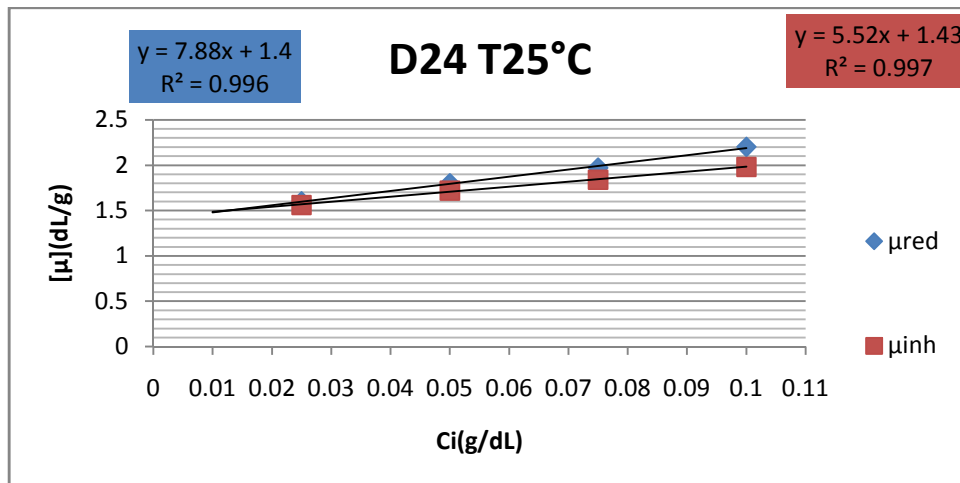
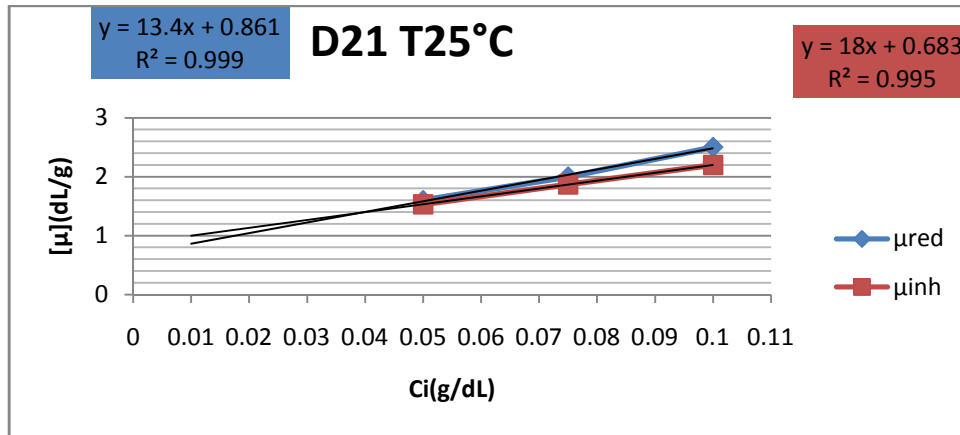
- Nugraha E, Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, Université de Reims, juin (2006).
- Brugnerotto, J., J. Lizardi, F.M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbières and M. Rinaudo. 2001. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polym.*, 42, 3569-3580.
- Kasaai, M. R., J. Arul, S. L. Chin et G. Charlet. 1999. The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 120, 201-205.
- Heux, L., Brugnerotto, J., Desbrières, J., Versali, M.F. & Rinaudo, M. 2000. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromol.*, 1, 746-751
- Maghami, G. G., and G. A. F. Roberts. 1988. Evaluation of the viscometric constants for chitosan. *Die Makromolekulare Chemie*, 189 (1), 195-200.
- Chen, R.H., J. R. Chang, and J. S. Shyr. 1997. Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. *Carbohydr. Res.*, 299, 287-294
- Yang, B.Y. & Montgomery, R. 2000. Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydr. Res.*, 323, 156-162
- Shahidi, F. and Abuzaytoun, R. 2005. Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects. *Adv. Food Nutr. Res.*, 49, 93-135.
- Zemmouri H, Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux usées. Thèse de Magister, Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des procédés, Ecole national polytechnique, Alger (2008).
- 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 (19-54). Presses universitaires de Franche-comté
- G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, PUFC Press, Besançon, France, (2007).

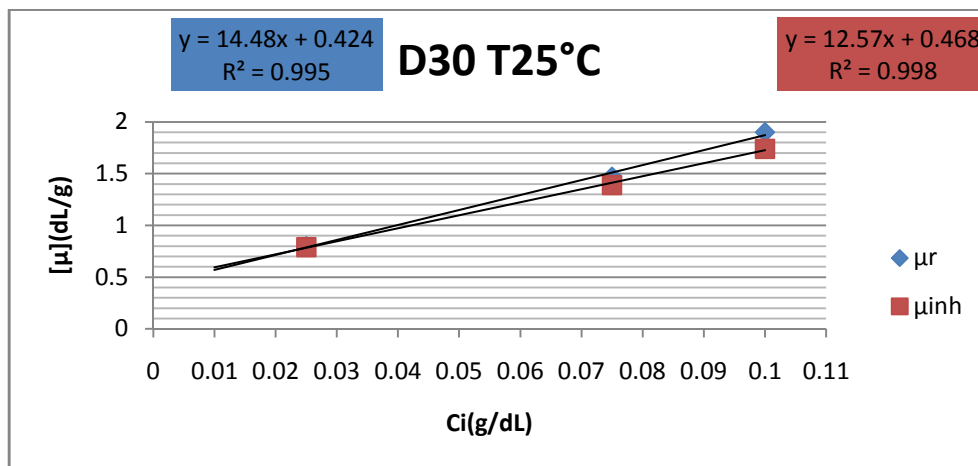
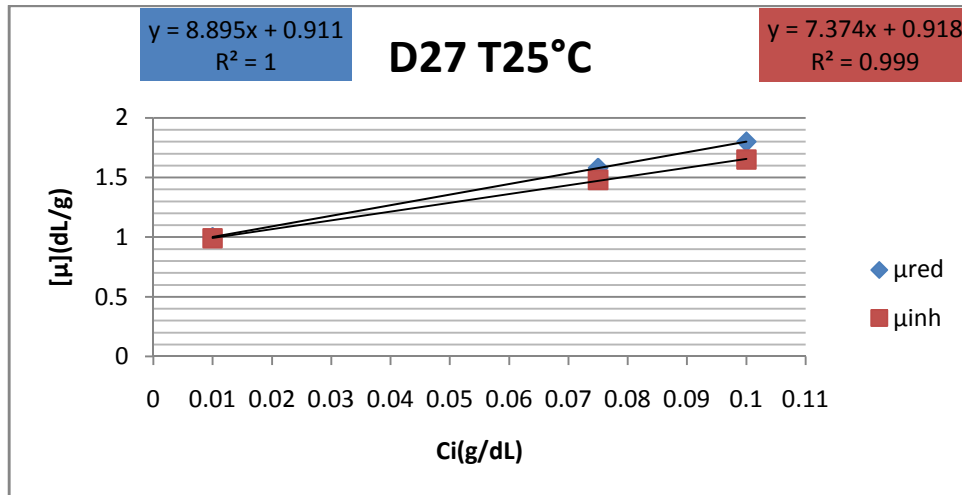
## Références Bibliographiques

---

- Muzzarelli, R.A.A., 1985. Chitin in: The polysaccharides. Aspinall GO, ed, London: Academic Press 3, 417.
- 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  $^{15}\text{N}$  NMR». *Macromolecules*, vol. 32, 518-520.
- Kasaai, M.R., 2007. «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, 477-488.
- Degremont, 1989. *Mémento technique de l'eau* (éd. 9). Paris, France: Lavoisier.
- De Alvarenga, E.S., Oliveira, C.P., Bellato, C.R., 2010. «An approach to understanding the deacetylation degree of chitosane». *Carbohydrate Polymers* 80, 1155-1160.







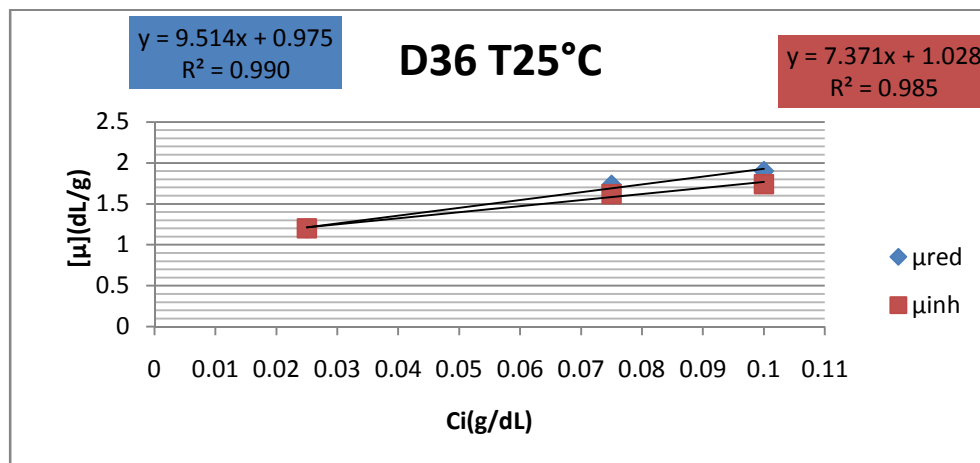
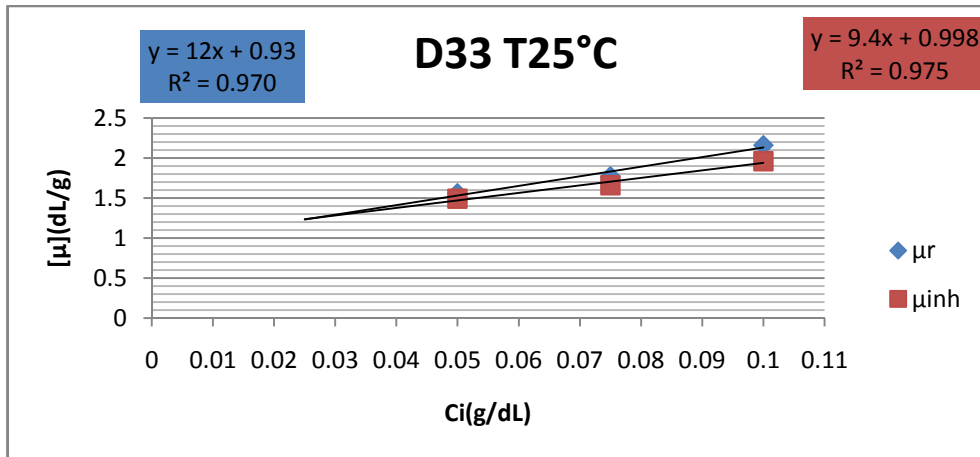
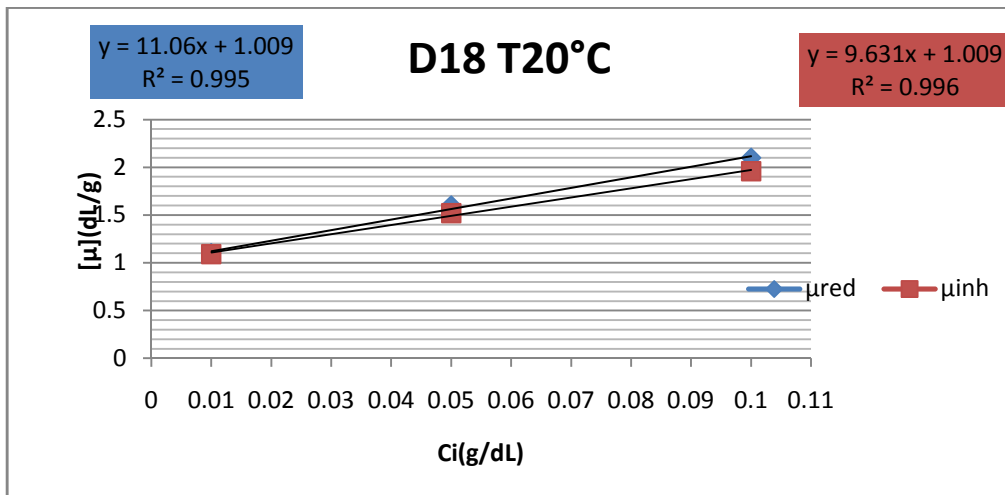
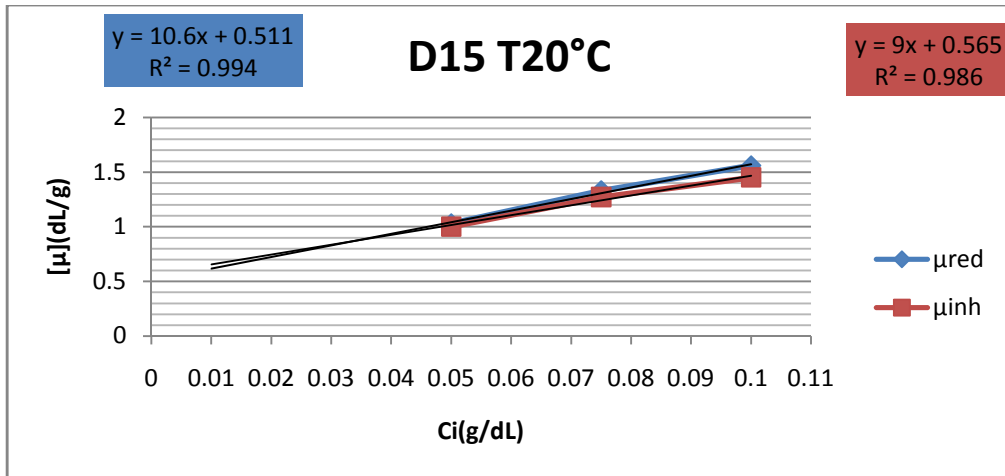
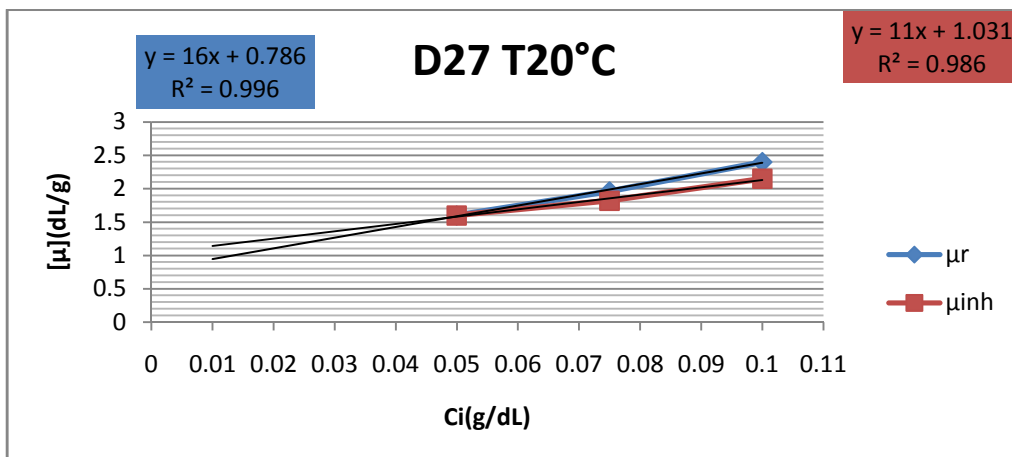
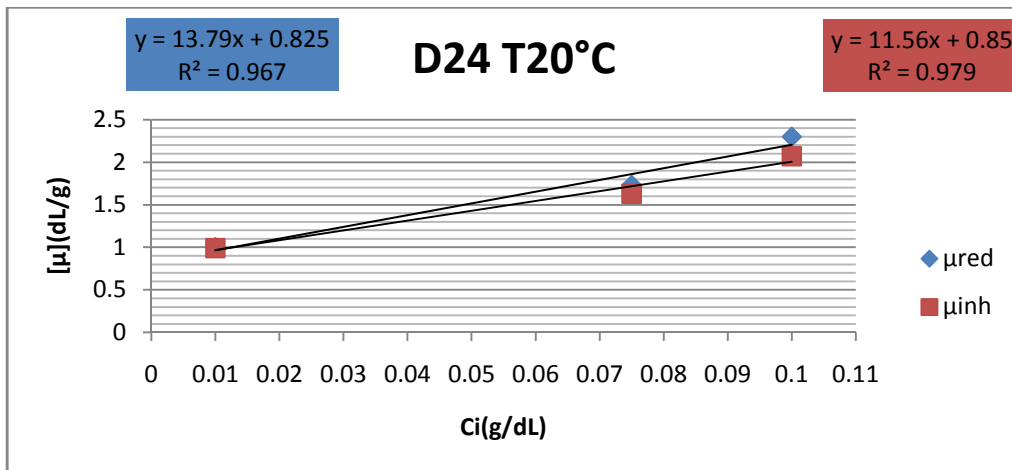
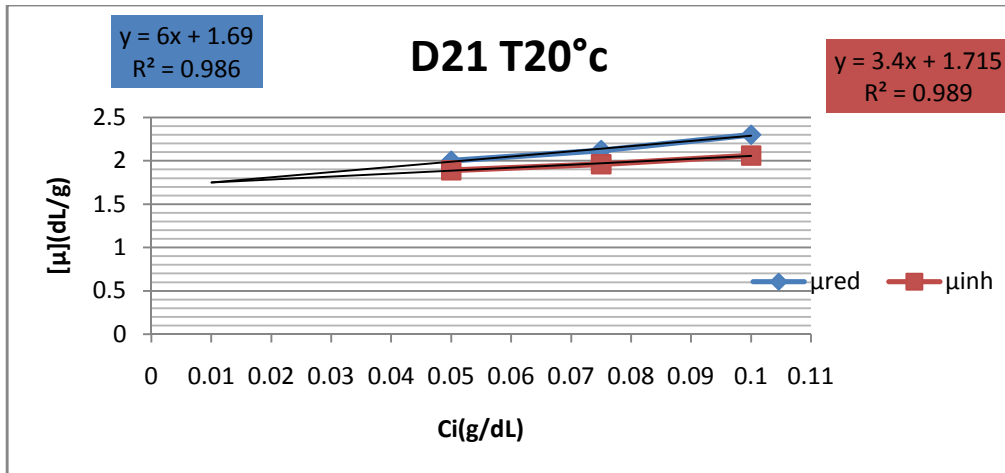


Figure : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 25°C





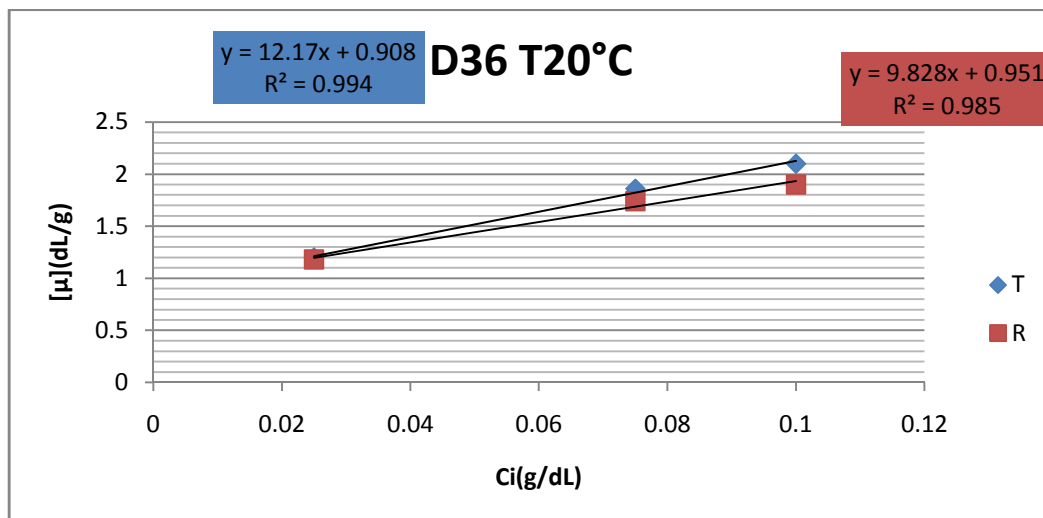
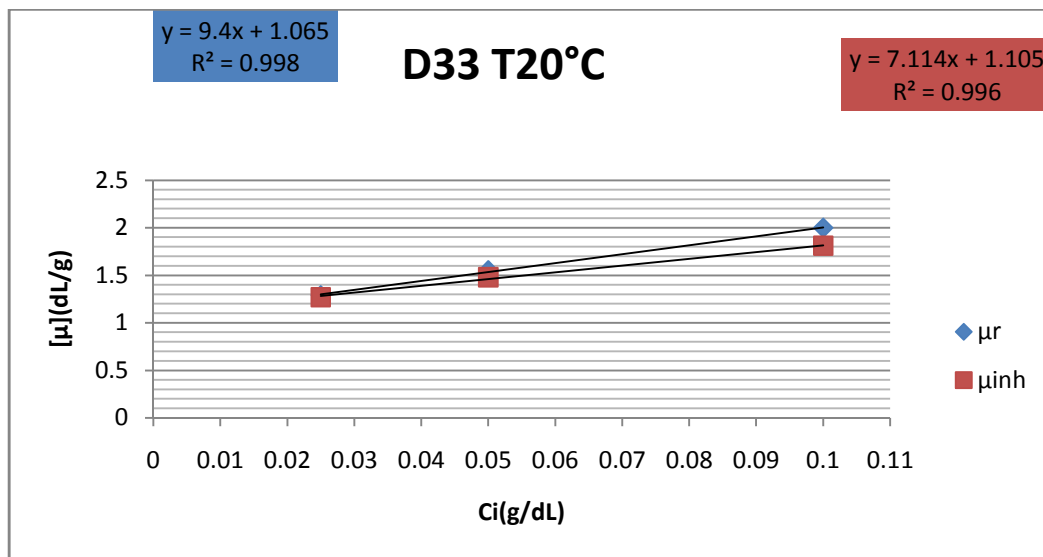
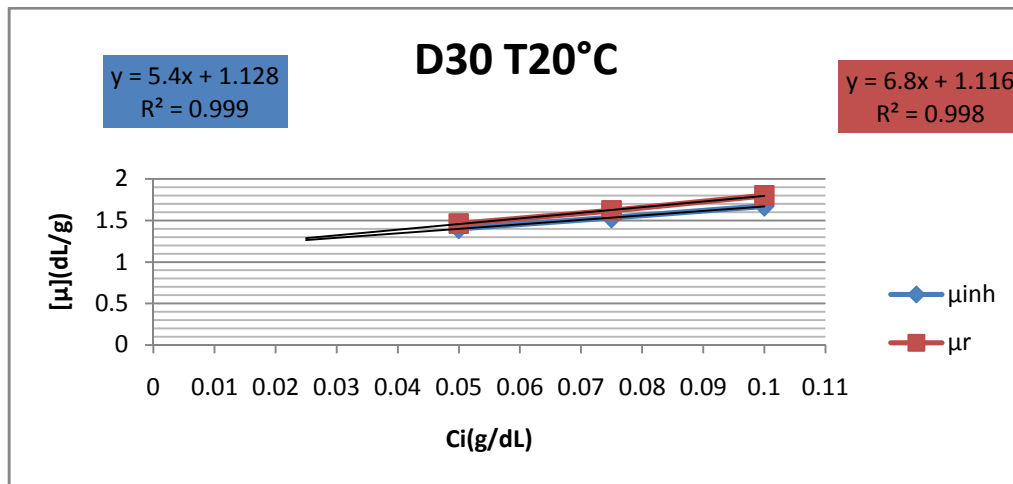


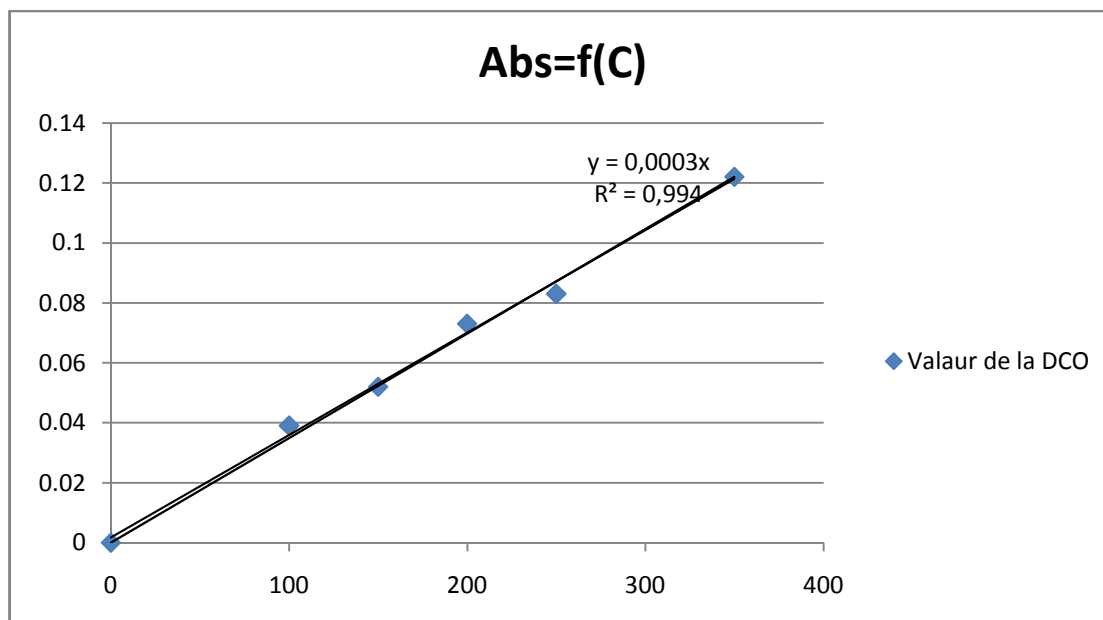
Figure : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la teneur en chitine désacétylée à 20°C

**Le courbe détalonnage de la DCO  $abs=f(C)$** 

➤ Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivants :

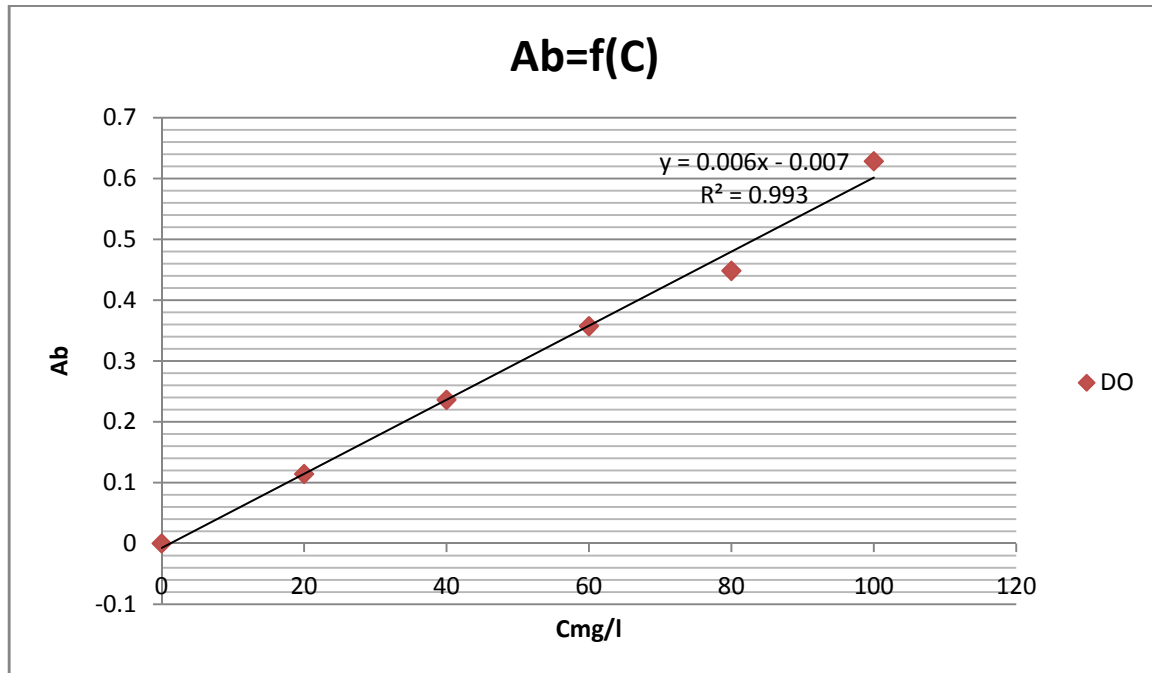
N° de tube	0	1	2	3	4	5	6
C (mg/l)	0	100	150	200	250	300	350
ab	0	0.039	0.052	0.073	0.083	0.09	0.122

➤ En trace le graphe de la DCO en fonction des concentrations



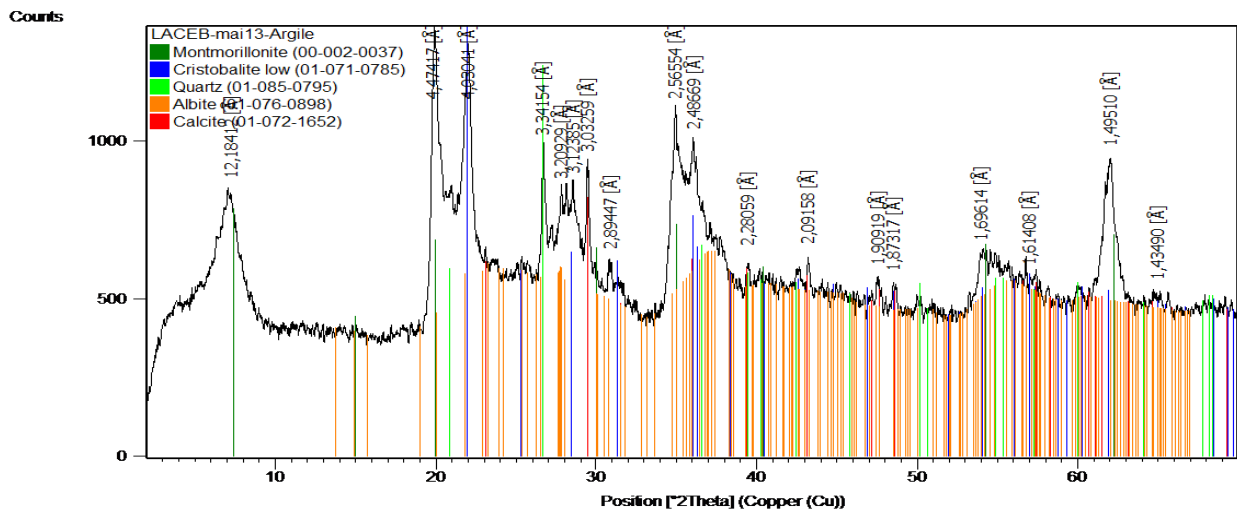
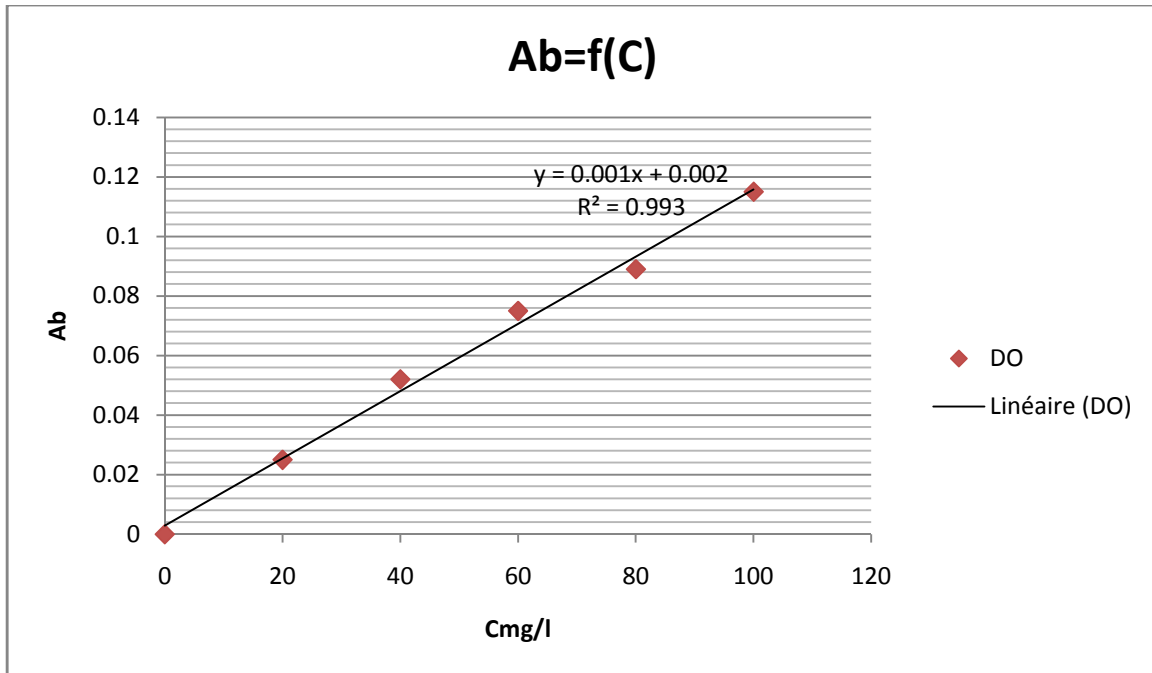
### La courbe d'étalonnage de nitrate

C (mg/l)	0	20	40	60	80	100
Absorbance (Ab)	0	0,114	0,236	0,357	0,448	0,115



### La courbe d'étalonnage de nitrite

C (mg/l)	0	20	40	60	80	100
Absorbance (Ab)	0	0,025	0,052	0,075	0,079	0,115



**Diagramme de diffraction des rayons x de l'argile brute .**

## Résumé

Les eaux usées urbaines ont une turbidité assez élevée. Pour sa réduction, la méthode d'adsorption sur l'argile modifiée de Draa El Misan est efficace. La séparation de ces microparticules absorbantes de la phase liquide est compliquée due à la lenteur de leur décantation. Pour accélérer cette décantation, un bioflocculent « chitosane » produit par désacétylation de la chitine commerciale, a été ajouté à l'eau. Le chitosane a été synthétisé à des températures assez clémentes (20 et 25°C) et à une concentration de 40% de NaOH (milieu alcalin). Afin de synthétiser un chitosane avec un bon degré de désacétylation et un bon poids moléculaire pour réussir l'étape de la floculation. Le chitosane, ajouté avec une concentration de 6mg/l à une eau légèrement basique (pH 8) qui contient 2 g de bentonite sodique, garanti une très bonne réduction de la turbidité. Ainsi, les résultats obtenus avec ce mode de traitement sont meilleurs que ceux de l'ONA.

Mots clefs: chitosane , turbidité , décantation , adsorption, bioadsorbant , bioflocculent , bentonite

## Abstract

Urban wastewaters have quite raise turbidity. For her reduction, the adsorption method at Draa El Misan modified clay is effective. The separation of these adsorptive microparticles of the liquid phase is complicated due to their slow settling. For accelerate this settling, the «chitosan » bioflocculent product by commercial chitin desacetylation, was added to water. The chitosan was synthesized at quite merciful temperatures (20 and 25 °C) and at a concentration of 40% NaOH (alkaline medium). In order to synthesized a chitosan with a good degree of desacetylation and a good molecular weight to succeed flocculation stage. The chitosan, added with a concentration of 6 mg/l to lightly basic water (pH 8) that contain 2 g of sodic bentonite, guarantee a very good turbidity reduction. Thus, results achieved with this mode of treatment are better than those of the ANO.

Keywords: chitosan , turbidity , settling, adsorption, bioadsorbant , bioflocculent , bentonite .